

К 90-ЛЕТИЮ ХИМИЧЕСКОГО  
ФАКУЛЬТЕТА МГУ

УДК 541.128

МОЛЕКУЛЯРНО-СИТОВОЙ КАТАЛИЗ:  
ПИОНЕРСКИЕ РАБОТЫ ХИМИКОВ МГУ

© 2019 г. И. Ф. Московская<sup>а</sup>, Б. В. Романовский<sup>а,\*</sup>

<sup>а</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

\* e-mail [bvromanovsky@mail.ru](mailto:bvromanovsky@mail.ru)

Поступила в редакцию 15.03.2019 г.

После доработки 15.03.2019 г.

Принята к публикации 09.04.2019 г.

Дан краткий обзор наиболее важных результатов, полученных в теоретических и экспериментальных работах лаборатории кинетики и катализа Химфака МГУ в самый начальный период развития молекулярно-ситового катализа, когда была разработана технология синтеза кристаллических алюмосиликатов — цеолитов, и затем успешно осуществлено получение цеолитных и цеолитсодержащих катализаторов в промышленных масштабах. Эти результаты легли в основу дальнейшего развития молекулярно-ситового катализа как научной основы получения отечественных цеолитов и катализаторов многотоннажных процессов нефтепереработки и нефтехимического синтеза.

*Ключевые слова:* молекулярные сита, закрепленные металлокомплексы, фталоцианины, катализ

DOI: 10.1134/S0044453719100194

К концу второго десятилетия XX века в США, а также в промышленно-развитых странах Европы возник острый дефицит высокооктанового бензина. Решением этой жизненно важной проблемы стала разработка в середине 1930-х годов аморфных алюмосиликатных катализаторов, которые в течение более 20 лет стали основными катализаторами мегатоннажных процессов переработки нефти в моторные топлива. В 1950-х годах в технологии нефтепереработки произошла подлинная революция, связанная с успешным осуществлением промышленного синтеза кристаллических алюмосиликатов — цеолитов. Эти новые каталитические материалы позволили не только существенно увеличить объемы производства моторных топлив, но и заметно повысить октановое число бензинов.

Первый лабораторный синтез кристаллического алюмосиликата — цеолита типа А — был осуществлен в 1948 г. Этот цеолит не имел природных аналогов, однако, именно он стал “родоначальником” почти 200 различных типов синтетических цеолитов, часть из которых по своей структуре воспроизводит природные минералы. Например, синтетические цеолиты X и Y, наиболее широко применяемые в разнообразных отраслях промышленности, и прежде всего, в нефтепереработке и нефтехимии, принадлежат к структурному типу природного фожазита.

Хотя еще в 1756 г. А. Кронштедтом была открыта целая группа природных минералов — цеолитов, практический интерес к ним возник лишь в середине прошлого века, когда было освоено их

получение в промышленных масштабах и началось их широкое применение в сорбционной технике и, главным образом, в каталитических процессах нефтепереработки и нефтехимии. Между тем в статье, опубликованной в 1955 г. [1] ее авторами впервые в мировой литературе было указано на совпадение максимума активности и максимума кислотности для катализатора, содержащего 30% оксида алюминия и 70% оксида кремния. Принципиальная важность этого экспериментального факта состояла в том, что именно такой химический состав соответствовал составу известного природного минерала монтмориллонита [2]. При этом следует отметить, что еще В.И. Вернадский относил минералы такого типа, в составе которых есть кремний и алюминий, к твердым кислотам, а А.В. Фрост, заведовавший лабораторией кинетики и катализа в 1942–1952 гг. развивал оригинальную теорию происхождения нефтей, основанную на представлениях об участии природных минералов в их образовании. Тем самым намечалась вполне очевидная “генетическая цепочка” между природными цеолитами, аморфными алюмосиликатными катализаторами и синтетическими цеолитами. Неудивительно поэтому, что в нашей стране научный коллектив этой лаборатории был первым, кто сразу же после осуществления успешного синтеза цеолитных молекулярных сит активно включился в исследование физико-химических и, прежде всего, их каталитических свойств.

В связи с изложенным выше мы ставили своей целью дать краткий обзор наиболее важных результатов тех экспериментальных работ, которые

в период 1960–1980 гг. были выполнены сотрудниками этой лаборатории, а также аспирантами и студентами, одними из первых изучившими свойства синтетических цеолитов – этого нового в то время класса функциональных материалов широкого спектра практического применения [3, 4].

### ЦЕОЛИТЫ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ПРЕВРАЩЕНИЙ УГЛЕВОДОРОДОВ

Прежде всего было проведено детальное исследование синтетических цеолитов – структурных аналогов природных минералов – фожазита, эрионита и морденита в исходной натриевой, а также ионообменных кальциевой, лантановой и декатионированной, а также смешанных кальций- и лантан-декатионированной формах. Каталитические свойства этих молекулярных сит были изучены как в модельной реакции крекинга кумола, так и в практически важной реакции алкилирования бензола пропиленом. Результаты этого комплексного исследования показали, что каталитическая активность цеолитов в превращениях углеводородных молекул существенным образом зависит от т.н. силикатного модуля – мольного отношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Так, даже при небольшом увеличении отношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в составе синтетического фожазита от 4.6 до 5.1 его активность в крекинге возрастает почти вдвое. Кроме того, было убедительно показано, что цеолиты в исходной натриевой форме практически неактивны в реакциях разрыва или образования C–C-связи в молекулах углеводородов; напротив, при декатионировании или замещении натрия на двух- или трехвалентные катионы (что приводило к возникновению на поверхности кислотных центров) их активность в этих процессах резко возрастает. Аналогичные результаты были получены и в реакциях изомеризации углеводородов, что неудивительно, поскольку механизм этих процессов включает как разрыв, так и образование именно C–C-связей.

Наконец, был экспериментально установлен принципиально важный результат, позволяющий судить об их главном топологическом свойстве как молекулярных сит, у которых размеры свободных межкристаллических пространств вполне соизмеримы с молекулярными размерами превращающихся веществ. Действительно, оказалось, что при увеличении степени ионного обмена каталитическая активность повышается далеко не монотонно: при замене натрия на кальций до 30% активность фожазита в крекинге растет очень медленно, однако затем она быстро увеличивается, и при 95%-ном обмене возрастает более чем на порядок. Тем самым было показано, что в ионный обмен натрия на другие катионы вовлекаются, прежде всего, катионы  $\text{Na}^+$ , которые в структуре исходного цеолита находятся в недоступных для молекул углеводородов местах лока-

лизации [5–7]. С другой стороны, существенное отличие кристаллических алюмосиликатов, т.е. цеолитов, от алюмосиликатов аморфных состояло в том, что и щелочные формы первых были весьма активны в реакции перемещения двойной связи в молекулах олефинов [8, 9].

### ЦЕОЛИТЫ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ПРЕВРАЩЕНИЙ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Исследование реакции дегидратации изопропанола на цеолитных катализаторах выявило довольно существенные отличия в их свойствах от таковых при реакциях крекинга углеводородов. Как отмечено в монографии [10], в этой реакции каталитическая активность цеолитов достаточно велика даже у одновалентных катионных форм, которые в крекинге полностью неактивны. Отмеченная в ряде работ других авторов корреляция характеристик электростатического поля около таких катионов и каталитической активности цеолитов послужила основанием для утверждения, что в реакциях кислородсодержащих соединений именно катионы являются активными центрами. Однако эта гипотеза не получила надежного экспериментального подтверждения, и многочисленные данные, напротив, свидетельствуют скорее о кислотной природе активности цеолитов с одновалентными катионами в реакциях дегидратации, чем об “электростатической”.

Полученные данные [11] о каталитической активности кристаллических алюмосиликатов в реакции дегидратации спирта указывают на экстремальный характер ее зависимости от модуля цеолита (при равной степени декатионирования). Интересно отметить, что аналогичный тип зависимости наблюдался и в случае аморфных алюмосиликатов, что однозначно указывает на общую кислотную природу активных центров, ответственных за дегидратацию спиртов. В той же работе [11] была обнаружена совершенно необычная, по утверждению авторов, зависимость активности цеолита от степени декатионирования: она оказалась максимальной при удалении всего лишь одной трети одновалентных катионов, причем этот результат не зависел от силикатного модуля  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  материала. По-видимому, такой результат связан с недоступностью для молекул спирта центров, подвергающихся ионному обмену при глубоких его степенях. Отметим, что наличие проблемы стерических ограничений отмечалось выше и для реакций углеводородных субстратов.

Вторым фактором, который во многих случаях обуславливает экстремальный характер зависимости каталитической активности образцов цеолитов, относящихся к одному структурному типу, но отличающихся общим элементным составом, как показано в монографии [10], связано с нали-

чем во всех случаях широкого спектра кислотной силы активных центров.

Изучение реакции разложения сложного эфира – метилформиата – до метанола и монооксида углерода, которое было проведено в работе [12], позволило установить целый ряд ранее неизвестных фактов об этой реакции. Детальный анализ полученных экспериментальных данных по зависимости таких ключевых характеристик, как эффективные константы скорости и энергии активации от природы обменного катиона (Na, Ca и La), силикатного модуля  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  и степени обмена натрия на двух- и трехвалентные катионы, позволил вполне однозначно установить роль кислотных центров, ответственных за разложение метилформиата. Действительно, ранее предполагалось, что в реакции декарбонирования  $\text{HCOOCH}_3$  такими центрами служат обменные катионы, в том числе и Na. Между тем, как показали авторы работы [12], сравнительно невысокая активность натриевой формы фожазита связана с небольшим катионным дефицитом в образцах этого цеолита. Прямое измерение кислотности Ca- и La-обменных форм, обладающих значительно большей концентрацией кислотных центров и как следствие более высокой активностью в разложении метилформиата, подтвердило эту точку зрения. Дополнительным аргументом в пользу кислотной природы активных центров, которые проводят каталитическую реакцию декарбонирования, свидетельствует заметное снижение активности при термической обработке цеолитных катализаторов в токе сухого воздуха, поскольку носителями кислотности в цеолитах являются поверхностные OH-группы, легко удаляющиеся при термическом воздействии.

Сравнительный анализ экспериментальных данных по каталитической активности цеолитов в превращениях углеводородов и кислородсодержащих органических соединений позволил авторам монографии [10] сделать следующий принципиально важный во всех отношениях вывод: “Возможность регулировать каталитические и другие ... свойства цеолитов с помощью ионного обмена практически неограничена. Именно эта специфика обуславливает одно из важнейших преимуществ цеолитов перед другими кислотными катализаторами, включая аморфные алюмосиликаты” [10, с. 99]. Такое заключение авторов в немалой степени помогает легко понять и объяснить довольно необычные, на первый взгляд, свойства цеолитсодержащих катализаторов, которые представляют собой фазу собственно кристаллических алюмосиликатов – цеолитов, диспергированных в аморфных алюмосиликатах как матрицах, и получили широкое применение во многих промышленных процессах. Рассмотрению этих каталитических материалов посвящен следующий раздел настоящего краткого обзора самых первых, но наиболее значимых работ в области молекулярно-ситового катализа.

## ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПРЕВРАЩЕНИЙ УГЛЕВОДОРОДОВ

Катализ на активных материалах, представляющих собой высокодисперсную фазу кристаллического алюмосиликата, включенную в количестве до 20 мас. % в аморфный алюмосиликат, а также в двойной или тройной оксид, или природную глину [10], представляет особый практический интерес по многим причинам. Прежде всего, это связано с узкопористым характером молекулярных сит, что создает значительные затруднения для массопереноса реагентов и продуктов в таких порах. Диспергирование малых частиц цеолита как активного компонента в средне- и тем более широкопористую матрицу позволяет радикально снизить внутридиффузионное торможение в узких порах.

Кроме того, изучение таких цеолитсодержащих материалов показало, что аморфная матрица оказывает существенное влияние на стабильность кристаллической цеолитной фазы и как следствие на ее каталитическую активность. Кроме того, наиболее специфическим свойством цеолитсодержащих катализаторов (ЦСК) при их исследовании методом локального рентгеноспектрального анализа оказалась необратимая миграция катионов натрия под воздействием термической обработки из фазы собственно цеолита в фазу аморфной алюмосиликатной матрицы [13]. Этот довольно неожиданный факт оказался исключительно важным в практическом отношении, так как такой необратимый переход одновалентных катионов при приготовлении ЦСК позволял использовать не полностью, а лишь частично декатионированную форму цеолитного компонента без какого-либо негативного последствия для активности получаемого катализатора.

Поскольку ЦСК процессов переработки углеводородного сырья требуют периодической высокотемпературной (до  $700^\circ\text{C}$ ) регенерации воздухом для удаления коксовых отложений на активной поверхности, то очень важна термическая стабильность цеолитного компонента в таких жестких условиях окислительной регенерации. Как показывает соответствующий эксперимент, наиболее заметная потеря каталитической ЦСК в крекинге углеводородов имеет место для цеолитного компонента катализатора как с малым, так и с большим силикатным модулем ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 5$  и  $\geq 9$  соответственно). Между тем, наиболее высокая стабильность каталитической активности наблюдалась у ЦСК с отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  у цеолитного компонента в сравнительно узком интервале от 6.5 до 8.2 [14].

Для ЦСК с высокой степенью надежности было показано [15, 16], что при крекинге изооктана, являющегося стандартом исследовательского октанового числа (ОЧ) моторных топлив, молекула этого углеводорода претерпевает разрыв C–C-связи между третьим и четвертым атомами углерода с образованием первичных продуктов  $\text{C}_4$ .

Углеводороды же  $C_1$  и  $C_3$  в продуктах крекинга являются вторичными катализаторами крекинга. Этот важный результат дал авторам [16] основание рекомендовать именно изооктан как стандарт при исследовании крекинга парафинов.

Подробное исследование физико-химических и каталитических свойств цеолитсодержащих материалов с различным содержанием кристаллического и аморфного компонента было проведено в работах [17, 18]. Методом ИК-спектроскопии в [19] подробно исследованы структурные и поверхностные свойства ЦСК, содержащие в качестве кристаллического компонента цеолиты типа фожазита с разным соотношением оксидов кремния и алюминия. Наиболее чувствительной к изменениям в структуре фожазитов оказалась полоса поглощения в интервале  $570\text{--}600\text{ см}^{-1}$ , которая соответствует наличию в структуре этих цеолитов сдвоенных колец, образующих гексагональные призмы. При этом снижение оптической плотности указанной полосы вполне однозначно может быть отнесено за счет некоторой аморфизации кристаллической фазы, что имеет принципиально важное значение для правильной диагностики структурных изменений цеолитного компонента ЦСК как результата высокотемпературного воздействия.

Таким образом, полученные экспериментальные данные о физико-химических и каталитических свойствах цеолитсодержащих материалов составили надежную научную основу для создания гетерогенных систем нового типа для каталитических превращений как органических, так и неорганических соединений.

#### КАТАЛИЗ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСАМИ, ЗАКРЕПЛЕННЫМИ НА ЦЕОЛИТАХ

Топологические особенности кристаллической структуры цеолитов, обладающих пространственно строго регулярной системой свободных каналов и полостей, геометрические размеры которых соизмеримы с размерами молекул, оказались исключительно привлекательными для создания нового класса катализаторов на основе активных комплексов переходных металлов (КПМ). Преимущества таких каталитических систем, сочетающих в себе достоинства как гетерогенных, так и гомогенных катализаторов, вполне очевидны [20]. Прежде всего, это — технологичность каталитических процессов, где могут быть использованы такие “гетерогенизированные” КПМ, что открывает возможность реализации многотоннажных процессов в непрерывном режиме. Немаловажным оказался также тот факт, что свойства поверхности, на которой закрепляются КПМ, в значительной меньшей степени влияют на их каталитическую активность, чем характер лигандного окружения самого комплекса. Далее, закрепление КПМ на поверхности носителя позволяет

свести к минимуму неоднородность активных центров, что обеспечивает высокую селективность каталитического процесса. Наконец, полностью исключается крайне негативный эффект “вымывания” активного компонента из катализатора при осуществлении процесса в жидкой фазе [21].

В качестве носителей для закрепления КПМ особый интерес представляют цеолитные молекулярные сита со структурой типа фожазита. Особенность этого класса цеолитов состоит в том, что их свободные адсорбционные пространства представлены системой больших полостей, внутренний диаметр которых составляет около  $12\text{ \AA}$  и которые соединяются с соседними полостями через “окна” размером  $8\text{ \AA}$ . Поэтому большие полости в цеолитах со структурой фожазита доступны даже для молекул значительных размеров таких, как молекулы ароматических соединений [10].

Общим принципом получения КПМ, включенных в цеолитную матрицу, является так называемая “внутрикристаллическая сборка”, когда молекула металлокомплекса образуется непосредственно в свободной полости носителя в результате реакции катиона металла или лабильного его соединения и комплексообразующего лиганда. В этом отношении особый интерес представляют фталоцианиновые комплексы ( $PcM$ ), включенные в матрицу цеолита со структурой фожазита. Плоские молекулы  $PcM$  имеют размер, несколько меньший, чем диаметр больших полостей фожазита, но больший, чем входные “окна” в них. Эта топологическая особенность, с одной стороны, дает возможность молекулам  $PcM$  образовываться в полостях цеолитной матрицы, но не позволяет им оттуда выйти. Таким образом, удается реализовать весьма своеобразный принцип “стерического закрепления” КПМ в цеолитной матрице, поскольку нейтральные молекулы  $PcM$  не имеют ни ионной, ни ковалентной связи с поверхностью носителя.

В данном обзоре приводятся наиболее интересные и важные результаты первых исследований по синтезу, некоторым физико-химическим и каталитическим свойствам  $PcM$ , закрепленным на цеолитном носителе со структурой фожазита, которые были впервые синтезированы в МГУ, а позже получили в мировой литературе довольно образное наименование “ship-in-bottle systems”.

Синтез фталоцианиновых комплексов переходных металлов —  $Co$ ,  $Ni$  и  $Cu$  — проводили следующим образом [22]. Предварительно откачанные образцы  $Co$ -,  $Ni$ - или  $Cu$ -цеолита выдерживали в парах *o*-фтalonитрила при  $200\text{--}250^\circ\text{C}$  в течение  $10\text{--}25$  ч. Остаточные катионы переходного металла отмывали водным раствором хлорида натрия, затем водой и сушили на воздухе. Образование  $PcM$  в цеолите устанавливали по результатам исследования полученных образцов методами РФЭС и ЭПР.

Исследование адсорбции газов  $N_2$ ,  $CO$  и  $O_2$  при 195 К показало, что наиболее прочно и селективно на центральных атомах переходного металла в закрепленных РСМ фиксируется молекулярный кислород. В этом случае предельная адсорбция  $O_2$  составляет 2:1, что соответствует адсорбции двух молекул кислорода в обоих *транс*-положениях относительно атома М в плоской молекуле закрепленного фталоцианина. Интересно отметить, что детальный анализ данных для адсорбции  $O_2$  на РСNi и РССо в цеолите показал, что вторая молекула кислорода, занимающая *транс*-положение относительно первой, адсорбируется менее прочно, чем первая. Такой результат свидетельствует о заметном уменьшении электронодонорной способности атома металла при фиксации им первой молекулы  $O_2$ , т.е. об отрицательном *транс*-эффекте. Напротив, положительный *транс*-эффект обнаруживается при предварительной адсорбции донорной молекулы пиридина в аксиальное положение относительно металла: последующая кислородфиксирующая способность его атома при этом заметно усиливается [23].

Необходимо подчеркнуть, что полученные адсорбционные данные для РСМ-комплексов в цеолитной матрице вполне однозначно свидетельствуют о высокой, близкой к молекулярной дисперсности фталоцианиновых комплексов в цеолитной матрице со структурой фожазита [24]. Этот результат имеет принципиальное значение, поскольку в плоской молекуле фталоцианинового комплекса, жестко закрепленного в большой полости цеолитного носителя, центральный атом переходного металла как активный центр в процессах катализа доступен для реагента с обеих сторон плоскости. Это позволило ожидать, что КПП, синтезированные в молекулярно-ситовой матрице, окажутся и высокоэффективными катализаторами. Действительно, указанные гетерогенизированные КПП были весьма активными в таких реакциях, как окисление монооксида углерода, дегидрирование циклогексана и изопропанола, а также разложение эпоксида циклогексана. Более того, высокая дисперсность молекул РСМ в цеолитной матрице позволила оценить величину частоты оборотов реакции (ТОФ), что для классических гетерогенных катализаторов составляет значительные трудности.

В реакции окисления  $CO$  сравнительную оценку ТОФ проводили по экспериментальной величине начальной скорости реакции при 120°C для Со, закрепленного в цеолите, и индивидуального фталоцианина Со, а также ионообменной кобальтовой формы этого же цеолита, использованного для закрепления РС-комплекса. Величина ТОФ для иммобилизованного комплекса оказалась в 3 раза выше, чем для индивидуального, и больше на три порядка, чем для катионов  $Co^{3+}$  в обменной форме цеолита. Различие в каталитической активности иммобилизованного и инди-

видуального КПП, несомненно, связано с доступностью активного центра – атома металла – с обеих сторон плоского комплекса, в отличие от индивидуального РССо, где центральный атом металла доступен только с одной стороны молекулы. В то же время отнесение удельной каталитической активности в этой реакции не к единичному активному центру, а к единице массы РССо дает для закрепленного комплекса величину примерно в 50 раз более высокую, чем найденную с использованием высокодисперсного порошка индивидуального фталоцианина кобальта.

Необычный эффект наблюдался при температурах ниже комнатной: начальная скорость окисления  $CO$  здесь оказалась даже несколько выше, чем при 120°C [25]. Отметим, что отрицательный температурный коэффициент открывает возможности использования нанесенных РС-комплексов для нейтрализации очень токсичного монооксида углерода в жилых и рабочих помещениях.

В реакции дегидрирования циклогексана с использованием закрепленного в цеолите РСNi было обнаружено, что при 360°C начальная активность свежего катализатора за несколько минут снижается примерно на порядок до стационарного уровня, который, однако, сразу же наблюдается после предварительного прогрева исходного образца в токе инертного газа при этой температуре. Кроме того, на холодной части выхода из реактора появляется голубое кольцо сублимированного РССо, при этом, как показал элементный анализ, общее содержание РС-комплекса в образце снижается на 20%. Поскольку последнее возможно лишь для фталоцианина, образованного на внешней поверхности частиц цеолитного носителя, который и сублимируется при температуре реакции, то единственное объяснение результатов этих наблюдений – диффузионное торможение каталитического процесса внутри пор цеолитного носителя, а также стерические затруднения для благоприятной ориентации молекулы субстрата в тесном пространстве большой полости, содержащей молекулу РС-комплекса [26].

Следует отметить наличие корреляции каталитического и упомянутого выше адсорбционного *транс*-эффектов, наблюдавшихся в РСМ-комплексах, закрепленных в цеолитной матрице. Действительно, сопоставление активностей этих комплексов с катионами переходных металлов как катализаторами дегидрирования изопропанола показывает, что активация закрепленных РСМ путем адсорбции электронодонорного пиридина (Py) приводит к девяти- и шестикратному увеличению скорости реакции в случае катионов Ni и Со соответственно в составе фталоцианиновых молекул по сравнению с катионами Cu, не чувствительными к адсорбированному основанию. Точно так же изменяется кислородфиксирующая способность этих катионов после предва-

рительной адсорбции в пятом апикальном положении молекулы Ру. Рассмотрение особенностей переходных металлов в составе плоских Рс-комплексов позволяет понять причину именно такой последовательности в изменении каталитического и адсорбционного *транс*-эффекта.

Действительно, в элементарном акте того и другого процесса, когда молекула субстрата и молекула активатора занимают соответственно два свободных апикальных положения, центральный атом металла приобретает координацию искаженного октаэдра. Простая оценка энергии стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП) показывает следующий ряд величин ЭСКП для катионов: Ni > Co > Cu. Именно в этом ряду и изменяется восприимчивость фталоцианинов к *транс*-влиянию донорной молекулы пиридина, занимающей одно из апикальных положений, на адсорбционную и каталитическую активность закрепленных фталоцианиновых молекул [27].

Таким образом, проведенное исследование адсорбционных и каталитических свойств закрепленных в цеолитах фталоцианиновых молекул с некоторыми переходными металлами впервые показало, что закрепление молекул РсМ на этих носителях существенно увеличивает эффективность КПМ и открывает широкие возможности для создания новых эффективных адсорбционных и каталитических материалов. При этом закрепленные в цеолитных носителях комплексы сохраняют специфику своего лигандного окружения, которая является определяющей в элементарных актах адсорбции и катализа.

Таким образом, ретроспективная оценка, сделанная в настоящем кратком обзоре тех наиболее значимых результатов экспериментальных работ, которые были выполнены химиками МГУ в самый начальный период становления молекулярно-ситового катализа, позволяет рассматривать их как прочный теоретический и практический фундамент, в настоящее время обеспечивающий успешное развитие этого важнейшего раздела отечественной химической науки.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Топчиева К.В., Московская И.Ф.* // Докл. АН СССР. 1955. Т. 101. № 3. С. 517.
2. *Топчиева К.В., Панченков Г.М.* // Вестн. МГУ. Сер. хим. 1948. Т. 6. № 1. С. 91.
3. *Топчиева К.В., Романовский Б.В., Хо Ши Тхоанг* // Докл. АН СССР. 1963. Т. 149. № 1. С. 61.
4. *Топчиева К.В., Романовский Б.В.* // В сб. "Современные проблемы физической химии" / Под ред. М.И. Шахпаронова и П.А. Акишина. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1970. Т. 4. С. 407.
5. *Топчиева К.В., Романовский Б.В., Пигузова Л.И. и др.* Основы предвидения каталитического действия. Тр. IV Международного конгресса по катализу. М., 1968. Т. 2. С. 144.
6. *Московская И.Ф., Скотникова Н.И., Топчиева К.В.* // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. № 1. С. 111.
7. *Московская И.Ф., Скотникова Н.И., Сеницына О.А. и др.* // В сб. Материалы 1-й Всесоюзной конф. "Применение цеолитов в катализе", Т. 1. Новосибирск: Изд-во ИК СО АН СССР, 1976. С. 96.
8. *Сеницына О.А., Московская И.Ф., Топчиева К.В.* // Нефтехимия. 1977. Т. 17. № 2. С. 311.
9. *Сеницына О.А., Московская И.Ф., Топчиева К.В.* // Там же. 1977. Т. 17. № 5. С. 780.
10. *Топчиева К.В., Хо Ши Тхоанг.* Активность и физико-химические свойства высококремнистых цеолитов и цеолитсодержащих катализаторов. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1976. 167 с.
11. *Топчиева К.В., Хо Ши Тхоанг* // Кинетика и катализ. 1973. Т. 14. № 2. С. 398.
12. *Топчиева К.В., Хо Ши Тхоанг, Монакин А.П.* // Вестн. МГУ. Сер. хим. 1973. Т. 14. № 4. С. 911.
13. *Топчиева К.В., Гапеев А.К., Иванова Т.М. и др.* // Докл. АН СССР. 1974. Т. 215. № 2. С. 384.
14. *Топчиева К.В., Вишневская Л.М., Хо Ши Тхоанг* // Там же. 1973. Т. 213. № 7. С. 1368.
15. *Иванова Т.М., Романовский Б.В., Топчиева К.В.* // Нефтехимия. 1972. Т. 12. С. 549.
16. *Иванова Т.М., Романовский Б.В., Топчиева К.В.* // Там же. 1973. Т. 13. С. 655.
17. *Нгуен Хью Фу, Кубасов А.А., Топчиева К.В.* // Вестн. МГУ. Сер. хим. 1977. Т. 18. № 3. С. 409.
18. *Нгуен Хью Фу, Кубасов А.А., Топчиева К.В.* // Там же. 1977. Т. 18. № 3. С. 528.
19. *Ким Хенг Чхоль, Соломаха В.Н., Кубасов А.А. и др.* // Изв. АН. Неорганич. материалы. 1978. Т. 14. № 2. С. 289.
20. *Романовский Б.В., Захаров В.Ю., Борисова Т.Г.* // В сб. "Современные проблемы физической химии". М.: Изд-во МГУ, 1982. Т. 13. С. 170.
21. *Романовский Б.В., Захаров В.Ю., Борисова Т.Г.* // В сб. "Катализаторы, содержащие нанесенные комплексы". Новосибирск: Изд-во ИК СО АН СССР, 1977. 143 с.
22. *Романовский Б.В., Захаров В.Ю., Борисенкова С.А.* Способ получения цеолитного катализатора для окисления и дегидрирования органических соединений: А.с. СССР. № 552752, 1975.
23. *Романовский Б.В., Захаров В.Ю., Борисова Т.Г.* В сб. "Катализаторы, содержащие нанесенные комплексы". Новосибирск: Изд-во ИК СО АН СССР, 1977. 271 с.
24. *Романовский Б.В., Захаров В.Ю., Захарова О.М. и др.* // Сообщ. по кинетике и катализу. 1977. С. 133.
25. *Романовский Б.В., Захаров В.Ю., Мардалейшвили Р.Е.* // Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. С. 438.
26. *Романовский Б.В., Захаров В.Ю.* // Вестн. МГУ. Сер. хим. 1977. Т. 18. С. 348.
27. *Романовский Б.В., Захаров В.Ю.* // Там же. 1977. Т. 18. С. 371.