



**ЖИЗНЕННЫЙ ПУТЬ И НАУЧНАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ
ПРОФЕССОРА М. В. ШИМАНСКОЙ
(1922—1995)**

10 июля 1995 года после тяжелой и продолжительной болезни ушла из жизни Почетный член Латвийской академии наук, профессор, доктор химии Мария Владиславовна Шиманская — один из выдающихся химиков и фармацевтов Латвии последних десятилетий, чей вклад в области каталитических реакций гетероциклических соединений трудно переоценить.

Мария Тарвид родилась 23 апреля 1922 года в г. Даугавпилс. После окончания Даугавпилсской государственной гимназии работала в своем родном городе практиканткой в аптеке Залесского, а в 1942 году поступила на фармацевтическое отделение химического факультета Латвийского университета. В годы Второй мировой войны М. Тарвид была связной в польском движении Сопротивления (Армия Крайова). В апреле 1943 года гитлеровцы арестовали М. Тарвид и посадили в Даугавпилсскую тюрьму, а позднее — в Штутхофский концентрационный лагерь.

В 1945 году М. Тарвид возобновила учебу на химическом факультете Латвийского ГУ, который окончила в 1948 году, защитив дипломную работу, посвященную каталитическому окислению фурана.

После окончания университета М. Тарвид руководила контрольно-аналитической лабораторией Главного аптечного управления ЛатвССР и одновременно поступила в аспирантуру.

Весной 1952 года М. Тарвид в числе трех женщин-химиков (Э. Гудринице, М. Тарвид и В. Витола-Зелмене) впервые в истории науки Латвии защитила кандидатскую диссертацию по гетерогенному катализу на тему «Исследования окисления фурфурола кислородом воздуха в парогазовой фазе на смешанных ванадийоксидных катализаторах».

М. В. Шиманская вместе с С. А. Гиллером, Г. Я. Ванагом и С. П. Заевой участвовала в создании Института органического синтеза АН ЛатвССР, была первым и долголетним (1957—1975) заместителем директора по научной

работе. В 1959 году она организовала первую в Латвии научно-исследовательскую лабораторию катализа — лабораторию контактных процессов и синтеза мономеров (позднее — лабораторию каталитического синтеза Института органического синтеза АН ЛатвССР).

М. В. Шиманская создала рижскую школу специалистов в области гетерогенного катализа, которую представляют 5 докторов и 17 кандидатов химических наук.

О плодотворности научной деятельности М. В. Шиманской свидетельствует число опубликованных ею работ — 5 монографий, 395 научных статей, 279 тезисов докладов на всесоюзных и международных конференциях, 107 научно-популярных статей.

Широкий диапазон научных интересов М. В. Шиманской включает как исследования практически важных реакций — окисления фурана и фурфурола — продуктов переработки пентозансодержащего сырья в малеиновый ангидрид (ценный мономер для производства пластмасс и полупродукт в синтезе пестицидов), так и развитие современных нетрадиционных направлений катализа.

Особое внимание она уделяла созданию новых методов получения лекарственных препаратов на основе гетероциклических соединений. М. В. Шиманская обычно сочетала разработку технологических вопросов с решением теоретических задач гетерогенного катализа в химии гетероциклических соединений.

Исследования, выполненные под руководством М. В. Шиманской, касались в основном трех групп каталитических реакций — окисления, декарбонилирования и гидрирования, циклизации с элиминированием полярных функциональных групп. Реакции контактного парофазного окисления исследовались на примерах окисления гетероциклических соединений — кислород- и серосодержащих пятичленных гетероциклов и азотсодержащих шестичленных гетероциклов. Для селективного окисления фурановых соединений в малеиновый ангидрид были созданы оригинальные ванадиймолибденовые катализаторы, промотированные оксидами и солями Ag, P, Ti, Na и других элементов. Оптимальный с точки зрения активности и селективности V-Mo-P-Ti-O катализатор на алюминии обеспечивал выход целевого продукта на уровне 70% при производительности 20 г/(л·ч). Метод получения малеинового ангидрида защищен авторскими свидетельствами (1963—1976). На основе созданного метода на Рижском лакокрасочном заводе было организовано первое в мире промышленное производство малеинового ангидрида окислением фурфурола (1963 г.). За этот комплекс работ группа авторов (М. В. Шиманская, В. А. Славинская, А. А. Авотс) и ряд работников завода были удостоены Государственной премии ЛатвССР.

Особое место в работах М. В. Шиманской и ее сотрудников занимает парциальное окисление метилпроизводных гетероциклических соединений в гетарилальдегиды, так как эти малодоступные соединения являются удобными исходными веществами для синтеза многих медицинских препаратов.

На примере метилпроизводных пиридинового ряда методами кинетики, ИКС, РФС, программированной термодесорбции и квантовой химии установлено, что реакционная способность и механизм реакции окисления шестичленных азотсодержащих метилгетероциклов на V-Mo-O катализаторах зависят от величины заряда на атоме углерода окисляемой метильной группы. В случае большого положительного заряда гетероцикл взаимодействует с катализатором по окислительно-восстановительному механизму и селективно окисляется в соответствующий альдегид с выходом до 60% и производительностью 450 г/(л·ч). Для метилгетероциклов с небольшим зарядом на атоме углерода метильной группы характерны кислотно-основное взаимодействие с поверхностью катализатора и низкая селективность образования альдегидов. Показано также, что активные центры поверхности

V-Mo-O катализаторов формируются в процессе окисления метилгетероциклов и включают разновалентные атомы ванадия. Разработаны рекомендации для целенаправленного конструирования катализаторов в зависимости от строения окисляемого соединения. Созданы препаративные методы получения альдегидов пиримидинового и пиразинового рядов окислением соответствующих метилдiazинов.

На основе исследований, выполненных под руководством М. В. Шиманской, разработана технология получения пиридинальдегидов, освоенная на Экспериментальном заводе Института органического синтеза АН ЛатвССР и Киевском заводе реактивов, индикаторов и аналитических препаратов.

Вторая группа реакций, исследованная под руководством М. В. Шиманской, включает процессы декарбонилирования и гидрирования алифатических, ароматических и гетероциклических альдегидов в парогазовой фазе. Показано, что фурфурол и метилфурфурол селективно декарбонилируются в присутствии Cr-Zn-Mn катализаторов, промотированных солями щелочных металлов. Для гидрирования этих соединений до соответствующих спиртов, а также до 2-метил- и 2,5-диметилфуранов наиболее благоприятны Pd/C и Pd/Al₂O₃ катализаторы. Разработаны технологии для промышленного и полупромышленного получения фурана, 2-метил- и 2,5-диметилфуранов. В присутствии медно-хромитного катализатора 5-метилфурфурол с 95% селективностью гидрируется до 2,5-диметилфурана, а пиридинальдегиды — в пиридилкарбинолы с выходом 65...94%.

В 60-х годах под руководством М. В. Шиманской были начаты исследования реакции циклизации диаминов, аминоспиртов и спиртов с целью получения N- и O-содержащих гетероциклических соединений.

В присутствии традиционных катализаторов дегидратации, таких, как оксиды Al, Ti, W, Th, Zr, алюмосиликаты, фосфаты, циклизация в парогазовой фазе с отщеплением полярных функциональных групп (ОН, NH₂) идет неселективно. Расчеты энергии образования переходных комплексов показывают, что вероятности осуществления реакций деаминирования (дегидратации) и гидрогенолиза по C—N (C—O) связям сравнимы. Благодаря этому в результате реакции образовывались смеси, содержащие до 20 продуктов. Для определения состава этих смесей были разработаны безэталонные методы ГЖХ.

На катализаторах, модифицированных кислотными добавками, а также в присутствии индивидуальных ангидридов кислот или их смесей, когда на поверхности преобладают кислотные центры брэнстедовского типа, наиболее вероятно протонизация группы NH₂ (ОН), сопровождающаяся ослаблением связи C—N (C—O) и отщеплением молекул NH₃ (H₂O). На оксидных катализаторах, поверхность которых содержит главным образом кислотные центры Льюиса, увеличивается удельный вес процессов дегидрирования и гидрогенолиза. Это обеспечивает получение (например, из диэтилентриамина) таких соединений, как пиразин и его производные. На Al₂O₃ с добавками P₂O₅, MoO₃ и CuO выход пиразина составляет 42% при общем содержании пиразиновых оснований на уровне 75%. При замене P₂O₅ на V₂O₃ содержание пиразина в смеси пиразиновых оснований возрастает в 4 раза.

Спектр гетероциклических соединений, который М. В. Шиманской и ее ученикам удалось получить циклизацией полифункциональных алифатических соединений, чрезвычайно широк. Например, из 1,2-диаминоэтана при использовании в качестве катализаторов WO₃+P₂O₅ или WO₃+V₂O₃+CoO был получен азиридин (выход 42 и 48%). 1-Амино-2-пропанол на медно-хромитном катализаторе, промотированном Са, в атмосфере водорода с 95% выходом превращается в 2,5-диметилпиразин, а в токе воздуха — в 1-аминоэтил-2-метилазиридин (селективность 78%).

1-Амино-4-бутанол в присутствии катализаторов P₂O₅, WO₃, WO₃+SiO₂ образует пирролидин с селективностью 100%, 1,4-бутандиамин на P₂O₅ превращается в пирролидин (выход 96%), а на WO₃ на каолине — в

1-пирролин (выход 85%). Из 1,4-бутандиола на SiO_2 или на WO_3 и его смесях с SiO_2 и V_2O_5 тетрагидрофуран удалось получить с селективностью 100%, в то время как в присутствии оксида или хромита меди в результате дегидроциклизации образуется 95...97% γ -бутиролактона.

Селективно протекает жидкофазная деаминоциклизация на металлах. На скелетном никеле или скелетном никеле, промотированном 3% Ti, из диэтилентриамина под давлением 40...100 атм водорода образуется пиперазин с селективностью 76%. В присутствии никеля, нанесенного на оксиды металлов V и VI групп, выход пиперазина составляет 90% от теоретически возможного.

Под руководством проф. М. В. Шиманской одновременно с классическими широко применялись такие методы катализа, как межфазный и металлокомплексный, которые благодаря их простоте и эффективности отвечали требованиям современной технологии, позволяли интенсифицировать процессы синтеза, увеличивать их регио- и стереоселективность, а также выход целевых продуктов. Применение в качестве катализаторов четвертичных аммониевых солей или краун-эфиров в мягких условиях межфазного катализа позволило осуществить такие труднореализуемые реакции, как алкилирование азолов (выход 80...98%), O-алкилирование производных фурана, тиофена и пиридина (выход 30...70%), N-формилирование циклических вторичных аминов (выход до 86%), синтез N- и S-содержащих гетероциклических карбоновых кислот окислением соответствующих метилпроизводных (выход 30...75%), восстановление гетарилальдегидов в карбинолы (выход 70...90%), синтез трихлорпиридилкарбинолов и трихлорметилазинов (выход 28...60%), нуклеофильное замещение галогенсодержащих гетероциклических соединений.

Очень плодотворным оказалось сочетание методов межфазного и металлокомплексного катализа в двухфазной системе. Комплексы ионов переходных металлов с липофильными катионами благодаря своей бифункциональности позволяют эффективно осуществлять гидрирование двойных и тройных связей или гидросилилирование с одновременным присоединением CS_2 . Использование комплексов переходных металлов с хиральными производными пиридина приводит к получению оптически активных спиртов пиридинового ряда.

Исследование строения катализаторов и механизма их действия проф. М. В. Шиманская осуществляла в тесном сотрудничестве с ведущими специалистами в области катализа из бывшего СССР — проф. И. И. Иоффе, Л. Я. Марголис, О. В. Крыловым, Г. П. Корнейчуком и др. Она активно участвовала в работе Научного совета по катализу и Научного совета по проблеме «Катализ и его промышленное использование», а также всесоюзных совещаний и конференций самого высокого уровня.

Начиная с 1961 года по инициативе М. В. Шиманской и академика С. А. Гиллера в Риге регулярно проводились всесоюзные симпозиумы и совещания, посвященные обсуждению проблем катализа. В 1969 году был проведен первый симпозиум «Гетерогенный катализ в синтезе и превращениях гетероциклических соединений», последующие совещания на эту тему (1972, 1981 и 1987 г.г.) неизменно пользовались популярностью среди специалистов.

М. В. Шиманская участвовала во многих международных семинарах, симпозиумах, конференциях (Брюссель, Майями-Бич, Торунь, Варшава, Будапешт, Страсбург, Монпелье и др.), выступала с сообщениями о результатах работы рижских катализаторов. Благодаря ее инициативе сформировалось творческое сотрудничество с коллективами катализаторов институтов Польской академии наук — Института катализа и химии поверхности (Краков) и Института физической химии (Варшава).

Когда в 1991 году в Риге был основан единственный в странах Балтии Клуб катализа (вскоре принятый в члены Европейской федерации

национальных клубов катализа), то первым президентом этого клуба единогласно была избрана М. В. Шиманская.

Исследования в области катализа М. В. Шиманская сочетала с работами, связанными с органическим анализом, в частности с изучением нового реагента дибепина (авторы — Г. Дубурс и Г. Ванагс), с созданием методов анализа фурфуrolа и медицинских препаратов нитрофуранового ряда; с разработкой новых аналитических реагентов на основе альдегидов пиридинового ряда. М. В. Шиманская способствовала созданию лаборатории органического анализа в Институте органического синтеза. Монография В. Э. Эгерта, Я. П. Страдыня и М. В. Шиманской «Методы аналитического определения соединений 5-нитрофуранового ряда» (Рига, 1968) переиздана на английском языке в Лондоне—Анн Арборе в 1970 году. При активном содействии М. В. Шиманской в Институте органического синтеза были начаты исследования по газожидкостной хроматографии.

Проф. М. В. Шиманская активно работала в редколлегии журналов «Latvijas Ķīmijas Žurnāls» (до 1992 г. — «Известия АН ЛатвССР. Сер. хим.»), «Latvijas Farmaceutiskais Žurnāls» (1989—1993). В 1978—1994 годах М. В. Шиманская руководила Латвийским научным обществом фармацевтов (основано в 1803 г.).

В 1975 году М. В. Шиманская защитила диссертацию на тему «Каталитический синтез и механизм контактных превращений кислород- и азотсодержащих гетероциклических соединений» и получила ученую степень доктора химических наук (в 1991 году приравнена ученой степени Dr. habil. chem.). В 1988 году М. В. Шиманской было присвоено звание профессора, в 1992 году она избрана Почетным членом Латвийской академии наук. За научные заслуги М. В. Шиманская была награждена медалями Соломона Гиллера (1990), Арвида Калныня (1994) и Давида Иеронима Гринделя (1995), а также удостоена звания Заслуженного деятеля науки и техники Латвийской ССР (1982). В 1993—1995 годах М. В. Шиманская стала одним из первых в Латвии эмеритированных профессоров Дж. Сороса.

Решением Сената Латвийской академии наук от 2 января 1996 года М. В. Шиманской присуждена (посмертно) премия им. Густава Ванага Латвийской АН за цикл исследований «Нетрадиционные методы катализа в области химии гетероциклических соединений».

Профессор М. В. Шиманская являлась эталоном самых высоких моральных качеств. Внешне суровая, она была доброжелательным, отзывчивым, справедливым и честным человеком. М. В. Шиманская умерла в г. Риге, а похоронена в ее родном городе — Даугавпилсе.

Память о проф. М. В. Шиманской, ее заслуги в деле развития химии гетероциклических соединений, в создании Латвийского института органического синтеза и воспитании плеяды учеников займут достойное место в истории химии Латвии.

Основные работы М. В. Шиманской

1. Шиманская М. В., Славинская В. А. Аналитическое определение фурфуrolа. — Рига: Изд-во АН ЛатвССР, 1961.
2. Egerts V., Stradins J., Shimanska M. Analysis of 5-Nitrofuran Derivatives. — Ann Arbor Science Publ., London—Ann Arbor, 1970. — 167 pp.
3. Шиманская М. В., Ошис Я. Ф., Лейтис Л. Я., Иовель И. Г., Гольдберг Ю. Ш., Голендер Л. О., Андерсон А. А., Авотс А. А. Успехи гетерогенного катализа в химии гетероциклических соединений / Под ред. М. В. Шиманской. — Рига: Зинатне, 1984.
4. Шиманская М. В., Юсковец Ж. Г., Стожкус В. В., Славинская В. А., Крейле Д. Р., Авотс А. А. Контактные реакции фурановых соединений / Под ред. М. В. Шиманской. — Рига: Зинатне, 1985.
5. Шиманская М. В., Лейтис Л. Я., Сколмейстере Р. А., Иовель И. Г., Голендер Л. О. Ванадиевые катализаторы окисления гетероциклических соединений / Под ред. М. В. Шиманской. — Рига: Зинатне, 1990.

6. Шиманская М. В., Ошис Я. Ф., Андерсон А. А. Каталитический синтез азотсодержащих гетероциклов // ХГС. — 1983. — Т. 12. — С. 1507.
7. Лейтис Л. Я., Сколмейстере Р. А., Голендер Л. О., Янсонс Д. П., Мекис П. А. Реакционная способность метилпроизводных N-содержащих гетероциклов при парофазном каталитическом окислении // ХГС. — 1986. — № 1. — С. 75.
8. Iovel I., Goldberg Yu., Shymanska M. Hydroxymethylation of furan and its derivatives in the presence of cation-exchange resins // J. Mol. Catal. — 1989. — Vol. 57. — P. 91.
9. Goldberg Yu., Abele E., Shymanska M. Alkylation of 2-acetylpyrrole and 1-alkyl-2-acetylpyrroles under solid/liquid phase-transfer conditions // Synth. Commun. — 1991. — Vol. 21, N 4. — P. 557.
10. Leitlis L., Skolmeistere R., Iovel I., Shymanska M., Lukevics E. Selective catalytic oxidation of N-, O- and S-methylheterocyclic compounds. In: Studies in Surface Science and Catalysis. — 1992. — Vol. 72. — P. 117. — B. Delmon, J. T. Yates. Adv. ed. Elsevier, Amsterdam—London—New York.
11. Skolmeistere R., Leitlis L., Shymanska M., Stoch J. Influence of preparation conditions on activity and physical properties of $V_2O_5-SnO_2$ catalyst for oxidative destruction of residual pyridine bases // Catalysis Today. — 1993. — Vol. 17. — P. 79.
12. Lukevics E., Shymanska M., Leitlis L., Iovel I. Catalytic synthesis and reactions of nitrogen heterocycles // Chem. Heterocycl. Compds. — 1994. — N 11—12. — P. 1284.

Я. Страдынь, А. Андерсон, Л. Лейте