

Э. Лукевиц, М. Шиманска, Л. Лейтис, И. Иовель

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

(ОБЗОР)

Обобщены результаты работ сотрудников Латвийского института органического синтеза и литературные данные за период 1984—1994 г. по органическому катализу в химии азотсодержащих гетероциклических соединений. Рассмотрены перспективы дальнейшего развития исследований каталитических реакций N-гетероциклов.

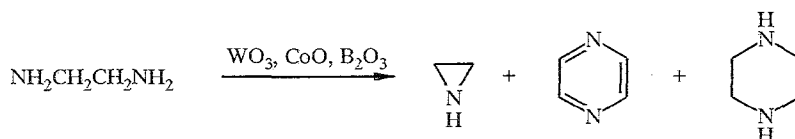
Азотсодержащие гетероциклы используются в синтезе многочисленных медицинских препаратов, химикатов для сельского хозяйства, полимерных материалов, аналитических реагентов [1—15].

Основным природным источником азотсодержащих гетероциклических соединений является коксохимическая смола, объем производства которой не может обеспечить возрастающей потребности в соединениях данного типа. В связи с этим создаются методы синтеза азотсодержащих гетероциклов. В Латвийском институте органического синтеза разрабатываются каталитические методы синтеза азиридина, пирролидина, пирролина, пиридина, пиперазина и их производных, исследуются парофазные и жидкофазные окислительные превращения азотсодержащих гетероциклических соединений, реакции гидрирования, гидросилилирования, алкилирования, конденсации и другие процессы в присутствии катализаторов различных типов.

1. СИНТЕЗЫ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

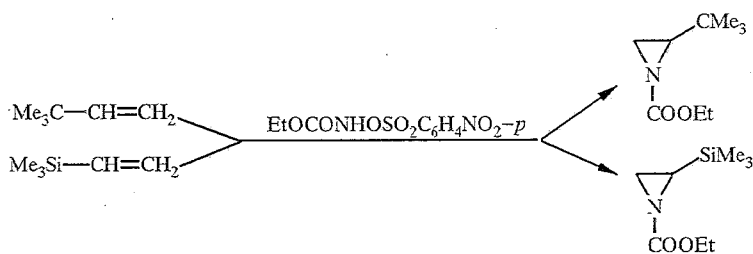
Для конструирования азотсодержащего цикла обычно используют реакции внутримолекулярной дегидро-, дегидра- и деаминоциклизации, а также межмолекулярной конденсации amino-, имино- и кислородсодержащих (альдегиды, кетоны, спирты) соединений.

Парофазная деаминоциклизация 1,2-диаминоэтана в присутствии оксида вольфрама является перспективным методом получения этиленимина [16, 17]. С максимальным выходом (34%) этиленимин образуется на вольфрамовом катализаторе, промотированном оксидами бора и кобальта. Одновременно происходят процессы межмолекулярной деаминоциклизации и образуются пиразин и пиперазин, но выход их не превышает 7...11%.



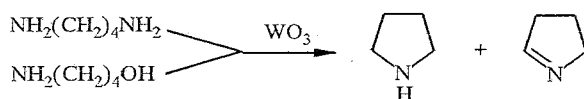
В результате превращения 3-амино-1-пропанола при температурах 400...440 °С образуется небольшое количество 2-метилазиридина.

Производные азиридина с высокими выходами получены в реакциях карбенов с азометинами в условиях межфазного катализа [18]. В результате реакции *трет*-бутилэтилена и его кремниевого аналога с этил-N-(*n*-нитробензолсульфонилокси)карбаматом получены 1,2-дизамещенные азиридины [19—22]:



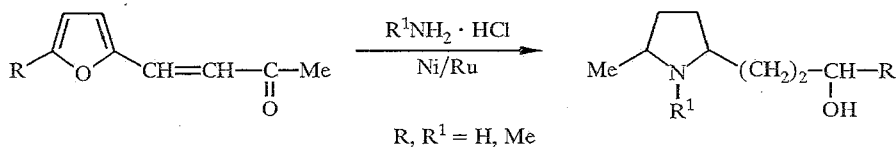
Реакция проводилась в двухфазной системе дихлорметан—карбонаты щелочных металлов и в присутствии таких катализаторов, как хлориды триэтилбензиламмония и гидросульфата тетрабутиламмония, бромид тетраоктиламмония.

На вольфрамкислотных катализаторах при 280...500 °С 4-аминобутанол-1 превращается в пирролидин с выходами, достигающими 80% [16, 23].

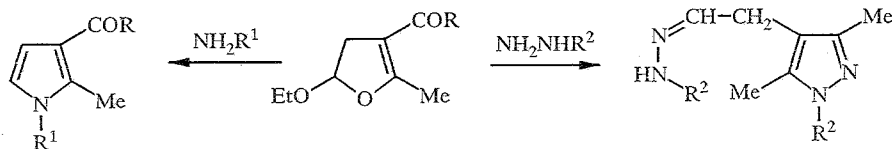


Более низкий выход пирролидина (45%), полученный из диаминобутана, объясняется интенсивным дегидрированием этого соединения и образованием значительного количества 1-пирролина. Для образования указанного продукта благоприятно увеличение количества WO_3 на носителе, времени контакта и разбавления исходного вещества инертным газом. В оптимальных условиях (45% WO_3 на каолине, 480 °С, мольное разбавление 48 : 1) выход 1-пирролина достигает 85% от теоретически возможного. В случае превращения 4-аминобутанола-1 выходы 1-пирролина низки даже в присутствии катализаторов, обладающих сильными дегидрирующими свойствами (оксиды меди и металлов VIII группы). По-видимому, в образовании 1-пирролина определенную роль играет аммиак, присутствующий в зоне реакции при деаминировании 1,4-диаминобутана.

Каталитический синтез производных пиррола и пирролидина осуществлен путем межмолекулярного взаимодействия аммиака или аминов с соответствующими производными фурана и тетрагидрофурана [24]. Так, при взаимодействии фурфурилиденацетона с солями аминов в присутствии никелевого катализатора, промотированного рутением, в кислой водно-спиртовой среде образуются оксиметилпроизводные пирролидина [25]:



2-Метил-3-ацетил(карбэтокси)-5-этокси-4,5-дигидрофуран в реакции с аминами превращается в 1-алкил-2-метил-3-ацетил(карбэтокси)пиррол [26].



R = Me, OEt; R¹ = Alk, R² = H, Ar

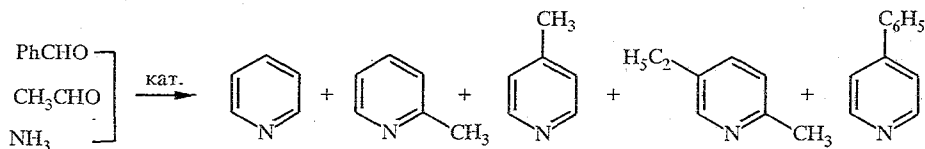
При замене аминов гидразинами образуются замещенные диметилпиразолы.

Взаимодействием замещенных шиффовых оснований с алкенами и алкинами в условиях межфазного катализа с высокими выходами получены замещенные пирролидины и пирроленины [18].

В условиях парогазовой реакции (300...350 °С) имид янтарной кислоты в присутствии фосфатов железа, щелочных и щелочно-земельных металлов подвергается окислительному дегидрированию с образованием малеинамида [27].

Серьезные успехи достигнуты в разработке синтетических методов получения пиридиновых оснований, причем в ряде случаев промышленное производство синтетических метилпиридинов явилось основным способом получения этих соединений [28]. Экономический анализ показывает, что при производстве синтетических пиридиновых оснований для нужд фармацевтической промышленности на уровне 4000 т в год стоимость продукции на 30% ниже, чем при использовании коксохимической смолы [29]. В связи с этим работы по совершенствованию известных методов, отличающихся недостаточно высокой селективностью, и созданию новых продолжаются.

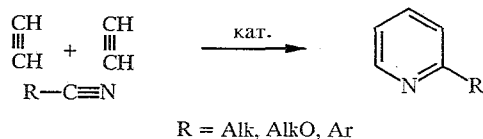
Наиболее распространенным методом газофазного синтеза является конденсация карбонилсодержащих алифатических соединений (формальдегида, ацетальдегида, акролеина, ацетона) и аммиака на алюмосиликатных катализаторах. Исследована сравнительная активность алюмосиликатного катализатора и γ -Al₂O₃ в реакции конденсации ацетальдегида с бензальдегидом и аммиаком при 260...420 °С [30, 31]:



В присутствии алюмосиликатного катализатора образуются преимущественно 2-метилпиридин и 4-фенилпиридин. Для синтеза 4-метилпиридина предпочтительнее γ -Al₂O₃, но этот катализатор быстрее дезактивируется. Выявлено, что в присутствии алюмосиликатного катализатора формальдегид подавляет образование 4-метилпиридина [32].

Получена кинетическая модель скорости накопления пиридиновых оснований, учитывающая торможение продуктами реакции [31].

Описан синтез производных пиридина межмолекулярной конденсацией пентенонитрила на оксидах W, Mo, Zr и на молибдатах Co, Ni, Bi при 525...575 °С с выходом 36...40% [33]. В цикле работ [34—36] была исследована реакция получения метилпиридинов межмолекулярной конденсацией ацетиленом с нитрилами в гомогенной среде в присутствии комплексных кобальтовых катализаторов при 120...220 °С:



Катализатором данной реакции конденсации может служить биядерное комплексное соединение — циклопентадиенил кобальта [37]. Фотохимическое инициирование (350...500 нм) позволяет осуществить реакцию с участием комплексов кобальта при комнатной температуре и получить в качестве основного продукта 2-метилпиридин [38]. Значительному

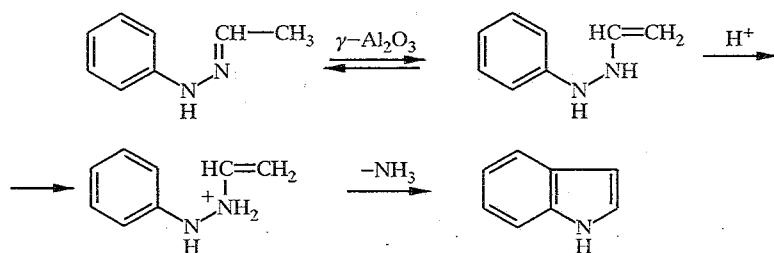
увеличению производительности и селективности процесса способствует применение гетерогенизированных соединений кобальта [39, 40]. В качестве полимерного носителя используется сополимер стирола и алкилвинилсульфоксида.

2,4,6-Триметилпиридин получен конденсацией ацетилен и ацетона с аммиаком или ацетилен и метанола с аммиаком в присутствии горных пород, оксидов цинка, хрома и алюминия [41]. Для конденсации алкинов с аммиаком в пиридиновые основания предложены также фосфаты и фториды непереходных элементов [41—44]. Описан синтез хлорпиридинов конденсацией хлорала с акрилонитрилом в присутствии металлов или их солей, например меди или хлорида одновалентной меди [45].

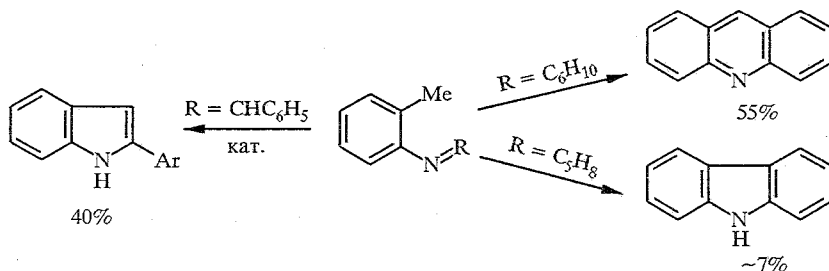
Тетрагидрофуруфуриловый спирт в реакции с аммиаком в присутствии железного катализатора превращается в пиперидин [46]. В качестве промежуточных продуктов предполагается образование пентандиола и 1-амино-5-пентанола.

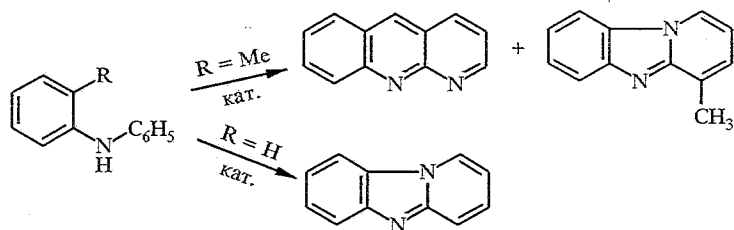
Конденсированные азотсодержащие гетероциклические системы получают в основном методами внутримолекулярной циклизации соединений, содержащих amino- или иминогруппы, а также восстановительным аминированием карбонильных производных циклоалканов и ароматических соединений. В качестве катализатора реакций первой группы часто применяют полифосфорную кислоту либо хлорид цинка [47]. В реакциях гидроаминирования хорошие результаты дают рутениевые или модифицированные рутением никелевые катализаторы [48].

В реакции получения индола и его производных циклизацией фенилгидразона ацетальдегида изучена каталитическая активность оксида алюминия и различных многокомпонентных систем на его основе [49]. Каталитическая активность этих катализаторов связана с наличием на поверхности кислотных центров Льюиса. Предполагается, что первая стадия реакции заключается в изомеризации фенилгидразона на апротонных кислотных центрах и образовании энгидразинового производного, затем элиминируется аммиак и цикл замыкается:

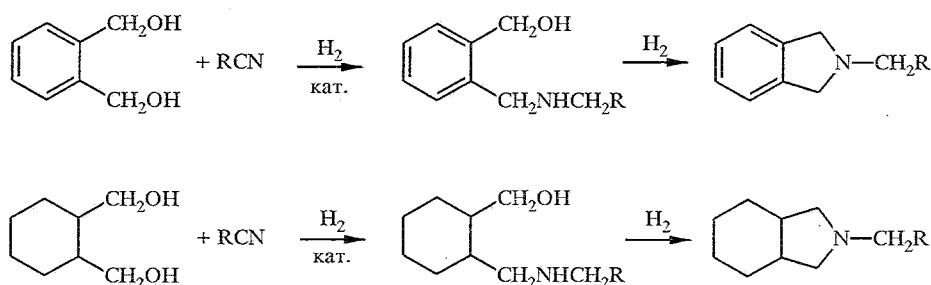


Азотсодержащие ди- и трициклические системы успешно получают парофазной циклизацией азометиновых производных бензола, циклопентана или циклогексана, а также пиридиновых оснований в присутствии дегидрирующего катализатора [50, 51]:

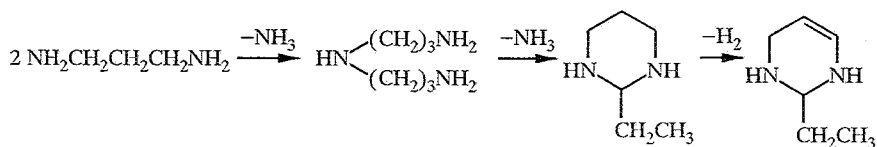




В результате реакции *o*-диоксиметилпроизводных бензола и циклогексана с алифатическими нитрилами образуются *N*-алкилди- и октагидроизоиндолы [52].

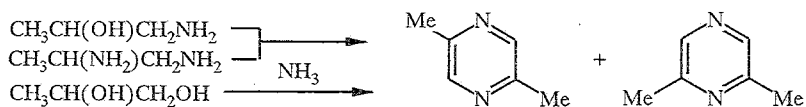


В каталитическом синтезе гетероциклов с двумя гетероатомами азота используется межмолекулярная циклизация бифункциональных соединений типа аминокилкарбинолов и диаминоалканов либо взаимодействие алкандиола с аммиаком или аминами [53]. 1,3-Диаминопропан в присутствии вольфрамкислотных катализаторов при 500 °С циклизуется в гексагидропиримидины с выходом 26% [54]. В качестве промежуточного продукта установлено образование дипропилтриамина:



Образование тетрагидропиримидинов в изученных условиях не превышает 10...15%.

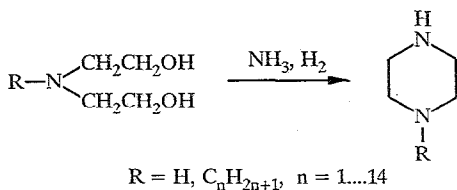
Основными продуктами межмолекулярной дегидратации 1-амино-2-пропанола и 1,2-диаминопропана на меднохромитном катализаторе, как и конденсации 1,2-пропандиола с аммиаком с последующей циклизацией, являются 2,5- и 2,6-диметилпиразины [55]:



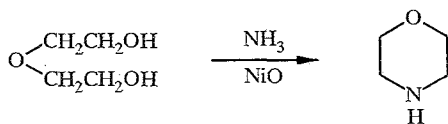
При температурах 230...320 °С в среде водорода чаще всего превалирует 2,5-изомер, выход которого при дегидратации 1-амино-2-пропанола достигает 85%. Соотношение 2,5- и 2,6-диметилпиразинов изменяется в пределах 0,6 : 1 — 20 : 1. Наименее селективно идет превращение 1,2-пропандиамина, из которого в сравнимых количествах наряду с диметилпиразинами образуются пиразин, метилпиразин, а также пиперазин.

Алкандиолы реагируют с аммиаком в присутствии плавленого железного катализатора с образованием пирролидина, N-бутилпирролидина, 1,4-дипирролидилбутана, морфолина, N-этилморфолина, пиперазина и N-алкилпиперазинов [46].

Каталитический синтез пиперазина циклизацией аминоэтанола и его производных является предметом ряда обзоров [53, 56]. Помимо методов, рассмотренных в этих обзорах, пиперазин и его N-алкилпроизводные могут быть получены дегидрациклизацией диэтанолamina и N-алкилдиэтанолaminов в аммиачно-водородной среде на восстановленном плавленом промотированном железном катализаторе [57].



Морфолин образуется в результате реакции диэтиленгликоля с аммиаком в присутствии никельоксидных катализаторов [58—60].



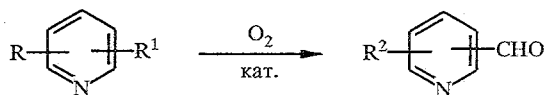
Установлено явление спилловера промежуточных поверхностных частиц.

Приведенные примеры каталитического синтеза азотсодержащих гетероциклических соединений не исчерпывают возможностей использования катализа в данной области химии гетероциклических соединений и показывают пути создания доступных методов получения ключевых соединений этого ряда.

2. ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Каталитическое окисление азотсодержащих гетероциклов исследовалось с целью как создания технологичных методов производства кислородсодержащих производных, так и разработки способов деструкции молекулы в качестве наиболее рационального пути уничтожения остаточных количеств в промышленных стоках и газовых выбросах. Направление каталитической реакции и состав продуктов определяются природой катализатора и особенностями строения гетероциклического соединения. Ряд вопросов этой проблемы рассмотрен в опубликованных ранее монографиях и обзорах [53, 61—67].

Парофазное гетерогенно-каталитическое окисление метилпиридинов кислородом воздуха является удобным методом синтеза соответствующих пиридинальдегидов.

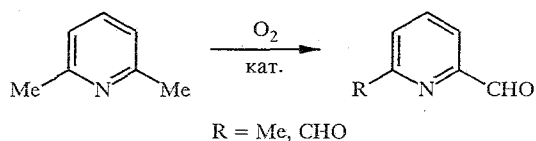


В качестве катализаторов изучены ванадий-молибденооксидные и ванадий-фосфатные системы [61—66]. Сопоставление скоростей превращения изомеров моно- и дизамещенных пиридинов позволило выявить некоторые закономерности, характеризующие влияние строения окисляемой молекулы на ее реакционную способность [68, 69]. Установлена линейная зависимость между логарифмами скоростей общего превращения моно-, ди- и триметилпиридинов и величиной заряда на гетероатоме. Величины логарифмов скоростей образования пиридинальдегидов из этих соединений коррелируют с константами Гаммета. Заместители в положении 5 2-метилпиридина независимо от их донорно-акцепторных свойств понижают скорость как общего превращения, так и образования 2-пиридинальдегида. Наблюдаемое явление объяснено сильным донорно-акцепторным взаимодействием окисляемой молекулы с катализатором. В зависимости от положения метильной группы относительно гетероатома изменяется соотношение разновалентных атомов ванадия в ванадий-молибденооксидном катализаторе в стационарном состоянии после окисления данного метилгетероцикла [69, 70]. Так, после окисления 2-метилпиридина на катализаторе, приготовленном в аммиачной среде и содержащем ванадий и молибден в отношении 1 : 9, соотношение ионов V^{5+} , V^{4+} и V^{3+} равно 5 : 4 : 1. Катализатор, на котором были окислены 3- и 4-изомеры, содержит только ионы V^{3+} и V^{4+} в отношении 7 : 3 и 2 : 3 соответственно. Это свидетельствует о том, что с изменением положения метильной группы в кольце меняется реакционная способность гетероцикла в реакции восстановления оксидов ванадия, которая происходит и в присутствии кислорода. Ионы ванадия разной валентности принимают участие в разных маршрутах процесса окисления. При увеличении в катализаторе концентрации ионов V^{3+} (путем приготовления катализатора в соляно-кислой среде) почти в два раза увеличивается выход продуктов глубокого окисления [72—74]. С другой стороны, ванадий в четырехвалентном состоянии, по-видимому, благоприятствует парциальному окислению. Способность четырехвалентного ванадия в виде иона $(V=O)^{2+}$ участвовать в парциальном окислении продемонстрирована на примере парофазного окисления 2,6-диметилпиридина. Селективность по пиридинальдегидам в присутствии фталоцианина ванадила была сравнима с селективностью окисления на ванадийоксидном катализаторе [67]. Показано, что в результате комплексобразования метилпиридинов с солями ванадила в ИК спектре появляются полосы поглощения, которые можно отнести к карбонильным и карбоксилатным поверхностным структурам [67, 72].

При окислении метилгетероциклических соединений наряду с процессами окислительно-восстановительного характера имеет место взаимодействие окисляемого соединения с кислотно-основными центрами, что, в свою очередь, оказывает влияние на выход продуктов реакции. Например, на ванадий-молибденовом оксидном катализаторе, промотированном щелочными добавками, окисление 3-метилпиридина в 3-пиридинальдегид протекает значительно селективнее, чем на непромотированном.

В случае трегерных катализаторов существенное значение для селективности реакции имеет количество нанесенного каталитически активного соединения. Так, при монослойном покрытии пентоксидом ванадия диоксида титана в модификации анатаза селективность окисления 2-метилпиридина в 2-пиридинальдегид достигает 93% [74]. Катализатор, полученный нанесением 2% оксидов ванадия и молибдена ($V : Mo = 3,7 : 1$)

на карборунд, дает возможность получить 6-метил-2-пиридинальдегид при окислении 2,6-диметилпиридина с выходом 47%. Для описания скорости реакции предложена модель псевдопервого порядка [75]. Для получения 2,6-пиридиндиальдегида окислением 2,6-диметилпиридина лучшими являются ванадий-молибденовые катализаторы, содержащие избыток оксида молибдена ($V : Mo = 1 : 1,5$), модифицированные 0,09% оксида серебра и нанесенные на гранулы алюминия [77].



В присутствии этого катализатора выходы 2,6-пиридиндиальдегида и 6-метил-2-пиридинальдегида достигают 35%.

Повышению селективности окисления азотсодержащих гетероциклов способствует наличие в зоне реакции паров воды, преобразующих поверхностные электроноакцепторные центры в протонодонорные, что изменяет характер взаимодействия пиридинового основания с катализатором [78].

Цеолитные катализаторы, модифицированные соединениями палладия и меди ($CuNaY$, $PdNaY$), способствуют, главным образом, глубокому окислению метилпиридинов [79]. Эти катализаторы интересны тем, что их структура обуславливает влияние стерических факторов на реакционную способность метилпиридинов. При $400^\circ C$ 2,6-диметилпиридин по реакционной способности уступает 3-метилпиридину — самому неактивному в окислительных превращениях пиридиновому основанию.

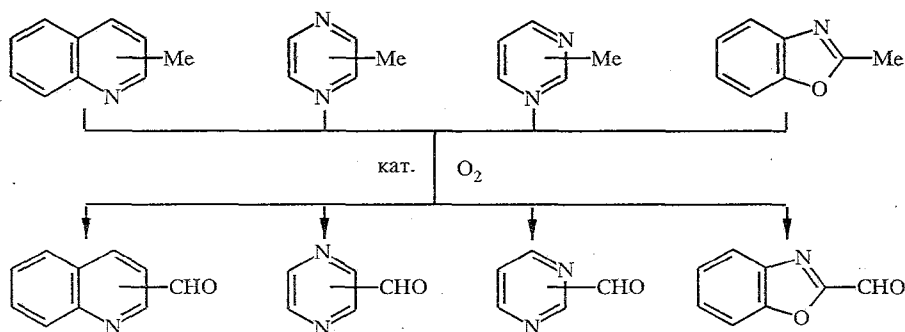
Применение для глубокого окисления пиридина медно-хромового катализатора позволяет уменьшить образование оксидов азота по сравнению с наиболее часто используемым для обезвреживания газовых выбросов платиновым контактом [80]. Для обезвреживания стоков некоторых химико-фармацевтических производств, например сульфомонометоксина и мадрибона, содержащих остаточные количества пиридина и метанола, рекомендованы медно-марганцевые катализаторы и отмечено, что шпинельные фазы снижают их активность [81]. Для глубокого окисления пиридиновых оснований в газовых выбросах на производствах никотиновой кислоты окислительным аммонолизом 2-метил-5-этилпиридина предложен оксидный алюмо-ванадий-железный катализатор, на котором достигается превращение до 88% и практически не образуются оксиды азота [82].

Высокую активность и селективность медно-алюминиевого катализатора, содержащего титан, в глубоком окислении пиридина связывают с присутствием ионов двухвалентной меди в искаженной тетраэдрической конфигурации в изолированном или слабо ассоциированном виде [83]. Катализатор отличается высокой адсорбционной емкостью и селективностью не ниже 99% уже при $150^\circ C$.

В глубоком окислении пиридина и его метилпроизводных при их содержании в газах на уровне 0,0125 г/л высокой активностью характеризуется ванадий-оловянный катализатор, приготовленный сплавлением пентоксида ванадия с оксидом олова (1 : 0,25) при $1600^\circ C$ [84, 85]. На этом катализаторе превращение пиридиновых оснований в диоксид углерода, азот и воду близко к количественному. Приготовление данного сплавного катализатора при высокой температуре обуславливает образование более мелких кристаллитов оксида ванадия на поверхности и более глубокое восстановление ионов ванадия. Как на ванадий-оловянном оксидном, так и на платиновом [86] катализаторах глубокое окисление метилпиридинов по сравнению с пиридином осуществляется при более низких температурах.

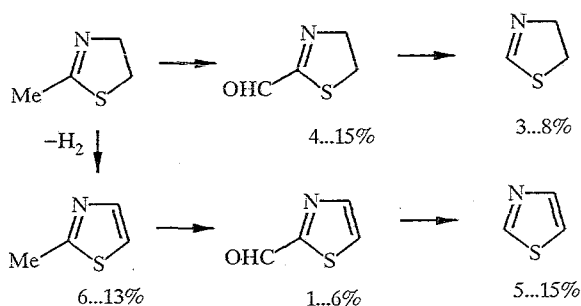
В производстве пестицидов пиридинового ряда стоки, содержащие 3,6-дихлорпиридин-2-карбоновую кислоту (лонтрел), 3,5,6-трихлор-4-аминопиридин-2-карбоновую кислоту (пиклорам) и 4-аминопиридин (авитрол), обезвреживаются озонированием либо фотокаталитически в присутствии ионов переходных металлов V, Fe, Co, Cu, Ni [87].

При парофазном окислении таких гетероциклических соединений, как метилхинолины, метилпиразины, метилпиримидин, метилбензоксазол на ванадий-молибденовых и ванадий-фосфатных катализаторах также, как и в случае производных пиридина, основными продуктами реакции являются соответствующие гетерилальдегиды и оксиды углерода.

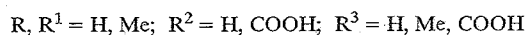
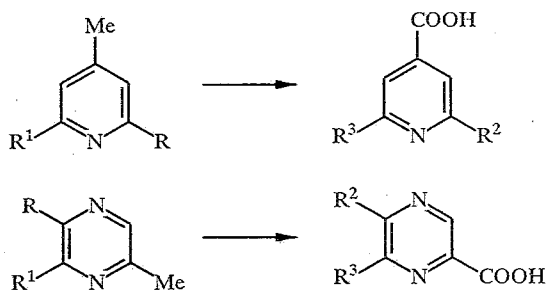


Высокая селективность (80...100%) образования альдегидов наблюдалась в присутствии β -VO(PO₃)₂ и V₂O₅-MoO₃ системы, модифицированной оксидом серебра [68, 88]. В случае 2-метилпиридина, а также 2- и 4-метилпиримидинов одновременно происходит окислительное деметилирование [62, 89]. Из 2-метилпиримидина в присутствии катализатора V₂O₅-Al₂O₃ пиримидин образуется с выходом 42%. 2-Метил-5-арилпиримидин на ванадий-молибденовом катализаторе, как и на цеолите PdCuNaY, претерпевает глубокое окисление и осмоление [90].

Парофазное окисление метилтиазолина на ванадийоксидных катализаторах протекает в трех направлениях: окисление метильной группы с образованием формилпроизводного, деметилирование и дегидрирование цикла, в результате которого образуются тиазол и его производные [91]:



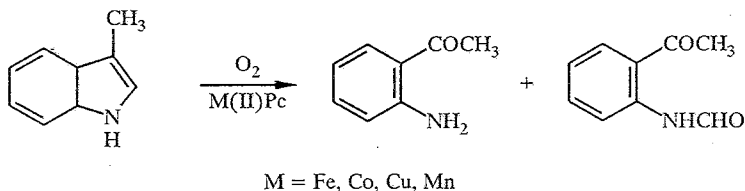
Карбоновые кислоты пиразинового и пиридинового рядов получены в результате жидкофазного окисления в условиях межфазного катализа. В присутствии *t*-C₄H₉OK и 18-краун-6 в растворе 1,2-диметоксиэтана моно- и диметилпроизводные пиразина и пиридина окисляются в карбоновые кислоты с выходом 32...89% [92—96]:



Диметилпроизводные в изученных условиях, как правило, окисляются до дикарбоновых кислот. Исключение составляет 2,6-диметилпирозин, который превращается в 2-метилпирозин-6-карбоновую кислоту. 2-Метилпирозин-5-карбоновую кислоту удалось получить только электрокаталитическим окислением на никельоксидном электроде в присутствии солей кобальта [95]. При 60% конверсии выход кислоты составил 42%. Соединения хрома также благоприятны для образования 2-метилпирозин-5-карбоновой кислоты, но они одновременно интенсифицируют процесс деметилирования.

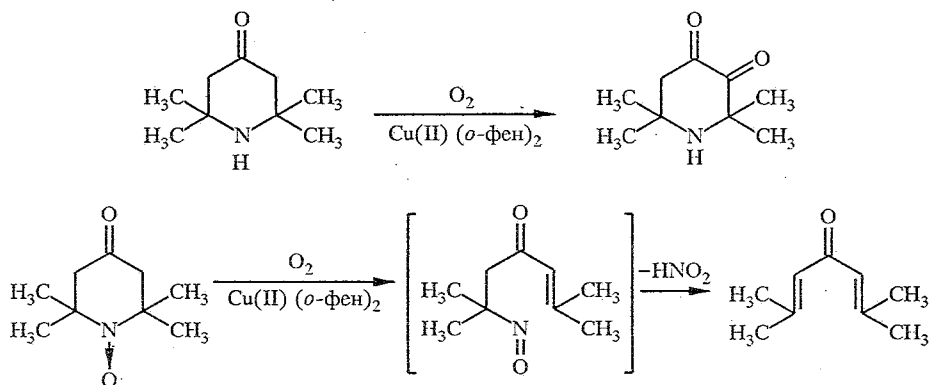
5-(*n*-Метоксифенил)пиримидин-2-карбоновая кислота образуется при окислении 2-стирил-5-(*n*-метоксифенил)пиримидина перманганатом калия в присутствии катализатора трибутилбензиламмонийхлорида [90].

В результате жидкофазного окисления 3-метилиндола кислородом в присутствии фталоцианинов железа, кобальта, марганца или меди при комнатной температуре пятичленный цикл раскрывается и образуются *o*-ацетиланилин и его формильный аналог [97]:



Предполагается, что с кислородом взаимодействует образовавшийся комплекс гетероцикла с катализатором.

o-Фенантролиновые комплексы меди катализируют окисление 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-она и его *N*-оксида молекулярным кислородом в щелочной среде [98]. В первом случае образуется преимущественно 3,4-пиперидиндион. *N*-оксид в изученных условиях окисления разрушается, происходит раскрытие цикла и удаление азота в виде азотистой кислоты.

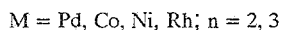
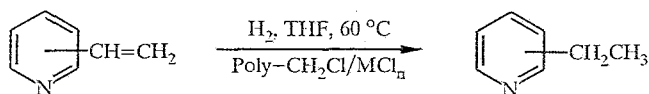


3. ПРЕВРАЩЕНИЯ В АТМОСФЕРЕ ВОДОРОДА

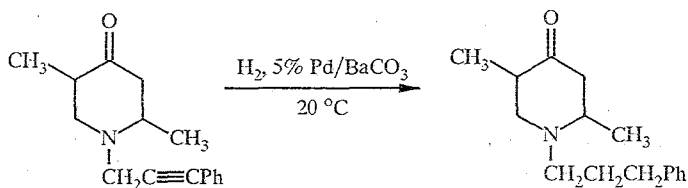
В зависимости от катализатора и условий реакции в атмосфере водорода азотсодержащие гетероциклические соединения подвергались насыщению в боковых функциональных группах, в цикле или одновременно и в заместителе, и в цикле, а также раскрытию цикла и элиминированию заместителей вследствие гидрогенолиза.

В реакциях гидрирования функциональных групп, связанных с гетероциклом, большей частью применялись палладисвые катализаторы на различных носителях. К реакциям этой группы относятся гидрирование олефиновой или ацетиленовой связи в заместителе с образованием алкилпроизводных, восстановление альдегидов и кетонов до карбинолов или алкилпроизводных, а циано-, нитрозо- или нитрогрупп — до соответствующих гетариламинов.

Винилпиридины гидрировали на традиционных никельсвых [99] и гетерогенизированных металлокомплексных катализаторах. Последние получали действием хлоридов металлов (Rh, Pd, Co, Ni) на хлорметилированный поперечно сшитый дивинилбензолом полистирол. Установлено, что наибольшая скорость гидрирования характерна для комплексов палладия. Скорость превращения винильной группы в этильную уменьшается в ряду: 2- > 3- > 4-изомер [53, 100].

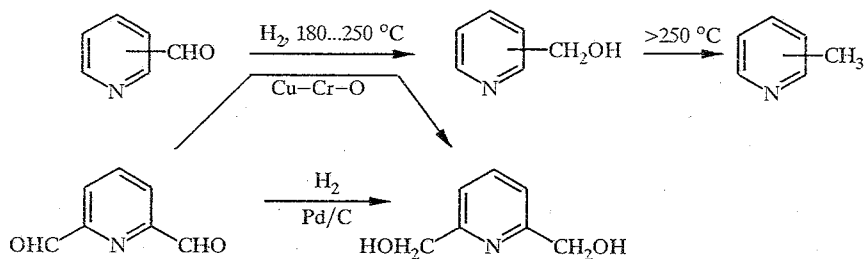


Нанесенный на неорганический носитель (Al₂O₃, SiO₂, BaCO₃, CaCO₃, C) в количестве 2...5% палладий катализировал насыщение ацетиленовой связи в молекуле 1-(3-фенилпропин-2-ил)-2,5-диметил-4-пиперидона. В присутствии лучшего из изученных катализаторов — 5% палладия на карбонате бария — целевой продукт получен с выходом 99% [101].



При гидрировании на никеле Ренея и его модификациях 8-алкенилтиохинолины: 8-хинолилаллилсульфид, 8-хинолилпропенилсульфид и 8-хинолилаллилсульфон превращались в 8-хинолилпропилсульфид (первые два) или подвергались гидрогенолизу (сульфоновое производное) [102].

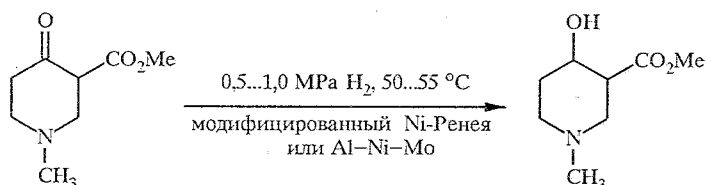
Моноформилпиридины восстановлены до соответствующих оксиметилпиридинов на хромите меди, промотированном солью бария, при 180...250 °С с выходом 66...93%. При температурах выше 250 °С происходит более глубокое гидрирование карбонильной группы с образованием метилпиридинов и гидрогенолиз пиридинового цикла [103]. 2,6-Пиридиндиальдегид гидрировался до 2,6-диоксиметилпиридина с выходом около 30%. При использовании более активного катализатора, например 10% палладия на угле, 2,6-диоксиметилпиридин получен с выходом 89% [64].



Восстановление пиридинальдегидов изучалось также на гетерогенизированном комплексном палладиевом катализаторе. Гидрируемые соединения по общему превращению располагаются в ряду: 2-пиридинальдегид = 6-метил-2-пиридинальдегид > 4-пиридинальдегид > 2,6-пиридиндиальдегид > 3-пиридинальдегид [53].

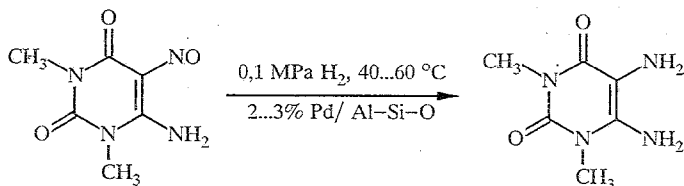
Относительно гидрирования альдегидов в ряду других N-гетероциклов сведений мало. Так, 2-метил-4-аминопиримидин-5-карбальдегид на катализаторе 4% палладия на угле превращен в 2-метил-4-амино-5-оксиметилпиримидин с выходом 90% [104].

Гидрирование кетопроизводных гетероциклов изучалось на никелевых и алюмоникельмолибденовых катализаторах. Например, N-метил-3-карбометоксипиперидин-4-он прогидрирован в N-метил-3-карбометокси-4-оксипиперидин с выходом 82,6% [105].

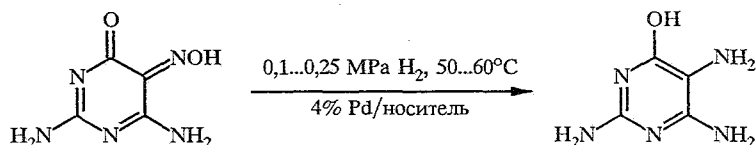


Избирательное гидрирование нитрогрупп в молекулах гетероциклических соединений изучалось с целью разработки методов производства соответствующих аминопроизводных, являющихся полупродуктами в синтезах ряда лекарственных препаратов.

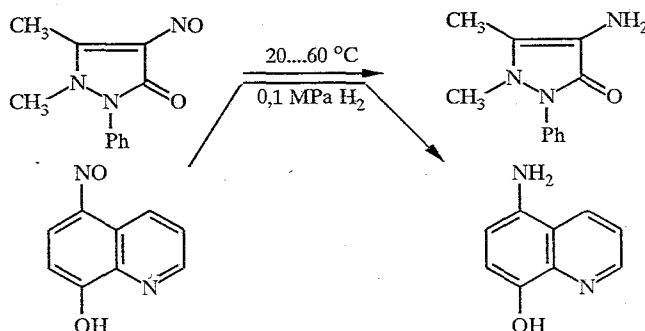
Гидрирование 1,3-диметил-6-амино-5-нитрозурацила проводилось на палладиевых катализаторах с содержанием 2...3% палладия на алюмосиликатном носителе. При этом достигнуто селективное образование 1,3-диметил-5,6-диаминоурацила [106].



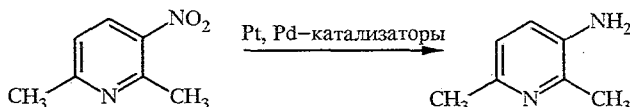
В реакции гидрирования 2,4-диамино-5-изонитрозо-6-оксопиримидина в присутствии катализатора с содержанием 4% палладия получен 2,4,5-триамино-6-оксопиримидин с выходом 68%. Установлена возможность многократного (8 раз) использования катализатора при сохранении им начальной активности [107].



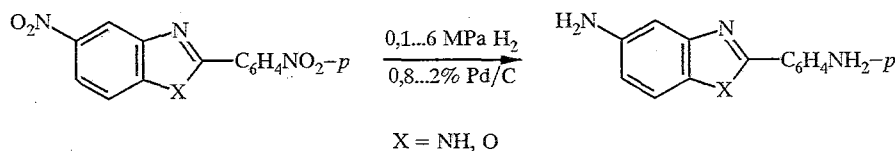
На металлах платиновой группы изучено гидрирование нитрозоантипирина и 5-нитрозо-8-оксихинолина. По активности металлы располагаются в ряду: Pt > Ru > Rh > Pd, причем нанесение металлов на носители (C, Al₂O₃, BaSO₄, CaCO₃) обуславливает повышение скорости гидрирования в 3...10 раз по сравнению с чернями. Скорость гидрирования нитрозоантипирина в два раза выше, чем нитрозооксихинолина [108].



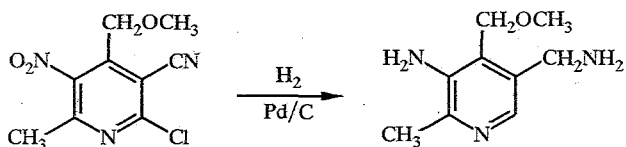
На платиновых и палладиевых катализаторах изучено гидрирование нитропроизводных метилпиридинов. Установлена зависимость селективности восстановления нитрогруппы до аминогруппы от ее положения в молекуле: 2,6-диметил-3-нитропиридин превращается в 2,6-диметил-3-аминопиридин легко и гладко, а 2,6-диметил-4-нитропиридин в аналогичных условиях образует побочные продукты [109].



При гидрировании функциональных групп, расположенных на некотором расстоянии от азотсодержащего гетероцикла, не наблюдается влияния последнего на процесс. На алюмопалладиевых катализаторах (Pd/Al₂O₃) осуществлено гидрирование 4-(2-нитроанилино)пиридина в 4-(2-аминоанилино)пиридин [110]. Даже при наличии в гидрируемой молекуле нескольких ненасыщенных циклов удается осуществить избирательное гидрирование определенной функции. На катализаторах 0,8...2,0% палладия на угле нитропроизводные 2-фенилбензимидазола и 2-фенилбензоксазола гидрируются до соответствующих аминопроизводных [111].



Скорость и последовательность гидрирования при наличии двух нитрогрупп в молекуле зависит от положения этих групп и природы гетероцикла [111]. При наличии в молекуле гетероциклического соединения разных восстанавливаемых групп возможно одновременное гидрирование обеих групп. В присутствии палладия на угле осуществлено гидрирование 2-метил-3-нитро-4-метоксиметил-5-циано-6-хлорпиридина в 2-метил-3-амино-4-метоксиметил-5-аминометилпиридин [112].

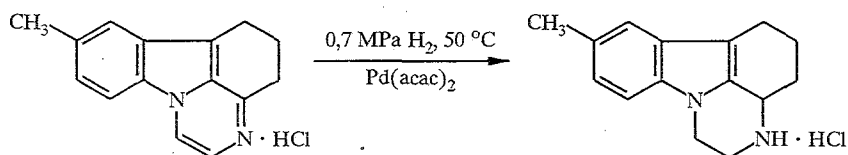


Гидрирование 2-метил-4-амино-5-цианпиримидина в водном растворе при комнатной температуре в присутствии палладия на угле обеспечивает превращение в 2-метил-4-амино-5-аминометилпиримидин с 90% селективностью, наличие побочного продукта 2-метил-4-амино-5-оксиметилпиримидина свидетельствует о взаимодействии с водой [113]. В гидрировании цианпроизводных пиримидина до соответствующих аминов применялся также скелетный никель, промотированный титаном [114].

Гидрирование N-гетероциклических соединений может приводить также к образованию продуктов насыщения самого цикла. Так, в присутствии гомогенных комплексов палладия и родия, а также на палладии и родии, нанесенных на уголь или оксид алюминия, пиррол гидрируется в пирролидин. На родиевых катализаторах выход пирролидина составил 29...100%, а на палладиевых 8...13% [115].

Наблюдалось гидрирование пиридинового кольца арилпиридинов и других соединений, содержащих пиридиновый цикл [116]. 4-Нитропиридин может быть прогидрирован в 4-аминопиперидин [117]. Примеси тиофена (до определенных концентраций) способствуют гидрированию пиридина в присутствии Rh/SiO₂ катализатора [118]. Проведено полное гидрирование различных пиридиновых оснований на промышленных катализаторах с выходом соответствующих продуктов до 93% [119, 120]. Гидрирование цикла изоникотиновой кислоты на различных катализаторах изучалось в работах [121, 122].

Производные дигидропиридинов гидрируются либо в тетрагидропиридины, либо в пиперидины в зависимости от условий проведения процессов [123]. Ряд дигидрохинолинов превращен в соответствующие тетрагидрохинолины [124]. 3-Карбэтокси-2-дегидрохиноклидин гидрируется в 3-карбэтоксихиноклидин с выходом 60...65% на Ni-катализаторе [125] и 98% в присутствии NiO-контакта [126]. Осуществлено гидрирование пиазинового цикла 1,10-триметил-8-метилпиазино-(1,2a)-индола в соответствующее производное пиперазина с выходом выше 80% при использовании бисацетилацетоната палладия [127].



На скелетном никелевом катализаторе в зависимости от примененного растворителя при превращении N-оксида 2-(2-окси-5-метилфенил)бензтриазола имело место образование продуктов либо гидронолиза: *o*-фенилендиамин и *o*-амино-*n*-крезола, либо гидрирования молекулы: 4,5,6,7-тетрагидро- и 1,3,4,5,6,7,8,9-октагидро-2-(2-окси-5-метилфенил)бензтриазолов. Изменение скорости и глубины гидрирования субстрата при переходе от спиртовой к водно-щелочной среде объяснено влиянием растворителя на содержание водорода в катализаторе и на соотношение различных форм водорода [128, 129].

Комплекс родия (*трис*-трифенилфосфинродий хлорид), закрепленный на фосфинированных полистиролдивинилбензолных смолах со степенью сшивки 2 и 20%, применен в региоселективном гидрировании серу- и азотсодержащих циклических полиядерных соединений [130].

С целью очистки нефтепродуктов от примесей азотсодержащих соединений проведено деазотирование на нитридах хрома, молибдена, титана и ванадия, которые были применены вместо традиционных для подобных реакций никель-молибденовых или кобальт-вольфрамовых катализаторов, нанесенных на оксид алюминия. Нитриды хрома и титана оказались малоактивными, нитрид ванадия обладал средней активностью, а нитрид молибдена проявлял наибольшую активность в данной реакции [131].

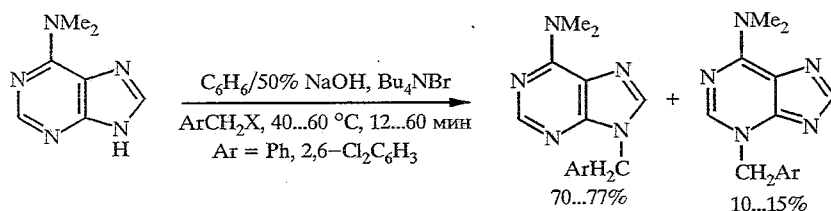
Приведенные выше примеры реакций и катализаторов превращений азотсодержащих гетероциклов не исчерпывают все их разновидности, известные до настоящего времени, но могут служить иллюстрацией синтетических возможностей в этом ряду соединений и осуществления каталитических процессов защиты окружающей среды от загрязнений как самими гетероциклами, так и образующимися при их окислительном превращении оксидами азота.

4. СИНТЕЗЫ ПРОИЗВОДНЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

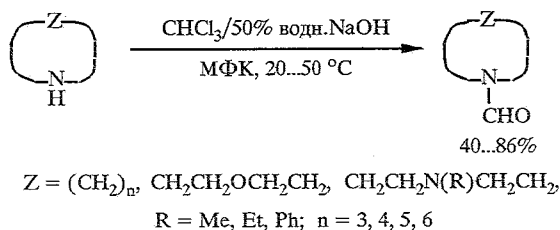
Каталитические методы используются в синтезах значительного числа разнообразных производных азотсодержащих гетероциклов. В зависимости от строения гетероциклического соединения при этом синтезируются производные по атому азота цикла либо осуществляется модифицирование по заместителю. К первой группе синтезов относятся реакции N-алкилирования и N-карбонилирования, а вторую составляют многочисленные превращения с участием функциональных групп заместителя: винил-, этинил-, карбонил-, карбинолил- и карбоксилгрупп, находящихся в непосредственном соседстве с гетероциклом или на некотором расстоянии от цикла.

4.1. Реакции N-алкилирования

В реакциях N-алкилирования в ряду гетероциклических соединений с успехом применяются методы межфазного катализа, базирующиеся на воздействии щелочного агента (твердого или раствора) и катализатора межфазного переноса (четвертичная соль или краун-эфир). Алкилирование моно-, ди-, три- и тетразолов гептилдиметил-3-галогенпропилсиланами осуществлено в системе бензол— 60% KOH в присутствии гидросульфата тетрабутиламмония. Пиррол в этих условиях алкилируется не только по атому азота цикла, но и по атомам углерода C₂ и C₃. Карбазол, пиразол, имидазол, бензимидазол и 1,2,4-триазол превращаются региоспецифично в N₁-производные, бензотриазол — в N₁- и N₂- производные, а тетразол образует региоспецифично 2-алкилированное соединение [132, 133].



Насыщенные азотистые гетероциклы в условиях межфазного катализа взаимодействуют с дихлоркарбеном с образованием N-формилпроизводных [144]. Реакцию проводят в двухфазной системе хлороформ—50% водный NaOH в присутствии катализатора межфазного переноса. Образующийся при этом дихлоркарбен переносится катализатором в виде $R_4N^+CCl_2X^-$ в органическую фазу, где происходит внедрение дихлоркарбена по связи N—H. В присутствии фторида тетрабутиламмония осуществлено N-формилирование азетидина, пирролидина, пиперидина, морфолина, 1-N-гексагидроазепина и 1-метил-, 1-этил- и 1-фенилпиперазинов с выходами соответствующих альдегидов до 86% [145, 146].



На примере N-формилирования пирролидина изучено влияние аниона тетрабутиламмония на ход реакции и установлено, что фторидная соль обеспечивает в 1,7 раза большую скорость реакции, чем хлорид и почти в 8 раз большую, чем йодид. Наиболее медленно реакция протекает в присутствии хлората тетрабутиламмония (скорость в 16 раз меньше, чем в присутствии фторида). Катионная часть катализатора в меньшей мере влияет на реакцию. При применении тетрабутиламмония и триэтилбензиламмония скорости реакции близки. Влияние природы анионов на скорость N-формилирования, возможно, обусловлено их "различным сродством к поверхности раздела фаз", гидрофильностью аниона. Реакционная способность циклических аминов в отношении присоединения дихлоркарбена уменьшается в ряду пирролидин > пиперидин > 1N-гексагидроазепин > морфолин соответственно значениям их основности — 11,27, 11,12, 10,00 и 8,70. Азетидин оказался наименее реакционноспособным в отношении образования N-формилпроизводного, хотя характеризуется наибольшей основностью среди изученных вторичных аминов. Возможно, причиной этого является низкая стабильность промежуточного иона из-за напряжения в четырехчленном цикле. Низкие выходы N-формилпроизводных алкилпиперазинов могут быть обусловлены дезактивацией катализатора вследствие взаимодействия с третичным атомом азота и образования илида. 1-Фенилпиперазин, проявляющий значительно меньшую способность к образованию илида, превращается в N-формильное производное с таким же выходом, как и в аналогичных условиях пирролидин или пиперидин [145, 146].

N-Формилирование пирролидина осуществлено также в присутствии бетаинов аминокислот, при этом выходы N-формилпирролидина в зависимости от строения аминокислоты и времени реакции составляли от 24 до 64%. Реакция проводилась в системе CHCl_3 —50% NaOH. В присутствии бетаинов α -, β - и γ -аминокислот реакция N-формилирования пирролидина в большинстве случаев длилась от 3 до 6 ч. Самый высокий выход целевого продукта получен при применении бетаина 1-N-диметилпролина в качестве катализатора, в присутствии которого реакция завершилась в течение одного часа. С низким выходом в этой серии экспериментов реакция протекала в присутствии бетаинов N-триметил- α -аминомасляной кислоты, L-тиопролина и гидрохлорида бетаина никотиновой кислоты [147, 148].

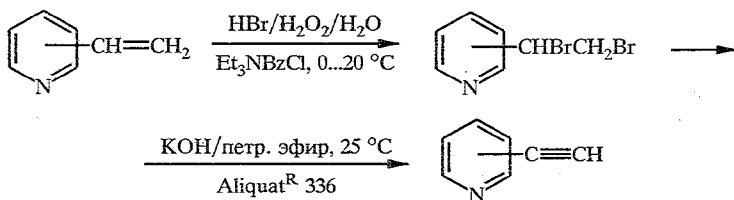
Механизм катализа цвиттер-ионной солью [149] предполагает связывание дихлоркарбена через взаимодействие с карбоксилатанионом и образование $-\text{N} \cdots \text{C}(=\text{O})\text{OCCl}_2$, более липофильного, способного мигрировать в объем. В пользу такого толкования говорит и тот факт, что выраженной зависимости между липофильностью "ониевой" части бетаинов и их каталитической активностью не наблюдалось. Увеличение расстояния между полюсами диполя в молекулах бетаинов на основе α -, β - и γ -аминокислот не обуславливает роста их активности в реакциях с участием дихлоркарбена.

4.2. Синтезы на основе реакций функциональных групп при гетероцикле

Ниже рассмотрены реакции винил-, галоген-, карбонил- и нитрилзамещенных гетероциклов в зависимости от катализатора и положения функциональной группы при гетероцикле.

В присутствии хлорида триэтилбензиламмония в двухфазной системе 30% водный раствор H_2O_2 -HBr— CCl_4 2-винил- и 3-винилпиридин присоединяют бром. Выходы 2- и 3-(α, β -дибромэтил)пиридинов составляют 81 и 82% [150].

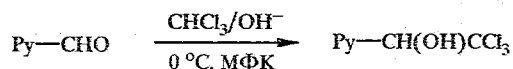
Галогенэтилпиридины, в свою очередь, могут быть дегидрогалогенированы. В присутствии хлорида триоктилметиламмония (Aliquat[®] 336) в системе петролейный эфир—твердый KOH смесь 3-(1,2-дихлорэтил)пиридина и 3-(1-хлорвинил)пиридина дегидрогалогенируется, а в качестве продукта получают 3-этинилпиридин с выходом 51%. В аналогичной реакции 2-(1,2-дибромэтил)пиридина 2-этинилпиридин получен с препаративным выходом 13%, что объясняется его высокой лабильностью и большими потерями в процессе выделения. В качестве катализаторов реакции дегидрогалогенирования были применены также бромид тетраоктиламмония, бромид додецилбензилдиметиламмония, хлорид гексадецилбензилдиметиламмония и хлорид тетрадецилбензилдиметиламмония [150].



При расположении атомов галоида непосредственно у углеродного атома цикла в условиях межфазного катализа осуществлено их замещение на феноксигруппу. В двухфазной системе жидкость—твердое тело галогенпиридины взаимодействуют с фенолятами щелочных металлов. Катализаторами фазового переноса в этой реакции служили четвертичные фосфониевые соли,

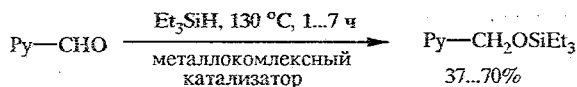
4.3. Реакции карбонильных производных

При воздействии на азинкарбальдегиды хлороформа в щелочной среде в условиях межфазного катализа образуются азин (трихлорметил)карбинолы. Исходя из 2-пиридинкарбальдегида, 3-пиридинкарбальдегида и 6-метил-2-пиридинкарбальдегида синтезированы в системе жидкость—жидкость в присутствии хлорида триэтилбензиламмония соответствующие пиридил-трихлорметилкарбинолы с выходами 25, 20 и 30%, а в системе жидкость—твердое тело выходы целевых продуктов из первых двух альдегидов составляли 50 и 28% соответственно. 4-Пиридинкарбальдегид в условиях эксперимента во взаимодействие с трихлорметильным анионом не вступает, так как подвергается реакции Канниццаро. 6-Метил-2-пиридил (трихлорметил)карбинол получен с 21% выходом в системе CHCl_3 —50% водный NaOH в присутствии хлорида (8*S*,9*R*)-*N*-цинхонидина (продукт обнаруживал небольшое оптическое вращение). Если в качестве катализатора в этой реакции применить хлорид тубокуарина, реакция не происходит [156].



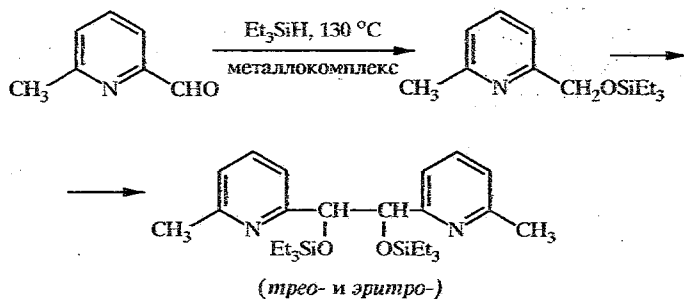
Py = 2- и 3-пиридил, 6-метил-2-пиридил

При использовании металлокомплексных катализаторов пиридинальдегиды вступают в реакцию гидросилилирования. В качестве катализаторов применены комплексы родия, рутения, палладия. По активности в гидросилилировании триэтилсианом 2-пиридинальдегида изученные катализаторы располагаются в ряд: $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_2\text{Cl}_2 > \text{Rh}(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})\text{H} > \text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{Cl} > \text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2 > \text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2 > \text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$. Скорость гидросилилирования уменьшается после 2 ч от начала реакции, что обусловлено тормозящим воздействием образующегося эфира, являющегося более сильным донором электронов, чем исходный пиридинальдегид, и необратимо связывающим катализатор.

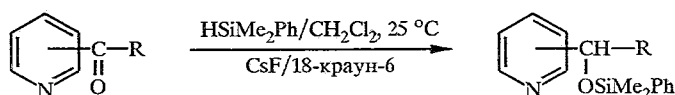


Py = 2-, 3-, 4-пиридил

6-Метил-2-пиридинальдегид на изученных катализаторах при 130°C в реакции с триэтилсианом превращается в 6-метил-2-(триэтилсилоксиметил)пиридин и в *трео*- и в *эритро*-изомеры дисилилового эфира ди(метилпиридил)этандиола. На рутениевых катализаторах имеет место образование моноэфира, а на родиевых комплексах, содержащих карбонил, соотношение выходов моно- и диэфиров составляет 1 : 1,5. Пиррол-2-альдегид при 130°C в присутствии родиевых катализаторов не гидросилилируется триэтилсианом [157, 158].

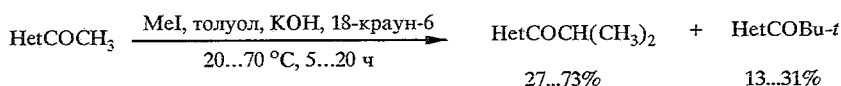


Гидросилилирование пиридиновых альдегидов более мягко и полно протекает в присутствии 18-краун-6 и фторида цезия. Взаимодействие диметилфенилсилана с 2-, 3-, 4-пиридинальдегидами и 6-метил-2-пиридинальдегидом осуществлено при комнатной температуре в осушенном дихлорметане. Выходы соответствующих диметилфенилсилильных эфиров составили 54% (3-изомер) и 67% (2-изомер), производное 6-метил-2-пиридинальдегида получено с выходом 58% [159, 160]. Аналогичная реакция протекает также с метилпиридилкетонами, соответствующие производные получены с 60...71% выходами [161].



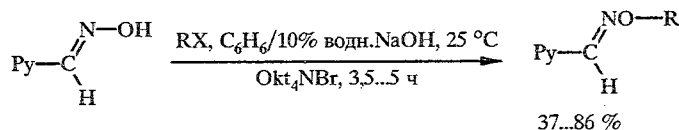
Реакция гидросилилирования изучалась также в присутствии галогенметаллатов. 3-Ацетилпиридин при воздействии эквимольного количества диметилсилана в присутствии цинката N-бензил-N-метилэфедрина при комнатной температуре превращен в эфир $\text{C}_5\text{H}_4\text{NCHMeOSiHPh}_2$, гидролизом которого получен 1-(3-пиридил)этанол с 50% оптическим выходом. В качестве катализаторов кроме дибромдихлороцинката (II) N-бензил-N-метилэфедрина были испытаны гексахлорплатинат (IV) и бромтрихлорродат (III) [161].

Алкилтетарилкетоны в условиях межфазного катализа могут быть алкилированы по алкильной группе. N-Алкилацетилпирролы при 45°C в системе жидкость—твердое тело (алкилойдид—KOH) алкилируются по кетогруппе. Таким образом при воздействии метилйодида были синтезированы (изопропил) (1-алкил-2-пирролил)кетоны. Если в качестве алкилирующего реагента применяют этилийодид, температуру реакции следует поднять до 70°C . Ацетилпиридины при комнатной температуре в системе толуол (или бензол)—гидроксид калия в присутствии 18-краун-6, взаимодействуя с метилйодидом, превращаются в изопропилпиридилкетоны или даже в *трет*-бутилпиридилкетоны, если в реакцию вступают 2- или 4-ацетилпиридины [162, 163].



Het = пирролил, 1-метилпирролил, 1-этилпирролил,
2-, 3-, 4-пиридил

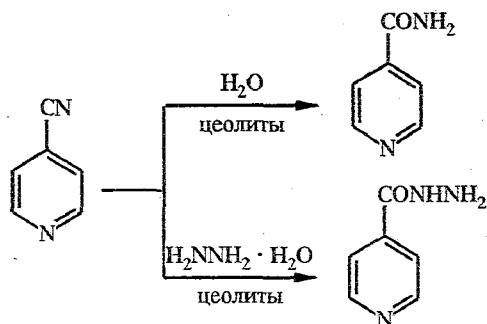
Альдоксимы пиридина (*E*-изомеры) в системе бензол—10% водный NaOH в присутствии бромиды тетраоктиламмония при воздействии алкил- или бензилгалогенидов превращаются региоспецифично в соответствующие *O*-эфиры. Таким образом были синтезированы метил-, этил-, изопропил-, бутил-, амил- и бензил-*O*-эфиры изомерных пиридинальдоксимов. В этих реакциях 3-пиридинальдоксим оказался значительно активнее 4-пиридинальдоксима [163].



Py = 2-, 3-, 4-пиридил

R = Me, Et; *i*-Pr, *n*-Bu, *n*-C₅H₁₁, PhCH₂; X = Cl, Br, I

Цеолитные катализаторы были испытаны в реакции гидратации 4-цианпиридина в изоникотинамид. Установлено, что существенное влияние на ход этой реакции оказывают кислотно-основные свойства катализатора. На цеолитах NaY и Na-морденит выход изоникотинамида достигал 90%. На синтетических цеолитах осуществлен гидролитический гидразиолиз 4-цианпиридина в гидразид изоникотиновой кислоты. При взаимодействии с гидразингидратом в водной среде в присутствии модифицированных ионами щелочных металлов цеолитов гидразид изоникотиновой кислоты получен с выходами от 41 до 65%. В зависимости от щелочного металла имело место повышение выхода в последовательности Cs < Rb < K < Na. Низкие выходы целевого продукта на модифицированных калием, рубидием и цезием цеолитах предположительно обусловлены усиленными побочными реакциями с образованием таких продуктов, как изоникотинамид и 2,5-ди-(4-пиридил)-1-аминотриазол. На цеолите NaX в оптимальных условиях выход целевого продукта составлял 60...63% [164, 165].



Приведенные примеры каталитических превращений производных азотсодержащих гетероциклов являются лишь некоторой иллюстрацией синтетических возможностей, открывающихся в условиях как гетерогенного, так и гомогенного катализа. Это направление в катализе постоянно развивается и не только вносит существенный вклад в препаративный синтез ряда практически ценных продуктов, но и обогащает теоретические представления о механизме катализа.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Современное представление о катализе как о химическом явлении обуславливает зависимость каталитического эффекта не только от свойств катализатора, его способности вступать в окислительно-восстановительные и кислотно-основные взаимодействия с субстратом, но и от природы и структуры соединения, подвергнутого действию катализатора. Как это следует из примеров реакций окисления, даже небольшие изменения в структуре окисляемой молекулы вызывают коренные изменения в механизме реакции, процессах формирования катализатора и его дезактивации.

Разрабатываемые инструментальные методы исследования поверхностных взаимодействий и фиксирования промежуточных состояний, а также разделения и анализа сложных многокомпонентных смесей должны способствовать дальнейшему углублению интереса к каталитическим превращениям гетероциклических соединений, характеризующихся наличием в молекулах нескольких реакционноспособных центров, взаимодействующих с катализатором, и отличающихся повышенной склонностью к образованию с катализатором стабильных комплексных соединений или прочно адсорбирующихся на поверхности. Достижения в изучении механизма каталитических реакций методами молекулярных пучков, современной лазерной техники и ионных пучков [166], а также в области

применения квантовой химии к оценке поверхностных промежуточных структур [167] создают большие возможности установления подлинных механизмов взаимодействия наиболее распространенных катализаторов с простейшими представителями гетероциклических соединений. С другой стороны, как это отмечал Г. К. Боресков, "Химия представляет для поиска катализаторов практически неограниченное число веществ и их композиций" [168]. В руках химика множество рычагов, с помощью которых возможно изменять направление и селективность каталитической реакции путем изменения дисперсности металлов [169] либо введения добавок в оксидные системы с целью изменения валентного состояния основных компонентов катализатора или кислотно-основных свойств поверхности [170]. Реакционная среда также оказывает влияние на процессы формирования активного катализатора [171], особенно это относится к гетероциклическим соединениям, в ряде случаев проявляющим не только активирующее, но и отравляющее действие на катализатор.

В свете этого, а также учитывая малотоннажность ряда процессов каталитического производства гетероциклических соединений, особо перспективными в аспекте промышленного осуществления являются методы жидкофазного катализа с применением как гомогенных, так и гетерогенизированных металлокомплексных катализаторов, ионообменных смол и катализаторов фазового переноса. На основе металлокомплексных соединений созданы бифункциональные катализаторы, в присутствии которых с успехом осуществлены последовательно каталитические реакции двух типов: свойственные для металлокомплексов (гидрирование, гидросилилирование) и ониевых солей (реакции фазового переноса) [172—174]. Именно в синтетической химии гетероциклических соединений и их элементоорганических производных, каталитическим превращениям которых в последние годы уделяется большое внимание [144, 175, 176], использование бифункциональных катализаторов весьма перспективно. Конструирование металлокомплексов с оптически активными лигандами открывает новые возможности осуществления асимметрического синтеза, что особенно важно в производстве биологически активных препаратов и их полупродуктов.

Наряду с решением синтетических задач дальнейшее развитие каталитических превращений гетероциклических соединений обогатит и общие представления о сущности каталитических явлений и механизмах взаимодействия катализатора с субстратом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кофман А. М., Голендер В. Е., Лейтис Л. Я., Рубина К. И., Шиманская М. В., Розенблит А. Б. // ХГС. — 1985. — № 1. — С. 109.
2. Лейтис Л. Я., Сколмейстере Р. А., Янсоне Д. П., Рубина К. И., Шиманская М. В. // Изв. АН ЛатвССР. — 1989. — № 5. — С. 579.
3. Шиманская М. В., Лейтис Л. Я. // ХГС. — 1989. — № 5. — С. 579.
4. Овчинников В. Г. // Итоги науки и техники. Органическая химия. — М., 1990. — Т. 16. — С. 283.
5. Промоненков В. К., Кобраков К. И., Швахгеймер М.-Г. А., Руденко В. А., Шиманская М. В., Лейтис Л. Я. // Итоги науки и техники. Органическая химия. — М., 1990. — Т. 16. — С. 314.
6. Лейтис Л. Я., Сколмейстере Р. А., Рубина К. И., Янсоне Д. П., Шиманская М. В. // ЖАХ. — 1986. — Т. 40. — С. 386.
7. Zecchina A., Stone F. S. // J. Catal. — 1986. — Vol. 101. — P. 227.
8. Жанлеисов Н. У., Пельменищikov А. Г., Паукишис Е. А., Жидомиров Г. М. // Кинетика и катализ. — 1987. — Т. 28, № 1. — С. 194.
9. Синило М. Ф., Степанова Е. А., Комаров В. С. // Кинетика и катализ. — 1989. — Т. 30, № 5. — С. 1196.
10. Васильев А. Е., Давыдов А. Б. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. — 1985. — Т. 30, № 4. — С. 395.
11. Розенберг Г. Я., Макаров К. Н. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. — 1985. — Т. 30, № 4. — С. 387.

12. Могилевич И. М., Мейя Н. В. // Хим.-фарм. журн. — 1989. — Т. 23, № 3. — С. 361.
13. Алюшин М. Т., Грицаенко И. С., Каменская М. В. // Синтетические и биологические полимеры: Тр. ВНИИФ. — 1990. — Т. 28. — С. 5.
14. Лидак М. Ю., Гиллер С. А. // Пути синтеза и изыскания противоопухолевых препаратов. — М.: Медгиз. — 1962. — С. 150.
15. Гембицкий П. А., Лойм Н. М., Жук Д. С. // Усп. химии. — 1966. — Т. 35, № 2. — С. 229.
16. Ошис Я. Ф. Дис. ... канд. хим. наук, Рига. — 1982.
17. Андерсон А. А., Симонян С. П., Шиманская М. В. // ХГС. — 1985. — № 1. — С. 109.
18. Кузнецов В. В., Простаков Н. С. // ХГС. — 1990. — № 1. — С. 5.
19. Lukevics E., Dirnens V. V., Goldberg Y. S., Liepinsh E. E., Kalvinsh I. Ya., Shymanska M. V. // J. Organomet. Chem. — 1984. — Vol. 268, N 21. — P. C29.
20. Lukevics E., Dirnens V. V., Goldberg Y. S., Kalvinsh I. Ya., Shymanska M. V. // Organometallics. — 1985. — Vol. 4, N 9. — P. 1648.
21. Lukevics E., Dirnens V. V., Goldberg Y. S., Liepinsh E. E. // J. Organomet. Chem. — 1986. — Vol. 316, N 3. — P. 249.
22. Дирненс В. В., Гольдберг Ю. Ш., Лукевиц Э. // ДАН. — 1988. — Т. 298, № 1. — С. 116.
23. Ошис Я. Ф., Андерсон А. А., Шиманская М. В. // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. — 1987. — № 1. — С. 67.
24. Контактные реакции фурановых соединений / Под ред. М. В. Шиманской. — Рига: Зинатне, 1985. — 301 с.
25. Krivenko A. P., Nikolajeva T. G., Komiagin N. T. // Vth Intern. Symp. of furan chemistry: Abstracts. — Riga, 1988. — P. 11.
26. Karakhanov E. A., Runova E. A., Vartanian M. M., Tanchuk N. M. // Vth Intern. Symp. of furan chemistry: Abstracts. — Riga, 1988. — P. 113.
27. Pat. 4515965 USA / S. S. Hupp // С. А. — 1985. — Vol. 103. — 54569.
28. Ивановский А. П. // Итоги науки и техники. Органическая химия. — М., 1990. — Т. 16. — С. 3.
29. Назарова У. Д., Ахмеров К. М., Ен Хен Ли, Шарф В. Э. // Катализ и каталитические процессы химфармпроизводства: Тез. докл. II Всесоюз. конф. — М., 1989. — Т. 1. — С. 185.
30. Лиепиня И. М., Славинская В. А., Силе М. К., Авотс А. А., Караханов Р. А. // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. — 1989. — № 3. — С. 334.
31. Лиепиня И. М., Славинская В. А., Силе М. К., Авотс А. А., Караханов Р. А. // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. — 1989. — № 3. — С. 339.
32. Пат. 59 176434 Яп. / С. Ясуда, Н. Абэ // РЖХ. — 1987. — 7Н182П.
33. Pat. 4599422 USA / R. L. Atey // РЖХим. — 1987. — 6Н171П.
34. Vonnemann H., Brijoux W., Brinkman R., Meurers W., Mynott R., von Philipsborn W., Egolf T. // J. Organomet. Chem. — 1984. — Vol. 272, N 2. — P. 231.
35. Vonnemann H. // Angew. Chem. — 1985. — Vol. 97, N 4. — P. 254.
36. Vonnemann H., Brijoux W. // New J. Chem. — 1987. — Vol. 11, N 7. — P. 549.
37. Заявка N 60-48158, Яп. / С. Ватанабэ, Т. Фудзи, Х. Ямадаки // РЖХим. — 1987. — 5Н151П.
38. Heller B., Reihisig J., Schulz W., Oehme G. // Appl. Organomet. Chem. — 1993. — Vol. 7. — P. 641.
39. Джемилев У. М., Леплянин Г. В., Селимов Ф. А., Хафизов В. Р., Никонов В. А., Толстиков Г. А. // V Междунар. симп. по связи между гомоген. и гетероген. катализом: Тез. докл. — Новосибирск, 1986. — С. 79.
40. Лицинер И. И., Плахотник В. А., Левин Д. З., Мортиков Е. С. // V Междунар. симп. по связи между гомоген. и гетероген. катализом: Тез. докл. — Новосибирск, 1986. — С. 150.
41. Муртаза Г. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Ташкент, 1990. — 19 с.
42. Каюшина Е. Н., Промоненков В. К., Мортиков В. С. // Итоги науки и техники. Органическая химия. — М., 1990. — Т. 16. — С. 104.
43. Юсупов Д., Ахмеров К. М. Каталитическая гетероциклизация ацетиленовых соединений. — Ташкент: ФАН, 1985. — 172 с.
44. Юсупов Д., Промоненков В. К., Кучкаров А. Б., Коляда Г. Г. // Итоги науки и техники. Органическая химия. — М., 1990. — Т. 16. — С. 49.
45. Жихарева О. Н., Корбаков К. И., Швехгеймер М., Клизгер Г. А., Промоненков В. К. // Итоги науки и техники. Органическая химия. — М., 1990. — Т. 16. — С. 144.
46. Клизгер Г. А., Глебов Л. С.; Лесик О. А., Локтев С. М. // V Всесоюз. конф. по механизму каталитических реакций: Тез. докл. — М., 1990. — С. 176.
47. Шаранин Ю. А., Промоненков В. К. // Итоги науки и техники. Органическая химия. — М., 1990. — Т. 16. — С. 232.
48. Харченко В. Г., Кривенько А. П., Федотова О. В., Николаева Т. Г. // ХГС. — 1982. — № 7. — С. 944.
49. Суворов Н. Н., Шкилькова В. Н., Подхалюзина Н. Я. // ХГС. — 1988. — № 11. — С. 1443.
50. Простаков Н. С., Солдатенков А. Т., Варламов А. В. // Гетерогенный катализ в химии гетероциклических соединений: Тез. докл. IV Всесоюз. симп. — Рига, 1987. — С. 22.
51. Плешаков Н. С., Солдатенков А. Т. // Гетерогенный катализ в химии гетероциклических соединений: Тез. докл. IV Всесоюз. симп. — Рига, 1987. — С. 76.

52. *Жаврид А. С., Козинцев С. И., Козлов Н. С.* // Гетерогенный катализ в химии гетероциклических соединений: Тез. докл. IV Всесоюз. симп. — Рига, 1987. — С. 51.
53. Успехи гетерогенного катализа в химии гетероциклических соединений / Под ред. М. В. Шиманской. — Рига: Зинатне, 1984. — 175 с.
54. *Ошис Я. Ф., Андерсон А. А., Шиманская М. В.* // ХГС. — 1982. — № 7. — С. 967.
55. *Мекс П. А., Андерсон А. А., Стонкус В. В., Шиманская М. В.* // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. — 1990. — № 3. — С. 302.
56. Пиперазин. — Рига: Зинатне, 1965. — 160 с.
57. *Клигер Г. А., Фидлер Г., Лесик О. А., Зашкин В. Г., Глебов Л. С., Хааге К., Доктев С. М.* // Гетерогенный катализ в химии гетероциклических соединений: Тез. докл. IV Всесоюз. симп. — Рига, 1987. — С. 80.
58. *Воронин П. Н., Исаев О. В., Романовская Л. Г., Цокур Н. И., Недвига А. А., Цыбулев П. Н., Поп В. А., Герасименко В. А.* // Гетерогенный катализ в химии гетероциклических соединений: Тез. докл. IV Всесоюз. симп. — Рига, 1987. — С. 77.
59. *Недвига А. А., Исаев О. В., Щербина Р. А.* // Гетерогенный катализ в химии гетероциклических соединений: Тез. докл. IV Всесоюз. симп. — Рига, 1987. — С. 78.
60. *Исаев О. В., Попов А. В.* // Гетерогенный катализ в химии гетероциклических соединений: Тез. докл. IV Всесоюз. симп. — Рига, 1987. — С. 79.
61. Ванадиевые катализаторы окисления гетероциклических соединений / Под ред. М. В. Шиманской. — Рига: Зинатне, 1984. — 175 с.
62. *Шиманская М. В., Лейтис Л. Я.* // Институт органического синтеза: 1957-1987 гг. / Под ред. Лукевица Э. Я. — Рига: Зинатне, 1987. — С. 205.
63. *Шиманская М. В., Лейтис Л. Я., Иовель И. Г., Гольдберг Ю. Ш., Сколмейстере Р. А., Голендер Л. О.* // Проблемы кинетики и катализа. 19. Парциальное окисление соединений. — М.: Наука, 1985. — С. 175.
64. *Шиманская М. В., Лейтис Л. Я., Иовель И. Г., Сколмейстере Р. А., Фельдман Д. П.* // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. — 1990. — № 5. — С. 606.
65. *Иовель И. Г.* Дис. ... д-ра хим. наук. — Рига, 1990. — 243 с.
66. *Суворов Б. В., Букейханов Н. Р.* Окислительные реакции в органическом синтезе. — М.: Химия, 1978. — 200 с.
67. *Лейтис Л. Я.* Дис. ... д-ра хим. наук. — Рига, 1986. — 301 с.
68. *Лейтис Л. Я., Сколмейстере Р. А., Голендер Л. О., Янсоне Д. П., Мекс П. А., Шиманская М. В.* // ХГС. — 1986. — № 1. — С. 75.
69. *Лейтис Л. Я., Сколмейстере Р. А., Шиманская М. В.* // ХГС. — 1987. — № 1. — С. 64.
70. *Лейтис Л. Я., Белокопытов Ю. В., Пятницкий Ю. И., Сколмейстере Р. А., Шиманская М. В.* // Кинетика и катализ. — 1986. — Т. 27, № 5. — С. 1267.
71. *Гедровиц Я. Я., Констант З. А., Красников В. В., Лейтис Л. Я., Сколмейстере Р. А., Шиманская М. В.* // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. — 1985. — № 5. — С. 529.
72. *Сколмейстере Р. А., Янсоне Д. П., Карклинь Л. Н., Иовель И. Г., Лейтис Л. Я., Шиманская М. В.* // Применение оптической спектроскопии в адсорбции и катализе: Тез. докл. IX Всесоюз. школы-семинара. — Иркутск, 1986. — С. 44.
73. *Leitis L., Skolmeistere R., Jovel I., Shymanska M., Lukevics E.* // III European workshop meeting. New developments in selective oxidation. Preprint. — 1991. — Vol. I.
74. *Leitis L., Skolmeistere R., Jovel I., Goldberg Yu., Shymanska M., Lukevics E.* // New Developments in Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis. Studies in Surface Science and Catalysis / Eds. P. Ruiz, B. Delmon. — Elsevier Science Publishers. — 1992. — Vol. 72. — P. 117.
75. *Tewary P. K., Lal G., Ganesan K.* // React. Kinet. Catal. Lett. — 1990. — Vol. 41, N 2. — P. 283.
76. *Forni L., Marzarati F.* // Ind. Eng. Chem. Proc. Dev. — 1985. — Vol. 24, N 9. — P. 726.
77. *Abele R., Jovel I., Shymanska M.* // React. Kinet. Catal. Lett. — 1993. — Vol. 51, N 1. — P. 69.
78. *Суворов Б. В.* // Развитие работ в области катализа в Казахстане. — Алма-Ата: Наука, 1990. — С. 3.
79. *Leitis L. Y., Rubina R. I., Shimanskaya M. V., Karahanov R. A., Kharlamov V. V., Minachev Kh. V.* // React. Kinet. Catal. Lett. — 1985. — Vol. 29, N 1. — P. 175.
80. *Исмагилов З. Р., Керженцев М. А., Сушарина Т. Л., Арендарский Д. А.* // Гетерогенный катализ в химии гетероциклических соединений: Тез. докл. IV Всесоюз. симп. — Рига, 1987. — С. 103.
81. *Насиров П., Мансурова Г. Р., Джаббаров Р. М., Юнусов М. П.* // Гетерогенный катализ в химии гетероциклических соединений: Тез. докл. IV Всесоюз. симп. — Рига, 1987. — С. 104.
82. *Мусаев М. Н., Жамгарян И. А., Мирзахаримов М. С., Сафаев А., Дряхлов С. А.* // Гетерогенный катализ в химии гетероциклических соединений: Тез. докл. IV Всесоюз. симп. — Рига, 1987. — С. 105.
83. *Талипов Г. Ш., Журавлев А. П., Лебедева И. Г.* // VI Конф. по окислительному гетерогенному катализу: Тез. докл. — Баку, 1988. — С. 258.

84. *Skolmeistere R., Leitis L., Baumann L., Shimanska M.* // Soviet-French Seminar VIII. Catalysis for environmental protection: physico-chemical methods for investigation of catalysis and catalytic processes: Proceedings. — Novosibirsk, 1990. — P. 150.
85. *Skolmeistere R., Leitis L., Shymanska M., Stoch J.* // Catalysis Today. — 1993. — Vol. 17. — P. 79.
86. *Kiperman S. L., Tenyanko N. V., Sergeeva T. Yu., Dryakhlov A. S.* // Soviet-French Seminar VIII. Catalysis for environmental protection: physico-chemical methods for investigation of catalysis and catalytic processes: Proceedings. — Novosibirsk, 1990. — P. 78.
87. *Соложенко Е. Г., Соболева Н. М., Подрезов О. Н.* // V Всесоюз. конф. по механизму каталитических реакций: Тез. докл. — М., 1990. — С. 219.
88. *Кастрон В. В., Иовель И. Г., Скрастыныш И. П., Гольдберг Ю. Ш., Шиманская М. В.* // ХГС. — 1986. — № 8. — С. 1124.
89. Pat. 137567 Eur. / *van R. E. Stoel* // С. А. — 1985. — Vol. 103. — 55697.
90. *Михалева М. А., Колесниченко Г. А., Рубина К. И., Гольдберг Ю. Ш., Савельев В. А., Лейтис Л. Я., Шиманская М. В., Мамаев В. П.* // ХГС. — 1986. — № 3. — С. 380.
91. *Иовель И. Г., Шиманская М. В.* // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. — 1982. — № 6. — С. 718.
92. *Иовель И. Г., Гольдберг Ю. Ш., Гаухман А. П., Золотоябко Р. М., Шиманская М. В.* // ХГС. — 1991. — № 7. — С. 959.
93. *Jovel I., Shymanska M.* // Synth. Commun. — 1992. — Vol. 22, N 18. — P. 2691.
94. *Jovel I., Shymanska M.* // New developments in selective oxidation: Preprints of II world Congr. & IV Eur. workshop meet. — Benalmadena, 1993. — P. 161.
95. *Szerwenska M., Haber J., Feldman D., Jovel I., Shymanska M.* // Europa Cat-1: Book of abstracts. — 1993. — Vol. 2. — P. 723.
96. *Jovel I., Shymanska M.* // Catalysis in heterocyclic chemistry: Abstracts of workshop. — Riga, 1993. — P. 25.
97. *Ohkubo K., Tanaka K.* // J. Coord. Chem. — 1993. — Vol. 14. — P. 723.
98. *Сахаров А. М., Муминов Я. В., Сон С. Б., Шапиро А. Б., Скибида И. П.* // Кинетика и катализ. — 1989. — Т. 30, № 1. — С. 121.
99. *Караханов Э. А., Дедов А. Г.* Каталитическое гидрирование гетероциклических соединений. — М.: Изд-во МГУ, 1986. — 196 с.
100. *Karklin L. N., Jovel I., Shymanska M.* // React. Kinet. Catal. Lett. — 1985. — Vol. 27, N 1. — P. 15.
101. *Сокольский Д. В., Гоголь Н. А., Прашев К. Д., Жилкибаев О. Т., Соколов Д. В.* // Катализ и каталитические процессы производства химико-фармацевтических препаратов: Тез. докл. I Всесоюз. конф. — М., 1985. — Ч. 2. — С. 110.
102. *Филиппов А. И., Ким Д. Г., Гусева В. В.* // Гетерогенный катализ в химии гетероциклических соединений: Тез. докл. IV Всесоюз. симп. — Рига, 1987. — С. 138.
103. *Янсоне Д. П., Стонкус В. В., Лейтис Л. Я., Флейшер М. Б., Шиманская М.* // ХГС. — 1994. — № 8. — С. 1082.
104. *Сапожникова Э. А., Лихолобов В. А., Мансудходжаева А. С., Юркевич А. М.* // Катализ и каталитические процессы хим.-фарм. производств: Тез. докл. II Всесоюз. конф. — М., 1989. — Т. I. — С. 41.
105. *Абдусатаров А., Абидов М.* // Катализ и каталитические процессы хим.-фарм. производств: Тез. докл. II Всесоюз. конф. — М., 1989. — Т. 2. — С. 98.
106. *Фролова Н. А., Бушмелева М. М., Пенке И. Х., Ливдане А. Д., Сапожникова Э. А.* // Катализ и каталитические процессы хим.-фарм. производств: Тез. докл. II Всесоюз. конф. — М., 1989. — Т. I. — С. 80.
107. *Братанова Е. М., Кузьмичева Е. Л., Разиков К. Х., Березовский В. М., Беринберг Е. М., Белякова М. С., Югай З. А., Сапожникова Э. А.* // Катализ и каталитические процессы производства химико-фармацевтических препаратов: Тез. докл. I Всесоюз. конф. — М., 1985. — Ч. 2. — С. 27.
108. *Анисимова Н. В., Топоровская М. А., Акбасова А. Р., Вязниковцева О. В.* // Катализ и каталитические процессы хим.-фарм. производств: Тез. докл. II Всесоюз. конф. — М., 1989. — Т. I. — С. 138.
109. *Денисенко Т. В., Скляр С. Я., Валитов Р. Б., Савченко В. И.* // Гетерогенный катализ в химии гетероциклических соединений: Тез. докл. IV Всесоюз. симп. — Рига, 1987. — С. 149.
110. *Махкамов Х. М., Авотс А., Кузьмичева Е. Л., Кулленекс В. А., Силиня В. Н.* // Катализ и каталитические процессы хим.-фарм. производств: Тез. докл. II Всесоюз. конф. — М., 1989. — Т. I. — С. 218.
111. *Щельцын В. К., Варникова Г. В., Конобанов В. А.* // Гетерогенный катализ в химии гетероциклических соединений: Тез. докл. IV Всесоюз. симп. — Рига, 1987. — С. 149.
112. *Кораблева Л. Г., Нифонтова Г. А., Лавренев И. П.* // Гетерогенный катализ в химии гетероциклических соединений: Тез. докл. IV Всесоюз. симп. — Рига, 1987. — С. 141.
113. *Туйчицева К. Х., Максухаджаева А. С., Поляченко В. М., Сапожникова Э. А., Разиков К. Х., Юркевич А. М.* // Катализ и каталитические процессы производства химико-фармацевтических препаратов: Тез. докл. I Всесоюз. конф. — М., 1985. — Ч. 2. — С. 93.

114. Мамбетказиева Р. А., Сокольский Д. В., Жубанов К. А., Рахилова А. А. // Катализ и каталитические процессы производства химико-фармацевтических препаратов: Тез. докл. I Всесоюз. конф. — М., 1985. — Ч. 2. — С. 99.
115. Лобач А. С., Хайнрих К. Х., Варен М. // Гетерогенный катализ в химии гетероциклических соединений: Тез. докл. IV Всесоюз. симп. — Рига, 1987. — С. 139.
116. Ряшенцева М. А. // Катализ и каталитические процессы производства химико-фармацевтических препаратов: Тез. докл. I Всесоюз. конф. — М., 1985. — Ч. 1. — С. 107.
117. Сагатова Я. К., Жамгарян И. А., Сафаев А. С. // Гетерогенный катализ в химии гетероциклических соединений: Тез. докл. IV Всесоюз. симп. — Рига, 1987. — С. 150.
118. Сокольский Д. В., Делбицкий А. А., Улиханова А. // Кинетика и катализ. — 1988. — Т. 29, № 1. — С. 213.
119. Крейцбергс В. К., Крейле Д. Р., Славинская В. А., Максимова О. В., Корчагова Э. Х. // Гетерогенный катализ в химии гетероциклических соединений: Тез. докл. IV Всесоюз. симп. — Рига, 1987. — С. 146.
120. Абидов М., Абдусатаров А., Кулаев В. Г., Быков В. А. // Катализ и каталитические процессы хим.-фарм. производств: Тез. докл. II Всесоюз. конф. — М., 1989. — Т. 2. — С. 160.
121. Якубова М. Х., Киргизбаев Т. А., Кумеров Г. Ф., Пенке И. Х., Абидова М. Ф. // Гетерогенный катализ в химии гетероциклических соединений: Тез. докл. IV Всесоюз. симп. — Рига, 1987. — С. 143.
122. Кадыров И. // Катализ и каталитические процессы хим.-фарм. производств: Тез. докл. II Всесоюз. конф. — М., 1989. — Т. 1. — С. 215.
123. Стонокс В. В., Лусис В. К., Муцениец Д. Х. // Гетерогенный катализ в химии гетероциклических соединений: Тез. докл. IV Всесоюз. симп. — Рига, 1987. — С. 140.
124. Шмырева Ж. В., Шихалиев Х. С. // Гетерогенный катализ в химии гетероциклических соединений: Тез. докл. IV Всесоюз. симп. — Рига, 1987. — С. 147.
125. Кадыров И., Пенке И. Х., Умарова М. А., Мандров Г. А., Мусабеков А. Т. // Гетерогенный катализ в химии гетероциклических соединений: Тез. докл. IV Всесоюз. симп. — Рига, 1987. — С. 148.
126. Кадыров И., Касимова Г. К., Абдукадыров А., Мандров Г. А. // Катализ и каталитические процессы хим.-фарм. производств: Тез. докл. II Всесоюз. конф. — М., 1989. — Т. 1. — С. 197.
127. Юревич В. П., Мирошников Ф. Ф., Миронова Л. Ф., Аринкина Т. М., Хлюпина Л. Е. // Катализ и каталитические процессы производства химико-фармацевтических препаратов: Тез. докл. I Всесоюз. конф. — М., 1985. — Ч. 2. — С. 47.
128. Гостикин В. П., Лефедова О. В., Улитин М. В. // Кинетика и катализ. — 1987. — Т. 28, № 2. — С. 347.
129. Базанова И. Н., Лефедова О. В., Гостикин В. П., Кудряшова Л. В. // Кинетика и катализ. — 1987. — Т. 28, № 6. — С. 1364.
130. Фиш Р. Х., Тормедсен А. Д., Хейнеман Х. // V Междунар. симп. по связи между гомогенным и гетерогенным катализом: Тез. докл. — Новосибирск, 1986. — С. 257.
131. Portefaix J. L., Cattanon M., El Kamel K., Mosoni L., Roubin M. // New reactions, new catalysts, new materials: Abstracts of first French-Polish workshop on catalysts. — Wroclaw, 1988. — P. 84.
132. Стуркович Р. Я., Гольдберг Ю. Ш., Проданчук Н. Г., Лукевиц Э. Я. // Химия и практика применения кремнийорганических соединений: Тез. докл. 7-го Всесоюз. совещ. — Л., 1988. — С. 23.
133. Sturkovich R., Goldberg Yu., Verovsky V., Augustane I., Prodanchuk N., Deineka S., Lukevics E. // Applied organometallic chemistry. — 1989. — Vol. 3, N 5. — P. 393.
134. Goldberg Yu., Abele E., Shymanska M. // Synth. Commun. — 1991. — Vol. 21, N 4. — P. 557.
135. Hamaide T. // Synth. Commun. — 1990. — Vol. 20, N 18. — P. 2913.
136. Diez-Barra E., Hoz de la Sanchez-Migallen A., Tejada J. // Synth. Commun. — 1990. — Vol. 20, N 18. — P. 2849.
137. Рамзаева Н. П., Гончарова И. Н., Лидак М. Ю., Гольдберг Ю. Ш., Шиманская М. В. // ХГС. — 1986. — № 3. — С. 419.
138. Рамзаева Н. П., Гончарова И. Н., Лидак М. Ю., Гольдберг Ю. Ш., Шиманская М. В. // ХГС. — 1987. — № 1. — С. 113.
139. Рамзаева Н. П., Лидак М. Ю., Гольдберг Ю. Ш., Шиманская М. В. // ЖОрХ. — 1988. — Т. 24, № 6. — С. 1780.
140. Рамзаева Н. П., Гольдберг Ю. Ш., Лидак М. Ю., Алкснис Э. Р., Юре М. В., Гудринице Э. Ю. // ЖОрХ. — 1989. — Т. 25, № 8. — С. 1780.
141. Рамзаева Н. П., Гольдберг Ю. Ш., Алкснис Э. Р., Лидак М. Ю., Шиманская М. В. // ЖОрХ. — 1989. — Т. 25, № 8. — С. 1783.
142. Ramzaeva N., Goldberg Yu., Alksnis E., Lidak M. // Synth. Commun. — 1989. — Vol. 19, N 9—10. — P. 1669.
143. Ramzaeva N., Alksnis E., Goldberg Yu., Lidaks M. // Synth. Commun. — 1989. — Vol. 19, N 18. — P. 3121.

144. Гольдберг Ю. Ш. Избранные главы межфазного катализа. — Рига, 1989. — 554 с.
145. Гольдберг Ю. Ш., Шиманская М. В. // ЖОрХ. — 1982. — Т. 18, № 10. — С. 2036.
146. Гольдберг Ю. Ш., Шиманская М. В. // ЖОрХ. — 1984. — Т. 20, № 6. — С. 1332.
147. Гольдберг Ю. Ш., Абеде Э. М., Калвиньш И. Я., Трапенциер П. Т., Шиманская М. В., Лукевиц Э. // Четвертая Всесоюз. конф. по химии карбенов: Тез. докл. — М.: Наука, 1987. — С. 5.
148. Гольдберг Ю. Ш., Абеде Э. М., Калвиньш И. Я., Трапенциер П. Т., Шиманская М. В., Лукевиц Э. // ЖОрХ. — 1987. — Т. 23, № 7. — С. 1661.
149. Гольдберг Ю. Ш. Дисс. ... д-ра хим. наук. — Рига, 1990. — 48 с.
150. Рубина К. И. Автореферат дис. ... канд. хим. наук. — Рига, 1990. — 22 с.
151. Гольдберг Ю. Ш., Шиманская М. В. // ЖВХО. — 1986. — Т. 31, № 2. — С. 149.
152. Абеде Э. М. Автореферат дис. ... канд. хим. наук. — Рига, 1991. — 24 с.
153. Абеде Э. М., Гольдберг Ю. Ш., Гаварс М. П., Гаухман А. П., Шиманская М. В. // ХГС. — 1988. — № 3. — С. 356.
154. Рубина К. И., Иовель И. Г., Гольдберг Ю. Ш., Шиманская М. В. // ХГС. — 1990. — № 1. — С. 50.
155. Рубина К. И., Иовель И. Г., Гольдберг Ю. Ш., Шиманская М. В. // ХГС. — 1989. — № 4. — С. 543.
156. Иовель И. Г., Гольдберг Ю. Ш., Гаухман А. П., Шиманская М. В. // ХГС. — 1990. — № 1. — С. 46.
157. Иовель И. Г., Гольдберг Ю. Ш., Гаухман А. П., Гаварс М. П., Шиманская М. В., Лукевиц Э. // ХГС. — 1988. — № 10. — С. 1372.
158. Иовель И. Г., Гольдберг Ю. Ш., Шиманская М. В., Лукевиц Э. // ХГС. — 1987. — № 1. — С. 31.
159. Goldberg Yu., Abele E., Shymanska M., Lukevics E. // J. Organomet. Chem. — 1989. — Vol. 372. — P. C9.
160. Goldberg Yu., Rubina K., Abele E., Shymanska M., Lukevics E. // Synth. Commun. — 1990. — Vol. 20, N 16. — P. 2439.
161. Rubina K. I., Goldberg Yu. Sh., Shymanska M. V., Lukevics E. // Appl. Organomet. Chem. — 1987. — Vol. 1, N 5. — P. 435.
162. Rubina K. I., Goldberg Yu. Sh., Shymanska M. V., Lukevics E. // Synth. Commun. — 1989. — Vol. 19, N 13—14. — P. 2489.
163. Rubina K., Goldberg Yu., Gaukhman A., Shymanska M. V. // Synth. Commun. — 1989. — Vol. 19, N 18. — P. 3129.
164. Джумакаев К. Х., Исаков Я. И., Федоляк Г. Т., Миначев Х. М., Исаков Т. А., Кагарлицкий А. Д. // Кинетика и катализ. — 1987. — Т. 28, № 4. — С. 856.
165. Джумакаев К. Х., Исаков Я. И., Джумадуллаева С. А., Миначев Х. М. // Кинетика и катализ. — 1988. — Т. 29, № 1. — С. 216.
166. Крылов О. В. // Кинетика и катализ. — 1990. — Т. 31, № 2. — С. 263.
167. Семеня И. Н., Казанский В. Б. // Кинетика и катализ. — 1989. — Т. 30, № 3. — С. 644.
168. Боресков Г. К. Катализ. Вопросы теории и практики. Избр. труды. — Новосибирск: Наука, 1987. — 356 с.
169. Закарина Н. А., Закулбаева Г. Д. Высокодисперсные металлические катализаторы. — Алма-Ата: Наука, 1987. — 168 с.
170. Алхазов Т. Г., Марголис Л. Я. Высокоселективные катализаторы окисления углеводородов. — М.: Химия, 1988. — 192 с.
171. Розовский А. Я. Катализатор и реакционная среда. — М.: Наука, 1988. — 304 с.
172. Iovel I. G., Goldberg Yu. Sh., Shymanska M. V., Lukevics E. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1987. — N 1. — P. 31.
173. Iovel I., Goldberg Yu., Shymanska M., Lukevics E. // Appl. Organomet. Chem. — 1987. — Vol. 1, N 4. — P. 371.
174. Iovel Irina G., Goldberg Yuri Sh., Shymanska Maria V., Lukevics Edmunds // Organometallics. — 1987. — Vol. 6, N 7. — P. 1410.
175. Гольдберг Ю. Ш., Дирненс В. В., Лукевиц Э. Межфазный катализ в кремнеорганической химии. — Рига; 1986. — 38 с.
176. Goldberg Yu., Dirnens V., Lukevics E. // J. Organomet. Chem. Libr. — 1988. — Vol. 20. — P. 211.