

ХИМИЯ КАРБЕНОВ

Карбены — лабильные соединения двухвалентного углерода, наряду с карбкатионами, карбанионами и свободными радикалами являются одним из основных классов интермедиатов органических реакций, определяя их механизм и природу конечных продуктов.

Как самостоятельная область химия карбенов и их аналогов интенсивно развивается уже около 30 лет, ее успехи отражены в многочисленных монографиях, сборниках, обзорах. Рассмотрению различных аспектов этой области посвящено большое число научных конференций, симпозиумов, отдельных докладов. В частности, в нашей стране, начиная с 1972 г., регулярно проводятся Всесоюзные конференции по химии карбенов.

В то же время доступная советскому читателю обзорная и монографическая литература по химии карбенов явно недостаточна и не соответствует значению этой области и вкладу в нее советских химиков. Так, единственная переведенная на русский язык монография В. Кирмсе была издана в 1966 г. (перевод с оригинала 1964 г. издания), а специальный номер Журнала Всесоюзного химического общества имени Д. И. Менделеева (1979 г., т. XXIV, № 5), посвященный рассмотрению различных аспектов химии карбенов и их аналогов, был выпущен 10 лет тому назад.

Предлагаемый вниманию читателей тематический выпуск журнала «Успехи химии» посвящен последним достижениям в области химии карбенов и их комплексов и включает обзоры, подготовленные на основе пленарных докладов, представленных на IV Всесоюзной конференции по химии карбенов (Москва, сентябрь 1987 г.).

Выпуск открывается обзором В. И. Минкина, Б. Я. Симкина и М. Н. Глуховцева, обобщающим многочисленные результаты квантовохимических расчетов электронного и геометрического строения карбенов. Приведенные авторами данные убедительно свидетельствуют о высокой надежности современных расчетных методов в количественной оценке практически всех закономерностей строения и реакционной способности этих частиц.

Напротив, в обзоре П. С. Зуева и О. М. Нефедова рассмотрены последние достижения одного из наиболее информативных экспериментальных методов прямого изучения спектров и строения карбенов и других нестабильных молекул, а именно метода низкотемпературной матричной спектроскопии. В последние годы этот метод используется не только для стабилизации и спектроскопической идентификации карбенов, но и для прямого наблюдения протекающих в низкотемпературных матрицах реакций с их участием.

Обзорная статья В. А. Петросяна и М. Е. Ниязымбетова посвящена рассмотрению одного из сравнительно новых, но весьма перспективных направлений химии карбенов и их аналогов — их электрохимическому генерированию и созданию высокоселективных процессов электрохимического карбенного синтеза.

В обзоре Р. Р. Костикова и А. П. Молчанова приведены последние результаты по химии галогенсодержащих карбенов — одного из наиболее изученного и широко используемого в органическом синтезе класса этих интермедиатов. При этом в обзор включены как расчетные, так и экспериментальные данные по строению и реакционной способности этих частиц, а также сведения о новых методах их генерирования.

Другим важным и широко используемым в синтезе классом карбенов являются алкоксикарбонилкарбены, легко генерируемые из доступных алкилдиазоацетатов. Некоторые аспекты химии алкоксикарбонилкарбенов и связанных с ними эфиров циклопропенкарбоновых-3 кислот как перспективных полупродуктов органического синтеза (синтонов) обобщены в статье М. Н. Протопоповой и Е. А. Шалиро.

Наконец, два последних обзора связаны с химией карбеновых комплексов переходных металлов. В последние годы в этой области получены, пожалуй, наиболее обширные и впечатляющие результаты, в том числе большой практической значимости. В частности, в обзоре И. И. Моисеева рассмотрена роль карбеновых комплексов — надежно идентифицированных или предполагаемых в различных каталитических процессах, в том числе имеющих определяющее значение для многих областей органического и нефтехимического синтеза. Обзор же А. Б. Антоновой и А. А. Иогансона посвящен рассмотрению координационных соединений неопределенных карбенов. Именно благодаря координации эти карбены удалось эффективно использовать в синтезе ряда важных органических и металлоорганических соединений, причем многие из реакций с участием таких комплексов можно рассматривать как модельные, а сами комплексы представляют уникальные объекты для структурных исследований.

Ряд обзоров, посвященных использованию карбенов в направленном органическом синтезе, а также химии нитренов — азотных аналогов карбенов, будет опубликован в следующем выпуске журнала «Успехи химии».

Хочется надеяться, что публикация обзоров по современному состоянию химии карбенов и их аналогов будет полезной широкому кругу читателей, стимулируя интерес к этой области, и послужит ее дальнейшему развитию в нашей стране.

О. М. Нефедов