

## Пере­груп­пировки в химии гетероциклов

Молекулярные перегруппировки, пожалуй, самый элеган­т­ный тип реакций в органической химии, по эстетическому восприя­тию сравнимый с искусством художника-графика М. К. Эшера, известного, прежде всего, своими концептуальными литографиями, метаморфозами, гравюрами на дереве и металле, самого яркого представителя имп-арта. Внутримолекулярная перегруппировка цианата аммония в мочеви­ну – знаменитая реакция Вёлера – в 1828 г. положила начало органическому синтезу. Неопи­суемый восторг испытывает химик-синтетик, когда вещество при определенных условиях перегруппировывается в новое, сохраняя при этом свою атомную массу (внутримолекулярная атом-экономная перегруппировка). Не меньшее удовлетворение испытывает он, когда пытается разгадать процесс перегруппировки и схематично описать перемещения групп, атомов и электронов.

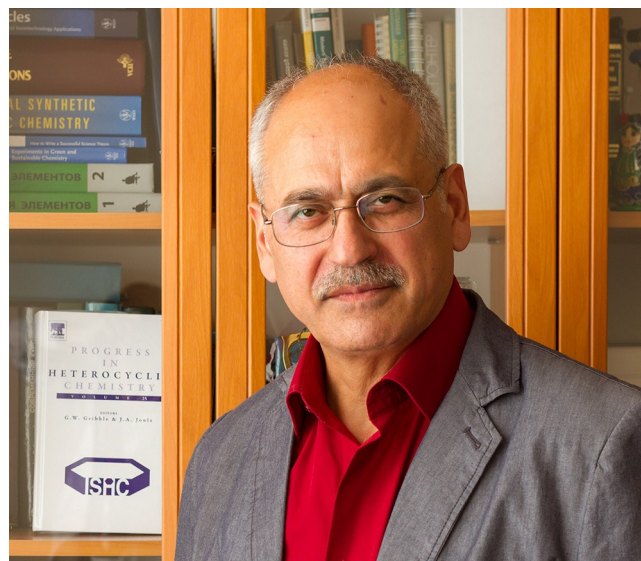
Молекулярная перегруппировка – химическая реакция, в результате которой происходят изменения порядка связывания атомов в молекуле, места кратных связей и их кратности, которые осуществляются с сохранением атомного состава молекулы (изомеризация) или с его изменением.

Молекулярные перегруппировки не просто удовлетворяют интеллект, но и являются незаменимым инструментом в работе химика-синтетика. Значительная доля известных перегруппировок касается химии гетероциклических соединений. Различные типы перегруппировок позволяют выполнить такие операции, как расширение цикла (перегруппировки Бекмана, Байера–Виллигера, Мейзенхаймера, Чамичана–Денштедта), сужение цикла (перегруппировки Рамберга–Беклунда, Мамедова, квази-перегруппировка Фаворского), перемещение функциональных групп (перегруппировки Пейна, Мислоу–Эванса). В химии гетероциклов различают перегруппировки с сохранением типа гетероцикла (перегруппировки Цинке, Димрота), с заменой гетероатома на другой гетероатом (например, рециклизация солей пирилия в пиридины, соли тиопирилия, производные фосфобензола), с заменой гетероатома на углеродный атом (перегруппировки Гафнера, Ферриера, Коста–Сагитуллина).

Синтетически важным отличительным признаком многих перегруппировок является их стереоспецифичность. Во многих случаях это позволяет определить стереохимические характеристики исходных соединений.

Следует отметить, что процессы, включающие в себя молекулярные перегруппировки, значительно повлияли на становление и развитие одного из современных направлений органического синтеза, а именно зеленой химии.

Для классификации молекулярных перегруппировок возможно использование различных критериев. Можно



было бы сосредоточиться на функциональности в исходном материале или на типе продукта, или на механизме реакции. Однако в определенной степени любая классификация будет несовершенной. Например, с точки зрения механизма процессов классификация может быть затруднена для определенных реакций, таких, например, как винилциклопропан-циклопентеновая перегруппировка или ее гетероатомная версия, которая может быть радикальной, ионной или металлокатализируемой.

Этот тематический номер предназначен не для всестороннего анализа и классификации известных перегруппировок, что практически и невозможно. Нашей задачей было показать возможности уже известных перегруппировок и представить новые. Выпуск включает 5 обзоров (1 в разделе "Гетероциклы в фокусе"), 9 статей и 3 кратких сообщения.

Я благодарен всем авторам, которые приняли участие в создании данного тематического номера, а также рецензентам рукописей и членам редколлегии, чьи замечания и комментарии позволили улучшить качество обзоров и статей, представленных Вашему вниманию. Надеюсь, что этот тематический номер будет интересен и полезен как специалистам в области синтетической органической химии, так и тем, кто занят исследованиями в медицинской и промышленной химии, химии природных соединений и энергоёмких материалов.



Редактор тематического номера  
д. х. н., профессор В. А. Мамедов,  
Институт органической и физической  
химии им. А. Е. Арбузова РАН,  
Казань, Россия