Органическая химия
Фосфорсодержащие гетероциклы: синтез и доказательства ароматичности

Шестернин Н.В.[1] , Кузьменко П.М.[2], Черненко М. К.[3]

1. Кафедра органической химии

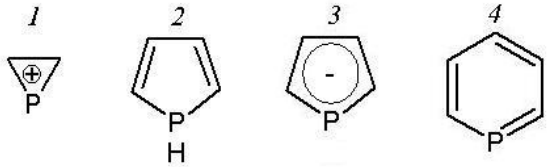
2. Кафедра химической термодинамики и кинетики

3. Кафедра коллоидной химии

Фосфорсодержащие ароматические гетероциклы (ФАГ) – циклические соединения, содержащие сопряженную систему связей, в которую включены один или несколько атомов фосфора - перспективные материалы для OLED-технологий; всё более активно используются в качестве лигандов в металлокомплексном катализе [1].

Для многих областей применения данных соединений важны качественные и количественные данные по ароматичности - параметр, влияющий, например, на активность и селективность каталитических систем, устойчивость катализатора.

Классифицируются ФАГ по размеру цикла: фосфиреновые катионы 1, фосфолы 2 и фосфолид-анионы 3, фосфорины 4 и т.д.



Ароматичность может быть доказана, исходя из нескольких критериев: *квантовомеханический* **A** (выполнение правила Хюккеля - 4n+2 π-электронов в цикле), *энергетический* **B** (повышение устойчивости за счет делокализации π-электронов), *структурный* **C** (компланарное расположение атомов цикла и выравнивание связей), *магнитный* ***D*** (наличие кольцевого тока); *химический* **E** (склонность к реакциям замещения).

Для 1 методами ab initio показана стабилизация в 32,5 ккал/моль и выравнивание связей C-C и P-C. Фосфол 2 и его замещенные аналоги напоминают циклопентадиен (неплоский), но по **E** вступает в реакцию Дильса-Альдера при повышенных температурах, т.е. более ароматичен. Факторы, препятствующие пирамидализации фосфора, увеличивают ароматический характер соединения. Фосфолид-анионы 3 являются ароматическими (аналоги циклопентадиен-аниона), критерии **A**-**D**. Для P_5^- получены сэндвичевы комплексы по **C**, имеющие небольшой разброс длин связей (2.147-2.171Å). Ароматичность 4 подобна бензолу (~90% от значений бензола по **B**). По **E** реакционная способность (4) повышена.

Обсуждается также случаи несогласованности критериев **A-D**, их ограничения, влияние заместителей на ароматичность ФАГ, специфики существования P(III) и P(V).

Обнаруживается широкое разнообразие методов синтеза 2-4. Общий способ получения (3) состоит в действии на (2) основания. Для (4) есть аналоги из химии пиридина, играют роль реакции циклоприсоединения, синтез из пирилиевых солей, расширение пятичленного цикла в шестичленный [2].

1. K. Fourmy, D. H. Nguyen, O. Dechy-Cabaret, M. Gouygou, Catal. Sci. Technol., 5 (2015) 4289. IF 5.426
2. O. Berger, J.-L. Montchamp, Beilstein J. Org. Chem., 10 (2014) 732. IF 2.757