

ВОЗМОЖНЫЕ СКЕЛЕТНЫЕ ТРАНСФОРМАЦИИ ПИРИДИНА И ФОСФИНИНА ПРИ ИХ ТЕРМИЧЕСКОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ

© 2024 г. О. Б. Томилин, Л. В. Фомина, Е. В. Родионова*

Национальный исследовательский Мордовский государственный университет
им. Н.П. Огарева,
Россия, 430005 Саранск, ул. Большевикская, 68
*e-mail: rodionova_j87@mail.ru

Поступила в редакцию 30.11.2023 г.

После доработки 10.12.2023 г.

Принята к публикации 12.12.2023 г.

Исходя из свойств сопряженной системы p -электронов в циклических полиенах, найдены возможные пространственные структуры переходных состояний реакций термической изомеризации пиридина и фосфинина в бескислородной атмосфере. Существование переходных состояний обуславливается различными уровнями стабилизационного эффекта сопряжения p -электронов. Определение пространственных и электронных характеристик переходных состояний пиридина и фосфинина проводили методом DFT/B3LYP/6-31G*. Построены схемы и рассчитаны потенциальные барьеры реакций термической изомеризации пиридина и фосфинина. Исследование реакционной способности пиридина и фосфинина в процессах термической изомеризации показало снижение степени ароматичности фосфинина по сравнению с пиридином.

Ключевые слова: фосфинин, пиридин, сопряжение, молекулярные графы, основное состояние, переходное состояние, потенциальный барьер, термическая изомеризация

DOI: 10.31857/S0514749224070044, EDN: RBUIHP

ВВЕДЕНИЕ

При исследовании кинетики химических реакций и реакционной способности молекул возникает проблема поиска переходных состояний. Разработан метод [1] прогнозирования возможных пространственных структур переходных состояний [N]-аннуленов, основанный на разбиении сопряженной системы электронов исходной молекулы на подсистемы различной протяженности. Суммарный стабилизирующий эффект совокупности образовавшихся сопряженных подсистем меньше, чем стабилизирующий эффект исходной сопряженной системы. Однако он оказывается достаточным, чтобы реализовалось то или иное переходное состояние. Предложенный метод успешно использовался для описания реакций термической изомеризации бензола и циклооктатетраена [1, 2]. Соответствие

полученных [1, 2] теоретических результатов и экспериментальных данных стимулирует дальнейшую проверку указанного метода на примере гетероциклических ароматических соединений, а именно пиридина и фосфинина.

К настоящему времени методы получения и физико-химические свойства пиридина и фосфинина хорошо изучены. Однако сравнение относительной ароматичности этих гетероциклов остается актуальным вопросом для обсуждения.

Известно, что ароматические свойства соединения определяются совокупностью структурных, энергетических и магнитных характеристик – критериев ароматичности, наиболее информативными из которых являются величина альтернирования связей, резонансная энергия стабилизации (RE)

и ядерно-независимый химический сдвиг (NICS). [3, 4] Для оценки ароматичности молекул с сопряженными π -связями [3, 4] был разработан критерий ароматичности, основанный на статистическом анализе отклонений в порядках связей. Рассчитанные [3, 4] индексы бензола (100), пиридина (86) и фосфинина (74) свидетельствует о снижении ароматичности в указанном ряду соединений. Применение в качестве критерия ароматичности величины резонансной энергии стабилизации (RE), рассчитанной ранее [5, 6], приводят к противоположному результату при сравнительной оценке степени сопряжения и ароматичности пиридина и фосфинина. По данным [5], величины RE бензола, пиридина и фосфинина соответственно равны 33.35; 30.82 и 31.48 ккал/моль. Значения RE, полученные ранее [6], составляют 107 кДж/моль для пиридина и 109 кДж/моль для фосфинина. Сопоставление величин RE, представленных в [5, 6], свидетельствует об уменьшении ароматичности в ряду бензол > фосфинин > пиридин.

Также рассчитаны [5] значения NICS, которые для бензола, пиридина и фосфинина равны -7.4 ; -6.3 ; -6.4 , соответственно. Отрицательные величины NICS подтверждают ароматический характер указанных соединений. Однако сравнение NICS пиридина и фосфинина между собой, по мнению авторов [5], не является корректным.

Таким образом, анализ литературных данных свидетельствует о том, что использование различных критериев приводит к неоднозначным или противоречивым выводам о влиянии гетероатомов на эффекты сопряжения в молекулах пиридина и фосфинина. Для прояснения указанного вопроса в настоящей работе проведено исследование процессов термической изомеризации пиридина C_5H_5N и фосфинина C_5H_5P в инертной среде. Поскольку термодинамическая устойчивость молекулярных

систем C_5H_5N и C_5H_5P к скелетной изомеризации под действием температуры усиливается имеющимся π -электронным сопряжением, реакционную способность пиридина и фосфинина в реакциях термической изомеризации можно рассматривать в качестве степени ароматичности исследуемых гетероциклов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методы и модели

Согласно данным [1], для бензола можно построить 6 изоспектральных молекулярных графов, которые отличаются числом L инверсии знака в структуре нижней связывающей молекулярной орбитали сопряженной системы p -электронов. В образующихся изоспектральных графах реализуется четное число ребер L с величиной связанности -1 ($L = 0, 2, 4, 6$). На рис. 1 показан пример базового и молекулярного графов [6]-аннулена. Ребра с отрицательными значениями связанности в базовом графе показаны пунктирными линиями. Соединение ребрами с положительными величинами связанности «висячих» вершин базового графа генерирует замкнутый молекулярный изоспектральный граф.

В случае гетероциклических аналогов бензола каждый базовый изоспектральный граф с заданным L ($L \geq 2$) может порождать несколько структур, отличающихся расположением гетероатома. Таким образом, для молекул пиридина и фосфинина можно построить 12 различных изоспектральных молекулярных графов (рис. 2).

Каждому плоскому изоспектральному молекулярному графу (рис. 2) соответствует неплоское пе-

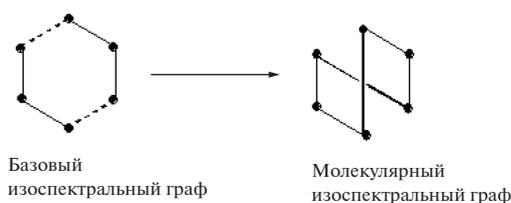


Рис. 1. Пример изоспектральных графов для [6]-аннулена

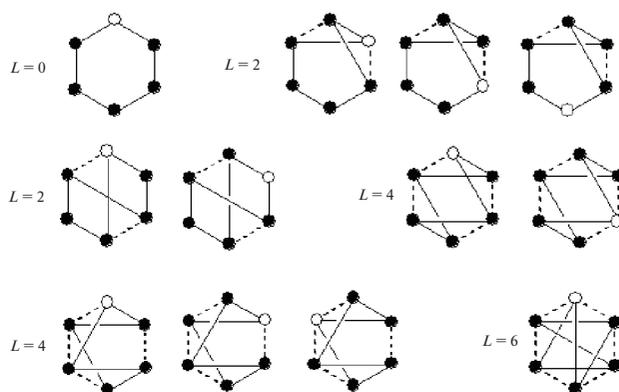


Рис. 2. Изоспектральные графы C_5H_5X ($X = N, P$)

реходное состояние с сохраняющейся ориентацией p_z -АО (атомная орбиталь), стабилизированное различными уровнями эффекта сопряжения p -электронов.

Для всех 12 графов были рассчитаны пространственные структуры основных и переходных состояний, соответствующие молекулярным системам C_3H_3N и C_3H_3P . Расчеты проводили методом DFT/V3LYP в базе 6-31G* с использованием пакета прикладных программ Firefly [7]. Характер экстремальных точек на поверхности потенциальной энергии определяли на основании анализа собственных значений оператора Гесса.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Валентные изомеры пиридина и фосфинина

Из литературных данных известно о существовании 4 классических валентно-конформационных изомеров бензола: трицикло[3.1.0.0^{2,6}]гекс-3-ена (бензвалена), бицикло[2.2.0]гекса-2,5-диена (бензола Дьюара), тетрацикло[2.2.0.0^{2,6}.0^{3,5}]гексана (призмана) и 1-(циклопроп-2-енил)циклопроп-2-ена [8–12]. Также теоретически предсказано существование изоструктурных соединений и для гетероциклических аналогов бензола, в которых одна или несколько СН групп замещены на гетероатом [13–16].

В настоящей работе проведены расчеты изомеров C_3H_3X ($X = N, P$), структурные формулы которых представлены на рис. 3. Как видно из рис. 3, изомеры **2.1**, **2.2**, **2.3** являются аналогами бензвалена с различными положениями гетероатома X. Молекулы **3.1** и **3.2** принадлежат к структурному типу бензола Дьюара. При этом соединения типа **3.1** имеют мостиковую связь C–C и не имеют элементов симметрии, тогда как соединения типа **3.2** имеют мостиковую связь C–X и плоскость симметрии. Изомер **4** в структурном отношении представляет собой шестиатомный цикл, в котором 5 атомов лежат в одной плоскости, а один атом углерода выходит из плоскости. Соединение **5** соответствует гетероатомному призмону. Молекулы **6.1** и **6.2** принадлежат к семейству бициклопропенилов.

Сравнительный анализ полной энергии валентно-конформационных изомеров пиридина показал, что устойчивость рассмотренных молекуляр-

ных систем уменьшается в ряду плоский пиридин **1**, азабензвален **2.3**, азабензвален **2.1**, C–C пиридин Дьюара **3.1**, C–N пиридин Дьюара **3.2**, азабензвален **2.2**, изомер **4**, азабициклопропенил **6.1**, азапризман **5**, азабициклопропенил **6.2**. Интересно отметить, что во всех сериях изоструктурных изомеров C_3H_3N наиболее устойчивыми являются такие молекулярные системы, в которых атом азота находится в состоянии sp^2 -, а не sp^3 -гибридизации. Например, C–C связанный пиридин Дьюара является более стабильным по сравнению с C–N изомером, что полностью согласуется с имеющимися экспериментальными данными.

В случае изомеров фосфинина указанная закономерность характерна только для фосфабициклопропенилов. В сериях фосфабензваленов и фосфининов Дьюара с различными положениями атома фосфора в циклах наиболее устойчивыми являются молекулярные системы, в которых атом фосфора исключен из сопряженной системы p -электронов и находится в состоянии sp^3 -гибридизации. Устойчивость изомеров фосфинина уменьшается в ряду плоский фосфинин **1**, фосфабензвален **2.1**, фосфабензвален **2.2**, фосфинин Дьюара **3.2**, фосфабензвален **2.3**, фосфинин Дьюара **3.1**, изомер **4**, фосфапризман **5**, фосфабициклопропенилы **6.1** и **6.2**.

В настоящее время из всех неплоских изомеров C_3H_3X ($X = N, P$) экспериментально получен только пиридин Дьюара C_3H_3N (**3.1**), образующийся при фотолизе пиридина в ацетонитриле [17]. Однако

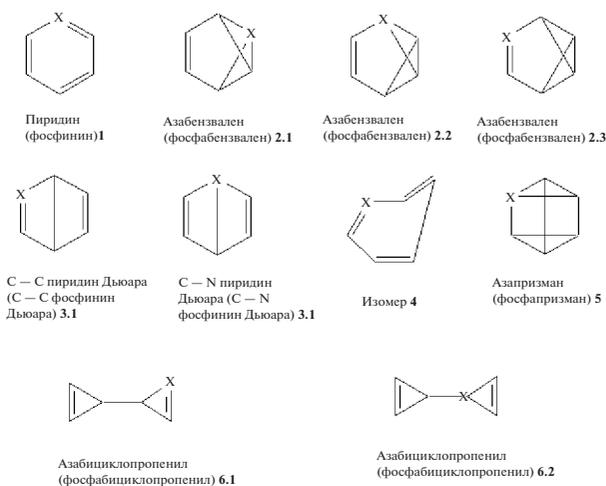


Рис. 3. Структурные формулы валентно-конформационных изомеров пиридина (фосфинина)

имеется большое количество экспериментальных данных, касающихся методов синтеза и свойств ряда замещенных валентно-конформационных изомеров пиридина и фосфинина. Получены и идентифицированы замещенные пиридин-2 Дьюара **3.1** [18-22], азапризман [18], фосфабензвален **2.2** [23], фосфинин-2 Дьюара **3.1** [23-25], фосфинин-1 Дьюара **3.2** [23,25] и фосфапризман **5** [23].

В. Переходные состояния пиридина и фосфинина

При исследовании поверхности потенциальной энергии (ППЭ) пиридина C_5H_5N и фосфинина C_3H_5P определены структуры переходных состояний, соответствующие всем изоспектральным графам молекул для $L = 2, 4$ и 6 . Для графа с $L = 0$ переходные состояния не обнаружены. В этом случае реализуется безузловая структура нижней связывающей молекулярной орбитали сопряженной системы p -электронов, и найденные стационарные точки являются глобальными минимумами, соот-

ветствующими плоским ароматическим молекулам пиридина и фосфинина **1**.

Рассчитанные пространственные структуры и величины полной энергии основных (**1**) и переходных состояний $n.m\#$ ($n = 2-6$, $m = 1-3$) молекул C_5H_5X ($X = N, P$), порождаемые молекулярными графами с различным числом L , показаны на рис. 4.

Как видно из рис. 4, с ростом L полная энергия переходных состояний как пиридина, так и фосфинина увеличивается. Таким образом, увеличение числа узлов в структуре нижней связывающей молекулярной орбитали сопряженной системы p -электронов приводит к ослаблению сопряжения и снижению относительной стабильности рассмотренных молекулярных систем C_5H_5X ($X = N, P$).

Г. Пути термической изомеризации пиридина и фосфинина

На основании анализа пространственных и электронных характеристик переходных состоя-

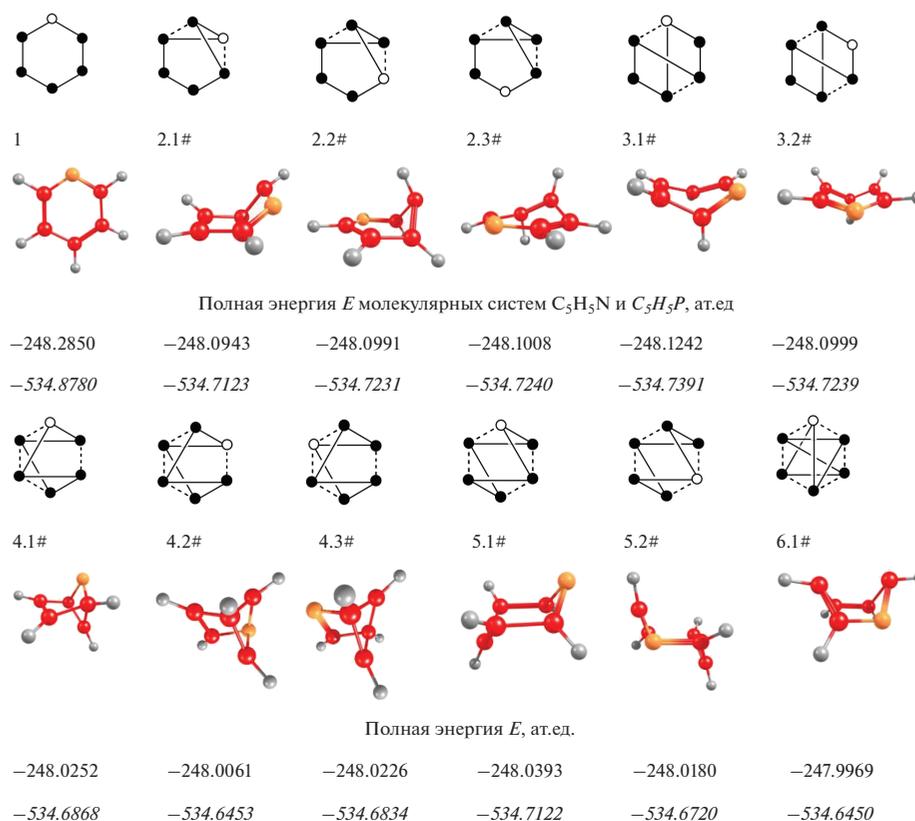


Рис. 4. Пространственные структуры и величины полной энергии основного и переходных состояний молекул C_5H_5X ($X = N, P$), порождаемые молекулярными графами с различным числом L . Значения полной энергии основного и переходных состояний фосфинина обозначены курсивом

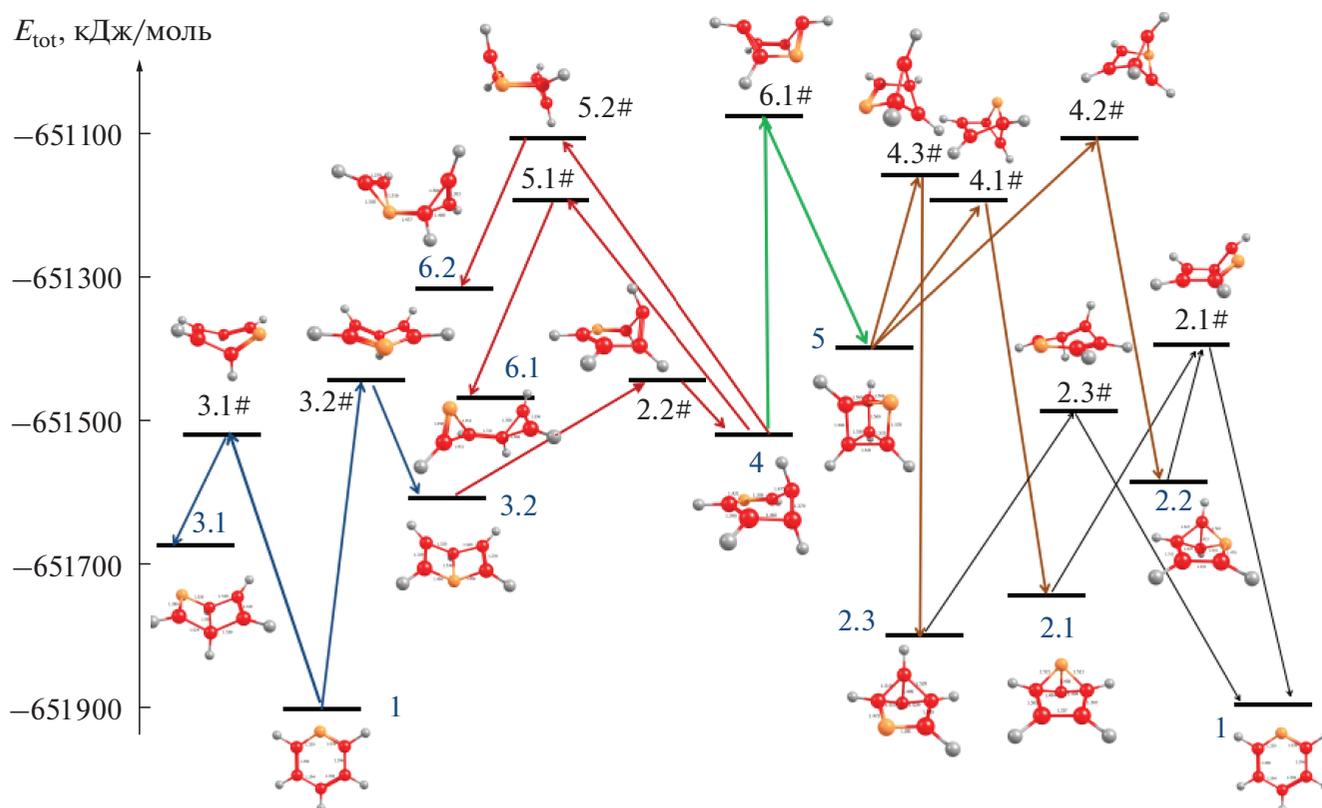


Рис. 5. Пути возможных скелетных трансформаций пиридина

ний были построены возможные пути скелетных трансформаций пиридина и фосфинина, которые могут осуществляться под действием температуры в инертной атмосфере. Достоверность полученных направлений реакций подтверждается структурным соответствием реагентов и переходных состояний, а также анализом траекторий указанных реакций на ППЭ. На рис. 5 показаны пути термической изомеризации пиридина. Пути скелетных трансформаций фосфинина, представленные на рис. 6, в целом соответствуют схеме, установленной для молекулы пиридина.

Для оценки возможностей практической реализации показанных на рис. 5 и 6 процессов были рассчитаны величины их потенциальных барьеров $\Delta E(n.m\#-k)$, определяемые как разность полной энергии переходного состояния $n.m\#$ и основного состояния к молекулярной системы C_5H_5X для $X = N, P$ (таблица).

С целью сравнительного анализа степени ароматичности гетероциклов C_5H_5X ($X = N, P$) были

рассмотрены все возможные процессы скелетной трансформации плоских молекул пиридина и фосфинина (реакции деароматизации). Потенциальные барьеры $\Delta E(n.m\#-1)$ реакций деароматизации C_5H_5X ($X = N, P$) определяли как разность полной энергии переходного состояния $n.m\#$ и плоского гетероцикла **1**. Расчеты показали, что $\Delta E(n.m\#-1)$ процессов изомеризации пиридина через образование всех прогнозируемых переходных состояний меняются в интервале 421.95–756.29 кДж/моль. Эти значения достаточно близки к величинам потенциальных барьеров реакций скелетной трансформации бензола, которые согласно литературным данным [1] составляют 452.38–716.51 кДж/моль. Для фосфинина величины $\Delta E(n.m\#-1)$ составляют 364.59–611.65 кДж/моль. Снижение энергетических затрат в реакциях деароматизации молекул бензола, пиридина и фосфинина может свидетельствовать об ослаблении степени ароматичности в указанном ряду молекул.

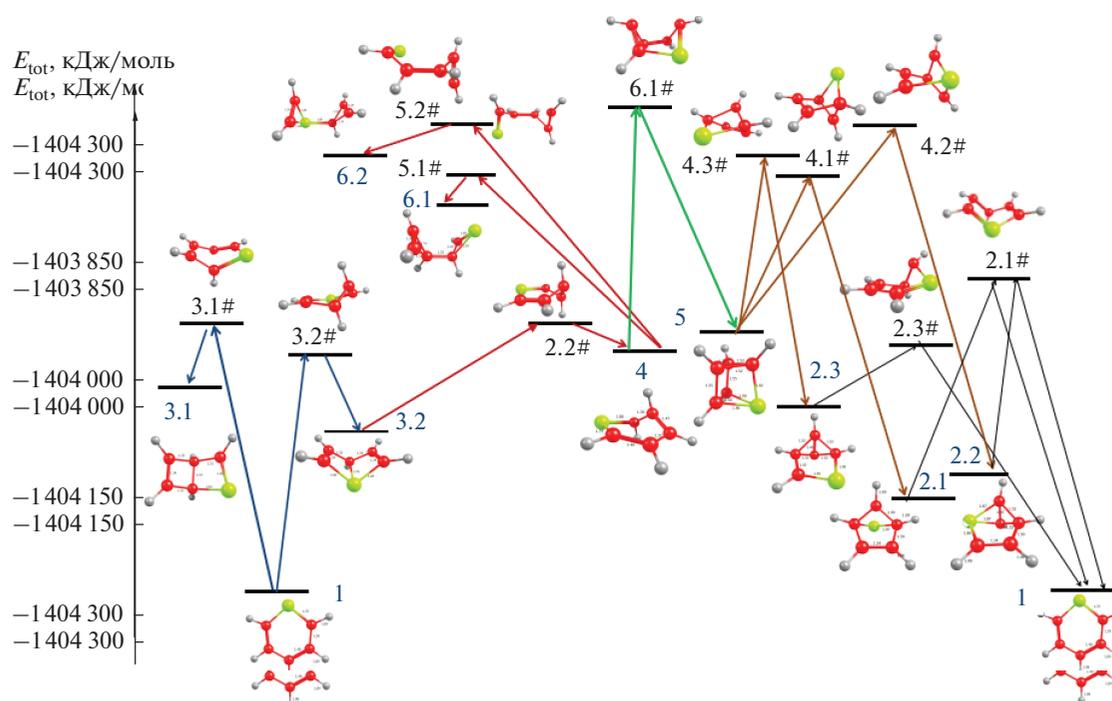


Рис. 6. Пути возможных скелетных трансформаций фосфинина

Таблица. Величины потенциальных барьеров ΔE скелетной трансформации пиридина и фосфинина в соответствии с рис. 5 и 6

Соединение	Энергия $\Delta E(n.m\#-k)$, кДж/моль				
	$\Delta E(2.1\#-1)$	$\Delta E(2.2\#-1)$	$\Delta E(2.3\#-1)$	$\Delta E(3.1\#-1)$	$\Delta E(3.2\#-1)$
C_5H_5N	500.52	488.03	483.63	421.95	485.80
C_5H_5P	434.95	404.50	364.59	406.60	404.24
	$\Delta E(4.1\#-1)$	$\Delta E(4.2\#-1)$	$\Delta E(4.3\#-1)$	$\Delta E(5.1\#-1)$	$\Delta E(5.2\#-1)$
C_5H_5N	681.99	732,13	688.94	644.91	701.06
C_5H_5P	501.90	610.86	510.83	435.22	540.76
	$\Delta E(6.1\#-1)$	$\Delta E(2.1\#-2.1)$	$\Delta E(2.1\#-2.2)$	$\Delta E(2.2\#-3.2)$	$\Delta E(2.2\#-4)$
C_5H_5N	756.29	173.91	105.98	117.18	40.12
C_5H_5P	611,65	194,54	223.35	155.29	39.46
	$\Delta E(2.3\#-2.3)$	$\Delta E(3.1\#-3.1)$	$\Delta E(3.2\#-3.2)$	$\Delta E(4.1\#-2.1)$	$\Delta E(4.1\#-5)$
C_5H_5N	183,38	90,88	114,96	355.38	161.92
C_5H_5P	81.73	123.29	155.02	290.30	118.80
	$\Delta E(4.2\#-2.2)$	$\Delta E(4.2\#-5)$	$\Delta E(4.3\#-2.3)$	$\Delta E(4.3\#-5)$	$\Delta E(5.1\#-4)$
C_5H_5N	337,59	212,07	388.69	168.88	197.01
C_5H_5P	370,45	227.76	227.97	127.73	70.18
	$\Delta E(5.1\#-6.1)$	$\Delta E(5.2\#-4)$	$\Delta E(5.2\#-6.2)$	$\Delta E(6.1\#-4)$	$\Delta E(6.1\#-5)$
C_5H_5N	175.18	253.16	68.60	308.38	236.22
C_5H_5P	5.97	175.72	84.73	246.61	228.25

Отметим, что все значения потенциальных барьеров $\Delta E(n.m\#-1)$ деароматизации молекул пиридина и фосфинина достаточно высоки. При этом минимальное значение потенциального барьера для азотного гетероцикла C_5H_5N соответствует изомеризации плоской молекулы в пиридин Дьюара **3.1** ($\Delta E(3.1\#-1) = 421,95$ кДж/моль) (таблица, рис. 5). В случае фосфинина C_5H_5P наименьшие значения имеют потенциальные барьеры изомеризации плоской молекулы в фосфинин Дьюара **3.2** ($\Delta E(3.2\#-1) = 404,24$ кДж/моль) и фосфабензвален **2.3** ($\Delta E(2.3\#-1) = 364,59$ кДж/моль). И хотя экспериментальных данных, подтверждающих возможность получения пиридинов и фосфининов Дьюара, в условиях термолиза ароматических молекул найдено не было, однако известно, что пиридин Дьюара **3.1** может быть синтезирован из плоского пиридина фотохимическим методом [18]. Косвенным подтверждением способности плоского фосфинина к термической перестройке в фосфинин Дьюара может служить реакция термической перегруппировки замещенного фосфинина Дьюара **3.1** в фосфинин Дьюара **3.2** [23]. Как установлено [23], нагревание высокозамещенного фосфинина Дьюара **3.1** общей формулы $C_5(R^1)_4(CO_2R)P$, где R = метил, R^1 = метил или *трет*-бутил, в течение 4 дней в отсутствие растворителя при $160^\circ C$ приводит к получению соответствующего замещенного фосфинина Дьюара **3.2** с выходом 44% [23]. Предполагают [23], что интермедиатом реакции термической перегруппировки замещенных фосфининов Дьюара друг в друга является ароматический фосфинин. Высказанное [23] предположение согласуется с тем фактом, что плоский фосфинин $C_5(R^1)_4(CO_2R)P$, получаемый фотохимическим путем из соответствующего фосфинина Дьюара **3.2** ($\lambda \geq 280$ нм, $CDCl_3$), может подвергаться обратной изомеризации в термических условиях ($160^\circ C$).

Другие известные изомеры пиридина и фосфинина – азапризман **5**, фосфапризман **5** и фосфабензвален **2.2** – не могут быть синтезированы непосредственно из ароматических плоских гетероциклов, что подтверждается отсутствием литературных данных. Однако замещенные аза- и фосфапризманы могут быть получены из соответствующих изомеров Дьюара. Например, при облучении C–N связанного пиридина Дьюара общей формулы

$C_5(R)_4(CO_2R)N$, где R = CH_3 , в дейтерохлороформе образуется азапризман с выходом 92% [18]. Структура азапризмана была подтверждена методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Полученный азапризман далее подвергается высокоселективной (85%) изомеризации в пиридин **1** в 1,2-дидейтеротетрахлорэтаноле как при термическом ($140^\circ C$), так и при фотохимическом воздействии [18]. Замещенные фосфинины Дьюара **3.2** при облучении в течение 4 ч при $-40^\circ C$ подвергаются быстрому внутримолекулярному присоединению с образованием в качестве основного продукта фосфапризмана **5** с выходом 40% [23]. В условиях более длительного фотолиза вторичными продуктами фосфапризмана являются фосфабензвалены, которые при $20^\circ C$ подвергаются термической изомеризации в фосфинин **1**.

Описанные выше реакции подтверждают механизмы скелетных трансформаций пиридина Дьюара и фосфинина Дьюара, приведенные на рис. 5 и 6, соответственно. Как видно из рис. 5, азапризман **5** образуется из пиридина Дьюара **3.2**. При этом промежуточным соединением является изомер **4**. Полученный азапризман **5** может подвергаться дальнейшей структурной перестройке с образованием азабензваленов **2.1**, **2.2** и **2.3**.

Образование фосфапризмана из фосфинина Дьюара осуществляется аналогично в 2 стадии (рис. 6) через образование промежуточного соединения **4**. Фосфапризман **5** может подвергаться дальнейшей изомеризации с образованием фосфабензваленов **2.1**, **2.2** и **2.3**.

В работе также исследовали возможность протекания обратных процессов термической изомеризации неароматических изомеров C_5H_5X ($X = N, P$) в соответствующие ароматические соединения **1** (реакций ароматизации). В соответствии со схемами, представленными на рис. 5, 6, реакциям ароматизации могут подвергаться гетероциклические соединения, принадлежащие к структурным типам бензола Дьюара и бензвалена. Превращение других валентно-конформационных изомеров C_5H_5X ($X = N, P$) в ароматические соединения осуществляется в результате многостадийных процессов. Потенциальные барьеры реакций термической ароматизации

тизации пиридинов Дьюара **3.1** и **3.2** составляют $\Delta E(3.1\#-3.1) = 90.88$ и $\Delta E(3.2\#-3.2) = 114.94$ кДж/моль, соответственно. Эти величины достаточно близки величине потенциального барьера бензола (99.51 кДж/моль) [1]. Величины потенциальных барьеров скелетной трансформации фосфининов Дьюара **3.1** и **3.2** в фосфинин составляют 123.29 и 155.02 кДж/моль соответственно. Таким образом, фосфинины Дьюара C_5H_5P обладают большей термической стабильностью в реакциях ароматизации по сравнению с бензолом Дьюара и пиридинами Дьюара **3.1** и **3.2**. В этом случае неудивительно, что термическая ароматизация фосфинина Дьюара $C_5(R^1)_4(CO_2R)P$, где R = метил, R^1 = метил или *трет*-бутил [23], протекает в более жестких условиях ($t = 160^\circ C$), чем ароматизация азотсодержащего аналога ($t = 140^\circ C$) [18].

Сравнительный анализ потенциальных барьеров $\Delta E(2.1\#-2.1)$ и $\Delta E(2.1\#-2.2)$ аза- и фосфабензваленов показал, что азотсодержащие соединения **2.1** и **2.2** легче превращаются в ароматический изомер, чем их фосфорсодержащие аналоги. Таким образом, увеличение ароматичности пиридина по сравнению с фосфинином приводит к меньшей термической стабильности его изомеров **2.1** и **2.2** в реакциях термической ароматизации. В случае изомера **2.3** указанная выше закономерность не соблюдается, что связано с некоторым отличием структуры фосфорсодержащих и азотсодержащих переходных состояний 2.1#. Переходное состояние 2.1# общей формулы C_5H_5N содержит 5 компланарных атомов. При замене атома азота на атом фосфора один атом углерода выходит из плоскости, уменьшая протяженность сопряженной подсистемы p -электронов, что усиливает тенденцию к структурной перестройке в ароматический фосфинин.

Данные таблицы показывают, что в ряду валентно-конформационных изомеров пиридина наименее стабильным является изомер **4**. Изомер **4** подвергается быстрой структурной перестройке в пиридин Дьюара **3.1** с потенциальным барьером $\Delta E(2.2\#-4)$, составляющим всего 40.12 кДж/моль, и не может быть получен в устойчивом состоянии. Причем, согласно схеме, приведенной на рис. 5, для изомера **4** возможны еще 3 параллельные

реакции термической изомеризации с образованием азабициклопропенила **6.1** ($\Delta E(5.1\#-4) = 197.01$ кДж/моль), азабициклопропенила **6.2** ($\Delta E(5.2\#-4) = 253.16$ кДж/моль) и азапризмана **5** ($\Delta E(6.1\#-4) = 308.38$ кДж/моль). Однако, протекание указанных реакций менее предпочтительно, так как их энергии активации выше.

Среди валентно-конформационных изомеров фосфинина наименее устойчивыми являются фосфабициклопропенил **5.1** ($\Delta E(5.1\#-6.1) = 5.97$ кДж/моль) и изомер **4** ($\Delta E(2.2\#-4) = 39.46$ кДж/моль). При воздействии температуры они легко превращаются в фосфинин Дьюара **3.2** и далее в плоский фосфинин. Неудивительно, что литературных данных о существовании этих изомеров нами не найдено. Термическая стабильность азабензваленов и фосфабензваленов несколько выше. Из литературы известно [23], что замещенные фосфабензвалены могут быть получены из фосфапризмана в условиях фотолитиза. Но уже при $20^\circ C$ они подвергаются термической изомеризации в фосфинин.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Найдены пространственные структуры возможных переходных состояний при термической изомеризации пиридина и фосфинина, стабилизированных различными уровнями эффекта сопряжения p -электронов. Эффект сопряжения уменьшается с увеличением числа узлов в нижней связывающей молекулярной орбитали сопряженной системы p -электронов переходных состояний C_5H_5X ($X = N, P$), что сказывается на относительной стабильности рассмотренных молекулярных систем.

Предложены возможные пути и построены схемы прямых и обратных реакций, протекающих при термической изомеризации пиридина и фосфинина. Рассчитаны потенциальные барьеры указанных реакций. Анализ величин потенциальных барьеров показал, что устойчивость к скелетной изомеризации под действием температуры уменьшается в ряду бензол, пиридин, фосфинин. Этот факт указывает на снижение степени ароматичности фосфинина, по сравнению с пиридином и бензолом, и позволяет объяснить более жесткие условия реакций термической ароматизации фосфининов Дьюара $C_5(R^1)_4(CO_2R)P$ (R = метил, R^1 = метил, *трет*-бу-

тил) [23] по сравнению с реакциями ароматизации их азотсодержащих аналогов ($t = 140^{\circ}\text{C}$) [18].

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Томили́н Олег Борисович,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1570-230X>

Фомина Людмила Владиславовна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3971-6714>

Родионова Евгения Валерьевна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7921-2732>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Родионова Е.В., Томили́н О.Б., Фомина Л.В. *ЖОрХ*. **2021**, *57*, 135–142. [Rodionova E.V., Tomilin O.B., Fomina L.V., *Russ. J. Org. Chem.* **2021**, *57*, 135–142.] doi 10.1134/S1070428021020019
- Томили́н О.Б., Фомина Л.В., Родионова Е.В. *ЖОрХ*. **2022**, *58*, 392–405. [Tomilin O.B., Fomina L.V., Rodionova E.V., *Russ. J. Org. Chem.* **2022**, *58*, 392–405.] doi 10.31857/S0514749222040048
- Bird C.W. *Tetrahedron*. **1990**, *46* (16), 5697–5702. doi 10.1016/S0040-4020(01)87768-1
- Bird C.W. *Tetrahedron*. **1986**, *42* (1), 89–92. doi 10.1016/S0040-4020(01)87405-6
- Bachrach S. M. *J. Organometal. Chem.* **2002**, *643*, 39–46. doi 10.1016/S0022-328X(01)01144-5
- Dewar M. J. S., Holder A. J. *Heterocycles*. **1986**, *28*, 1135–1156.
- Granovsky A.A., Firefly Version 8; <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.
- Tokoyama H., Yamakado H., Maeda S., Ohno K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2015**, *88*, 1284–1290. doi 10.1246/bcsj.20150088
- Wu B., Wang J., Liu X., Zhu R. *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 1–8. doi 10.1038/s41467-021-24054-3
- Katz T.J., Roth R.J., Acton N., Carnahan E.J. *Org. Chem.* **1999**, *64* (20), 7663–7664. doi 10.1021/jo990883g
- Katz T.J., Acton N. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2738–2739. doi 10.1021/ja00789a084
- Billups W., Haley M., Boese R., Bläser D. *Tetrahedron*. **1994**, *50*, 10693–10700. doi 10.1016/S0040-4020(01)89261-9
- Ota K., Kinjo R. *Chem. Asian J.* **2020**, *15*, 2558–2574. doi 10.1002/asia.202000535
- Yavari I., Dehghan S., Nikpoor-Nezhati M. *Phosphorus, Sulfur Silicon* **2003**, *178* (4), 869–880. doi 10.1080/104265003077798
- Nakamura T., Mesuda A., Kudo T. *Organometal.* **2020**, *39*, 3041–3049. doi 10.1021/acs.organomet.0c00440
- Priyakumar U.D., Dinadayalane T.C., Sastry G.N. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *336*, 343–348. doi 10.1016/S0009-2614(01)00148-8
- Kudoh S., Takayanagi M., Nakata M. *J. Photochem. Photobiol. A*. **1999**, *123* (1-3), 25–30. doi 10.1016/S1010-6030(99)00035
- Hees, U., Vogelbacher U.-J., Michels G., Regitz M. *Tetrahedron*. **1989**, *45* (10), 3115–3130. doi 10.1016/S0040-4020(01)80138
- Johnstone E., Sodeau J.R. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95* (1), 165–169. doi 10.1021/j100154a033
- Pavlik J.W., Kebedeb N. *ARKIVOC*. **2018**, *VI*, 254–271. doi 10.24820/ark.5550190.p010.748
- Maurizio A. *Curr. Org. Chem.* **2021**, *25*, 1659–1685. doi 10.2174/1385272825666210706124855
- Nistanaki S.K., Nelson H.M. *ACS Macro Lett.* **2020**, *9*, 731–735. doi 10.1021/acsmacrolett.0c00227
- Blatter K., Rösch W., Vogelbacher U.-J., Fink J., Regitz M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 85–86. doi 10.1002/Anie.198700851
- Mathey F. *Modern Heterocycl. Chem.* **2011**, 2071–2116. doi 10.1002/9783527637737.ch23
- Fink J., Rösch W., Vogelbacher U.-J., Regitz M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 280–282. doi 10.1002/anie.198602801

Possible Skeletal Transformations of Pyridine and Phosphinine During Their Thermal Isomerization

O. B. Tomilin, L. V. Fomina, and E. V. Rodionova*

National Research Mordovia State University, ul. Bolshevistskaya, 68B, Saransk, 430005 Russia

**e-mail: rodionova_j87@mail.ru*

Received November 30, 2023; revised December 10, 2023; accepted December 12, 2023

Based on the properties of the of p-electron conjugated system in cyclic polyenes, possible spatial structures of the transition states of the thermal isomerization reactions of pyridine and phosphinine in an oxygen-free atmosphere were found. The existence of transition states is determined by different levels of the stabilization effect of the p-electron conjugation. The determination of the spatial and electronic characteristics of the transition states of pyridine and phosphinine was carried out by the DFT/B3LYP/6-31G* method. Schemes were constructed and potential barriers of the thermal isomerization reactions of pyridine and phosphinine were calculated. A study of the reactivity of the pyridine and the phosphinine in thermal isomerization processes showed a decrease in the degree of aromaticity of phosphinine compared to pyridine.

Keywords: phosphinine, pyridine, conjugation, molecular graphs, ground state, transition state, potential barrier, thermal isomerization