
**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 544.4:544.421.032.4:544.421.032.76:547-311

**ЭНТАЛЬПИЙНО-ЭНТРОПИЙНАЯ КОМПЕНСАЦИЯ В РЕАКЦИЯХ
РАСКРЫТИЯ ОКСИРАНОВОГО ЦИКЛА**
© 2022 г. И. В. Шпанько^{а,*}, И. В. Садовая^б^а Донецкий национальный университет имени В. Стуса, Винница, Украина^б Донецкий национальный университет, Донецк, Украина

*e-mail: shranko16@ukr.net

Поступила в редакцию 18.11.2021 г.

После доработки 26.01.2022 г.

Принята к публикации 28.01.2022 г.

Обобщены результаты систематического исследования энthalпийно-энтропийного компенсационного эффекта в некаталитических и катализируемых пиридинами реакциях арилоксиранов с органическими кислотами разных классов. Этот эффект проявляется в изопараметрических (изокинетических, изоэнергетических) реакционных сериях вследствие взаимодействия (неаддитивности) совместных эффектов температуры и структуры. Приведены экспериментальные доказательства его физической реальности в ряде перекрестных реакционных серий. В рамках компенсационного эффекта осуществлены переходы от одного состояния реакционных систем, при котором энthalпийный терм свободной энергии активации приобретает нулевое значение ($\Delta H^\ddagger = 0$, $\Delta G^\ddagger = -T\Delta S^\ddagger$), к другому состоянию, при котором исчезает вклад в свободную энергию активации энтропийного термина ($\Delta S^\ddagger = 0$, $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger$). Обсужден характер активационных процессов в отсутствие энthalпийно-энтропийной компенсации.

Ключевые слова: арилоксираны, органические кислоты, кинетика, катализ, активационные параметры, феномен изопараметричности, компенсационный эффект

DOI: 10.31857/S0044453722110309

ВВЕДЕНИЕ

Для эффективного управления химическими процессами необходимо знать количественные закономерности совместного влияния внешних и внутренних факторов (структура, катализатор, растворитель, давление, рН среды и т.д.) на их кинетические, активационные, термодинамические и другие характеристики. Для решения этой фундаментальной проблемы химии широко привлекаются методы корреляционного анализа. Известны десятки эмпирических корреляционных соотношений [1–8], успешно используемых для количественной оценки влияния различных факторов на химические процессы. Они демонстрируют поразительную универсальность принципа линейности в изменении свободных энергий, который, как показал Пальм, является частным случаем более общей закономерности – принципа полилинейности [4, 9]. Примером простейших соотношений полилинейности являются двухпараметровые уравнения типа

$$F_{ij} = F_{00} + q_i^0 x_i + q_j^0 x_j + q_{ij} x_i x_j. \quad (1)$$

Здесь F_{00} – величина F_{ij} в произвольно выбранных стандартных условиях, например, $x_i = x_j = 0$; q_i^0 и q_j^0 – коэффициенты чувствительности к x_i и x_j соответственно при $x_j = 0$ и $x_i = 0$; q_{ij} – коэффициент при перекрестном члене, отражающий изменение интенсивности действия одного фактора i (j) под влиянием другого фактора j (i) (в этом и последующих уравнениях подстрочные и надстрочные индексы относятся к переменным и фиксированным факторам).

Уравнение (1) обладает таким замечательным свойством, как изопараметричность [4, 9]. Она выражается в том, что при критических значениях параметра фактора i $x_i^{\text{ИП}} = -q_j^0/q_{ij}$ или фактора j $x_j^{\text{ИП}} = -q_i^0/q_{ij}$, названных изопараметрическими точками (ИПТ) [4], коррелируемая величина F_{ij} имеет одно и то же значение $F_{ij}^{\text{ИП}} = F_{00} - q_i^0 q_j^0/q_{ij}$, которое не изменяется при варьировании соответственно x_j ($q_j^i = 0$) или x_i ($q_i^j = 0$).

Первоначально понятие изопараметричности возникло в рамках формальной теории взаимо-

действия [4]. Впоследствии выяснилось, что свойство изопараметричности присуще реальным реакционным сериям (РС). На практике изопараметричность проявляется в равенстве нулю угловых коэффициентов чувствительности к эффектам одного из факторов в эмпирических однопараметровых корреляциях, например, α (β) в уравнении Бренстеда, ρ в уравнении Гаммета, пропорциональный энергии активации коэффициент в уравнении Аррениуса и т.д., в ИПТ по параметру другого фактора. После перехода через ИПТ происходит инверсия знаков соответствующих коэффициентов чувствительности (парадокс изопараметричности).

Соотношения полилинейности показали свою эффективность при изучении в многофакторных условиях процессов нуклеофильного замещения у бензоильных, бензильных и бензгидрильных электрофильных центров, а также при интерпретации их механизмов [10–12]. Благодаря интенсивному взаимодействию эффектов структуры в этих процессах были получены первые в истории химии экспериментальные доказательства феномена изопараметричности.

Прогресс в изучении изопараметричности связан с поиском таких РС, в которых в перекрестные взаимодействия были бы вовлечены, помимо структурных, и другие факторы. Из всего многообразия факторов, оказывающих влияние на химические, физические, биологические и другие процессы, следует выделить такой универсальный фактор, как температура. Изучению эффектов температуры в химических процессах посвящено огромное количество публикаций со времен Аррениуса. Интерес к исследованию температурных зависимостей значительно возрос после того, как была обоснована концепция изокINETических (изоравновесных) соотношений, базирующихся на энтальпийно-энтропийном компенсационном эффекте (КЭ) [13]. Важнейшей количественной характеристикой химических процессов, описываемых этими соотношениями, является изокINETическая (изоравновесная) температура $T_{\text{изо}}$, при которой имеет место полная компенсация в изменении энтальпийной и энтропийной составляющих свободной энергии активации (реакции) при варьировании параметра какого-либо отличного от температуры фактора j , поэтому при $T_{\text{изо}}$ ΔG_{jT}^{\ddagger} (ΔG_{jT}) = const, вследствие чего наблюдается изокINETический (изоравновесный) феномен: $\lg k_{jT} = \text{const}$ ($\lg K_{jT} = \text{const}$). Если в уравнении (1) один из переменных факторов, например, i является температурой ($x_i = T$), то тогда ИПТ по температуре $T^{\text{ИП}}$ равна $T_{\text{изо}}$ в изопараметрических (в частном случае в изокINETических) РС с энтальпийно-энтропийной компенсацией.

Несмотря на широкий фронт исследования энтальпийно-энтропийного КЭ в различных областях естественных наук случаи экспериментального наблюдения $T^{\text{ИП}}$ встречаются крайне редко. Как правило значения $T^{\text{ИП}}$ попадают в область далекой экстраполяции, т.е. $T^{\text{ИП}}$ имеет скорее виртуальный, чем экспериментальный характер. В связи с экспериментальной недоступностью $T^{\text{ИП}}$, статистически ненадежными расчетами компенсационных корреляций, отсутствием приемлемых теоретических обоснований КЭ, концепция энтропийно-энтальпийной компенсации является предметом перманентных дебатов в течение многих десятилетий (см., например, [14–21]).

Целью настоящей статьи является обобщение результатов проведенного нами систематического исследования энтальпийно-энтропийного КЭ в реакциях арилаксиянов с органическими кислотами разной природы в некаталитических и каталитических условиях.

Энтальпийно-энтропийный КЭ как аспект изопараметричности (формальный анализ)

Неаддитивное влияние температуры T и какого-либо фактора j на свободную энергию активации описывается полилинейным соотношением

$$\Delta G_{jT}^{\ddagger} = \Delta G_{00}^{\ddagger} + a_j^0 x_j + a_T^0 T + a_{jT} x_j T. \quad (2)$$

Здесь ΔG_{00}^{\ddagger} – величина свободной энергии активации ΔG_{jT}^{\ddagger} при $x_j = 0$ и $T = 0$ К, a_j^0 и a_T^0 – коэффициенты чувствительности к x_j и T в стандартных условиях (соответственно $T = 0$ К и $x_j = 0$), a_{jT} – коэффициент перекрестного взаимодействия. Количественными характеристиками соотношения (2) являются ИПТ $T^{\text{ИП}(G)} = -a_j^0/a_{jT}$ и $x_j^{\text{ИП}(G)} = -a_T^0/a_{jT}$, а также изопараметрическое значение $\Delta G_{jT}^{\ddagger \text{ИП}} = \Delta G_{00}^{\ddagger} - a_j^0 a_T^0/a_{jT}$.

Иное интригующее свойство соотношения (2) проявляется, если представить его в форме уравнения

$$\Delta G_{jT}^{\ddagger} = \Delta G_{0T}^{\ddagger} + a_T^0 T + (a_j^0 + a_{jT} T) x_j. \quad (3)$$

При фиксированной температуре (T^{const}) уравнение (3) превращается в однофакторную корреляцию

$$\Delta G_{jT}^{\ddagger} = \Delta G_{0T}^{\ddagger} + a_j^T x_j, \quad (4)$$

в которой $\Delta G_{0T}^{\ddagger} = \Delta G_{00}^{\ddagger} + a_T^0 T^{\text{const}}$ и $a_j^T = a_j^0 + a_{jT} T^{\text{const}}$. Из последнего выражения следует, что величина и знак коэффициента чувствительности a_j^T к эффектам фактора j определяется фиксированным значением температуры T^{const} . Так

как $a_j^T = 0$ в ИПТ $T^{\text{ИП}(G)} = -a_j^0/a_{jT}$, то знак a_j^T обращается при переходе через эту точку, когда, с одной стороны, $T^{\text{const}} > -a_j^0/a_{jT}$, а с другой стороны, $T^{\text{const}} < -a_j^0/a_{jT}$. Аналогичным способом предсказывается инверсия знака коэффициента чувствительности a_j^T при переходе через ИПТ $x_j^{\text{ИП}(G)} = -a_j^0/a_{jT}$. Инверсия знаков коэффициентов чувствительности типа a_j^T , a_j^j при переходе через соответствующие ИПТ была названа, как уже отмечалось выше, парадоксом изопараметричности.

Итак, в ИПТ по температуре $T^{\text{ИП}(G)}$ величина $\Delta G_{jT}^{\text{ИП}}$ сохраняет постоянство при варьировании параметра x_j фактора j . Это происходит вследствие энтальпийно-энтропийного КЭ, а именно, из-за компенсации в изменении энтальпийной и энтропийной части свободной энергии активации $\delta_j \Delta H^\ddagger = T^{\text{ИП}(G)} \delta_j \Delta S^\ddagger$, в результате чего $\delta_j \Delta G_{jT}^{\text{ИП}} = \delta_j \Delta H^\ddagger - T^{\text{ИП}(G)} \delta_j \Delta S^\ddagger = 0$, $\Delta G_{jT}^{\text{ИП}} = \text{const}$ и, следовательно, $a_j^T = 0$ в уравнении (4) при $T^{\text{const}} = T^{\text{ИП}(G)}$. Поскольку при $T^{\text{ИП}(G)}$ $\delta_j \Delta H^\ddagger - T^{\text{ИП}(G)} \delta_j \Delta S^\ddagger = 0$, то при переходе через $T^{\text{ИП}(G)}$ будет изменяться соотношение вкладов $\delta_j \Delta H^\ddagger$ и $T \delta_j \Delta S^\ddagger$ в изменение $\delta_j \Delta G_{jT}^\ddagger$ ($\delta_j \Delta H^\ddagger - T \delta_j \Delta S^\ddagger > 0$, $\delta_j \Delta H^\ddagger - T \delta_j \Delta S^\ddagger < 0$), вследствие чего произойдет обращение порядка влияния фактора j на ΔG_{jT}^\ddagger . Это выразится в инверсии знака коэффициента чувствительности a_j^T .

С другой стороны, в ИПТ $x_j^{\text{ИП}(G)}$ свободная энергия активации $\Delta G_{jT}^{\text{ИП}}$ не зависит от температуры T : $\Delta G_{jT}^{\text{ИП}} = \Delta G_{00}^\ddagger - a_j^0 a_{jT}^0/a_{jT}$. Это возможно, если в выражении $\Delta G_{jT}^{\text{ИП}} = \Delta H_j^\ddagger - T \Delta S_j^\ddagger$ энтропия активации равна нулю ($\Delta S_j^\ddagger = 0$) и величина $\Delta G_{jT}^{\text{ИП}}$ определяется энтальпийным термом ($\Delta G_{jT}^{\text{ИП}} = \Delta H_j^\ddagger$). Переход через $x_j^{\text{ИП}(G)}$, где $\Delta S_j^\ddagger = 0$, будет вызывать изменение знака ΔS_j^\ddagger ($\Delta S_j^\ddagger > 0$, $\Delta S_j^\ddagger < 0$) и, следовательно, обращение порядка влияния T на ΔG_{jT}^\ddagger , что отразится в инверсии знака коэффициента чувствительности a_j^T .

После деления на T левой и правой части уравнения (2), получим изопараметрическое соотношение

$$\Delta G_{jT}^\ddagger/T = \Delta G_{00}^\ddagger/T + a_j^0 x_j/T + a_T^0 + a_{jT} x_j. \quad (5)$$

Соотношение (5) характеризуется двумя ИПТ – по обратному значению температуры $1/T^{\text{ИП}(G/T)}$

и по параметру фактора j $x_j^{\text{ИП}(G/T)} = -\Delta G_{00}^\ddagger/a_j^0$. Первой ИПТ соответствует величина $T^{\text{ИП}(G/T)} = -a_j^0/a_{jT}$, совпадающая с $T^{\text{ИП}(G)} = -a_j^0/a_{jT}$ в уравнении (2). Вторая ИПТ $x_j^{\text{ИП}(G/T)}$ принципиально отличается от рассчитанной выше $x_j^{\text{ИП}(G)} = -a_T^0/a_{jT}$ из соотношения (2). В этой точке изопараметрическое значение $(\Delta G_{jT}^\ddagger/T)^{\text{ИП}} = a_T^0 - \Delta G_{00}^\ddagger a_{jT}/a_j^0$ не зависит от температуры, что возможно при равенстве нулю энтальпии активации ($\Delta H_j^\ddagger = 0$) в выражении $(\Delta G_{jT}^\ddagger/T)^{\text{ИП}} = \Delta H_j^\ddagger/T - \Delta S_j^\ddagger$. Переход через $x_j^{\text{ИП}(G/T)}$ должен сопровождаться обращением знака энтальпии активации ($\Delta H_j^\ddagger > 0$, $\Delta H_j^\ddagger < 0$).

В связи с вышеприведенными интригующими предсказаниями состояния активационного процесса в ИПТ $T^{\text{ИП}(G)}$ ($T^{\text{ИП}(G/T)}$), $x_j^{\text{ИП}(G)}$, $x_j^{\text{ИП}(G/T)}$ и после перехода через эти точки, основанными на анализе абстрактных полилинейных соотношений (2) и (5), возникает вопрос о том, являются ли они лишь следствием формальных математических свойств этих соотношений, или же они предстают перед нами как физическая реальность в химических процессах. Ответ на этот вопрос мы получили при систематическом исследовании совместных эффектов структуры и температуры в реакциях раскрытия оксиранового цикла, отчет о котором представлен в настоящей статье.

Следует отметить, что в случае аддитивного характера совместных эффектов температуры и фактора j в соотношениях типа (2) исчезает перекрестный член ($a_{jT} = 0$) и поэтому проявление изопараметричности, а, следовательно, и энтальпийно-энтропийного КЭ становится в принципе невозможным. В рамках принципа линейности в изменении свободных энергий в этом случае РС могут быть либо изоэнтальпийными ($\Delta H_j^\ddagger = \text{const}$, $\delta_j \Delta H^\ddagger = 0$, $\delta_j \Delta G^\ddagger = -T \delta_j \Delta S^\ddagger$), либо изоэнтропийными ($\Delta S_j^\ddagger = \text{const}$, $\delta_j \Delta S^\ddagger = 0$, $\delta_j \Delta G^\ddagger = \delta_j \Delta H^\ddagger$). Примеры таких РС приведены в этой статье и в обзоре [22].

Перекрестные эффекты структуры и температуры. Физическая реальность энтальпийно-энтропийного КЭ

Количественные аспекты перекрестных эффектов структуры и температуры изучены в представленных схемами 1, 2 реакциях X-замещенных 2-арилоксиранов **1a–e** [X = H (**1a**), 3-Br (**1b**), 4-Br (**1c**), 4-Cl (**1d**), 3-NO₂ (**1e**), 4-NO₂ (**1f**), 4-Br-3-NO₂ (**1g**), 3,5-(NO₂)₂ (**1h**)] и симметрично X-замещен-

ных *транс*-2,3-диарилоксиранов **4а–г** [X = H (**4а**), 3-Br (**4б**), 4-NO₂ (**4в**), 3-Br-5-NO₂ (**4г**)] с Y-замещенными аренсульфовыми кислотами **2а–е** [Y = 4-OCH₃ (**2а**), 4-CH₃ (**2б**), H (**2в**), 4-Cl (**2г**), 4-Br (**2д**), 3-NO₂ (**2е**)] [23–27] и аренкарбовыми (бензойными) кислотами **3а–д** [Y = 4-OCH₃ (**3а**), H (**3б**), 3-Br (**3в**), 3-NO₂ (**3г**), 3,5-(NO₂)₂ (**3д**)] [28, 29], а также в реакциях оксирана **1а**, с такими представителями NH-кислот, как аренсульфонимиды **5а–в** [Y = 4-OCH₃ (**5а**), 4-CH₃ (**5б**), H (**5в**)]

(схема 3) [30] и N-ароилбензолсульфонамиды **6а–д** [Y = 4-CH₃ (**6а**), H (**6б**), 4-Cl (**6в**), 3-F (**6г**), 4-NO₂ (**6д**)] (схема 4) [31]. Кроме того, в реакциях оксирана **1а** с кислотами **3б–г** и **6а, б, д**, катализируемых Z-замещенными пиридинами Z-Py **7а–д** [Z = 4-OMe (**7а**), 4-Et (**7б**), H (**7в**), 3-COOEt (**7г**), 3-CN (**7д**), рассмотрены совместные эффекты температуры и структуры катализатора (схема 5), а также температуры и структуры кислотного реагента (схема 6) [32–34].

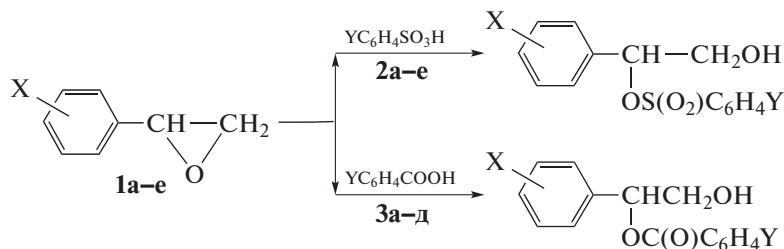


Схема 1

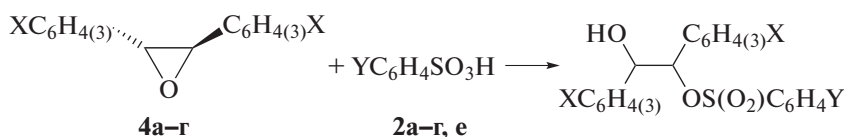


Схема 2

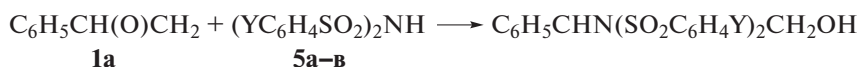


Схема 3

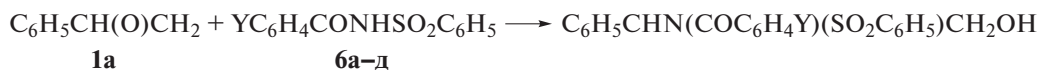


Схема 4

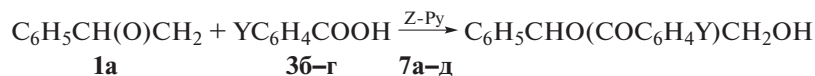


Схема 5

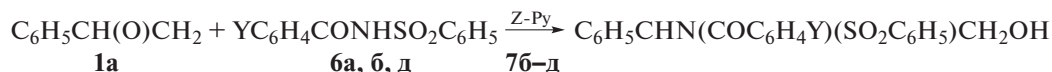


Схема 6

В реакциях с участием оксиранов **1а–е** происходит α-раскрытие цикла с образованием первичных спиртов (схема 1), а в реакциях оксиранов **1ж, з** образуются вторичные спирты, продукты β-раскрытия цикла [24, 35].

Влияние температуры на скорость реакций оценивалось с помощью уравнения Эйринга:

$$\lg(k_{jT}/T) = A_{T=\infty}^j + B_T^j 10^3/T. \quad (6)$$

Здесь $A_{T=\infty}^j = \lg(k_B/h) + \Delta S_j^\ddagger/(2.3R)$, $B_T^j = -\Delta H_j^\ddagger/2.3R$ (k_B – постоянная Больцмана, h – постоянная

Планка, R – газовая константа); индекс j характеризует структурный фактор (заместители X, Y, Z). В уравнении (6) отсутствует трансмиссионный коэффициент, обычно принимаемый равным 1 для гетеролитических реакций. Коэффициенты $A_{T=\infty}^j$ и B_T^j , погрешность в определении которых в большинстве случаев не превышала 5–10%, использовались для расчета энтропии активации ΔS_j^\ddagger и энтальпии активации ΔH_j^\ddagger рассматриваемых реакций. Точность корреляционных параметров оценивали среднеквадратичным отклоне-

Таблица 1. Коэффициенты уравнений (9)^а, (10)^а и значения ИПТ по параметрам варьируемых факторов для реакций оксиранов **1, 4** с кислотами **2, 3, 5, 6** (ДО – диоксан, ДГ – диглим, АН – ацетонитрил, 1,2-ДХЭ – 1,2-дихлорэтан)

РС	Оксиран	Кислота	Среда	$\lg k_{HT=\infty}$	$\rho_Y^{T=\infty}$	$q_T^{Y=H}$	q_{YT}	$\sigma_Y^{\text{ИП}}$	$T^{\text{ИП}}, \text{K}$	Ссылки
1	1з	2а–г, е	ДО : ДГ, 1 : 1	8.4 ± 0.2	9.5 ± 0.6	-3.21 ± 0.07	-2.5 ± 0.2	-1.28	263 ^б	[24]
2	1е	2а–в, д, е	ДО	10.4 ± 0.3	21 ± 1	-3.4 ± 0.1	-5.8 ± 0.4	-0.59	276	[23]
3	4г	2а–г	ДО : 1,2-ДХЭ, 7 : 3	11.7 ± 0.1	8.4 ± 0.7	-4.61 ± 0.04	-2.2 ± 0.2	-2.09	262 ^б	[27]
4 ^в	1а	3а–д	АН	-4.87 ± 0.03	1.79 ± 0.04	-4.3 ± 0.3	–	–	–	[28]
5	1а	5а–в	ДО	6.1 ± 0.2	1.69 ± 0.03	-2.91 ± 0.07	–	–	–	[30]
6	1а	6а–д	АН	8.4 ± 0.5	1.45 ± 0.04	-4.6 ± 0.2	–	–	–	[31]
				$\lg k_{HT=\infty}$	$\rho_X^{T=\infty}$	$q_T^{X=H}$	q_{XT}			
7 ^{в,г}	1а–е	3д	АН	-2.42 ± 0.04	-2.99 ± 0.08	-4.3 ± 0.3	–	–	–	[29]

^а Коэффициенты перекрестной корреляции $R \geq 0.995$. ^б Экспериментально наблюдаемая ИПТ. ^в В уравнениях (9), (10) использована внутренняя шкала температуры $\tau_T = (1/T - 1/333) \times 10^3$. ^г В уравнении (10) использованы константы σ_X^+ заместителей X.

нием S , которое определяли статистическим методом по числу n экспериментальных точек, r – коэффициент корреляции Пирсона. Статистическая обработка экспериментальных данных выполнена при доверительной вероятности 0.95.

Для учета электронных эффектов заместителей X и Y при фиксированных температурах T использовалось уравнение Гаммета в виде соотношений

$$\lg k_{XT} = \lg k_{HT} + \rho_X^T \sigma_X, \quad (7)$$

$$\lg k_{YT} = \lg k_{HT} + \rho_Y^T \sigma_Y. \quad (8)$$

Оценка совместного влияния структуры и температуры T на скорость реакций (схемы 1–4) осуществлялась с использованием полилинейных уравнений

$$\lg k_{YT} = \lg k_{HT=\infty} + \rho_Y^{T=\infty} \sigma_Y + q_T^{Y=H} \times 10^3 / T + q_{YT} \sigma_Y \times 10^3 / T, \quad (9)$$

$$\lg k_{XT} = \lg k_{HT=\infty} + \rho_X^{T=\infty} \sigma_X + q_T^{X=H} \times 10^3 / T + q_{XT} \sigma_X \times 10^3 / T. \quad (10)$$

Уравнение (9) описывает эффекты температуры и заместителей Y в кислотном реагенте при фиксированных заместителях X в оксиране, а уравнение (10) – эффекты температуры и заместителей X при фиксированных заместителях Y.

Коэффициенты уравнения (9) и рассчитанные на их основе значения ИПТ по параметрам варьируемых факторов $\sigma_Y^{\text{ИП}} = -q_T^{Y=H} / q_{YT}$ и $T^{\text{ИП}} = -q_{YT} \times 10^3 / \rho_Y^{T=\infty}$ приведены в табл. 1 для РС 1–3. В этой таблице также представлены коэффици-

енты уравнений (9) и (10), в которых отсутствуют перекрестные члены ($q_{YT} = 0, q_{XT} = 0$), для РС 4–7.

Значения $T^{\text{ИП}}$ в РС 1-3 соответствуют наклонам компенсационных зависимостей (11)–(13) в изменении энтальпии ΔH_Y^\ddagger и энтропии ΔS_Y^\ddagger активации под влиянием заместителей Y в кислоте **2**.

$$\Delta H_Y^\ddagger = (83.3 \pm 0.3) \times 10^3 + (268 \pm 3) \Delta S_Y^\ddagger, \quad (11)$$

$$S = 382, \quad r = 0.999, \quad n = 5,$$

$$\Delta H_Y^\ddagger = (75 \pm 2) \times 10^3 + (260 \pm 14) \Delta S_Y^\ddagger, \quad (12)$$

$$S = 1092, \quad r = 0.998, \quad n = 3,$$

$$\Delta H_Y^\ddagger = (93.2 \pm 0.3) \times 10^3 + (266 \pm 6) \Delta S_Y^\ddagger, \quad (13)$$

$$S = 290, \quad r = 0.999, \quad n = 4.$$

Можно использовать и другие альтернативные методы расчета $T^{\text{ИП}}$, основанные на принципе полилинейности. Так, например, линейная зависимость коэффициента чувствительности ρ_Y^T в уравнении (8) от обратной температуры для РС 3 имеет следующий вид [27]: $\rho_Y^T = (8.4 \pm 0.7) + (-2.2 \pm 0.2) \times 10^3 / T$ ($r = 996$). Ее угловой наклон совпадает со значением коэффициента перекрестной корреляции q_{YT} этой серии в табл. 1. Из данной зависимости можно определить значение изокINETической температуры $T^{\text{ИП}} = 262 \text{ K}$, при которой исчезает чувствительность к эффектам заместителей Y ($\rho_Y^T = 0$). Эта температура согласуется со значениями $T^{\text{ИП}}$ в табл. 1 и в уравнении (13).

В РС 1, 3 осуществлена экспериментальная реализация $T^{\text{ИП}}$. Их значения близки к температуре 265 K в эксперименте. При этой температуре в со-

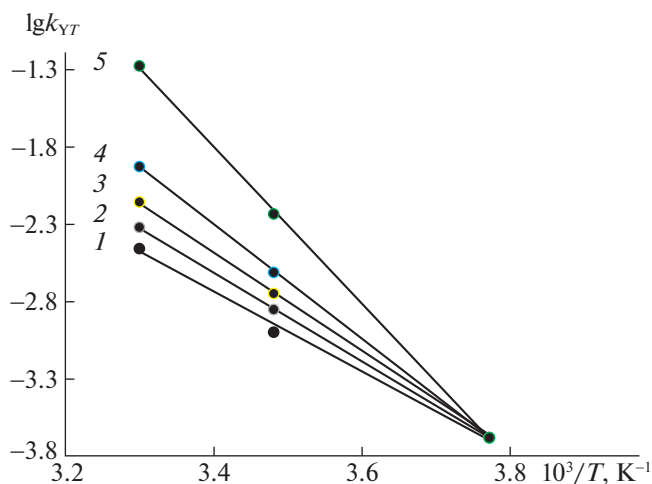


Рис. 1. Пересечение прямых в координатах уравнения Аррениуса при $10^3/T = 3.77 \text{ K}^{-1}$ ($T = 265 \text{ K}$) вблизи ИПТ $T^{\text{ИП}} = 263 \text{ K}$ ($10^3/T^{\text{ИП}} = 3.80 \text{ K}^{-1}$) в РС 1 (табл. 1), включающей реакции оксирана **1з** с аренсульфовыми кислотами **2а** (1), **2б** (2), **2в** (3), **2г** (4), **2е** (5).

ответствии с закономерностями изопараметрических зависимостей должно наблюдаться отсутствие чувствительности процесса к эффектам заместителей Y. Действительно, в этих РС значения ρ_Y^T стремятся к нулю с уменьшением температуры до 265 К [24, 26]: 1.18 ± 0.05 (303 К), 0.81 ± 0.01 (287 К), 0 (265 К); 1.01 ± 0.09 (298 К), 0.50 ± 0.04 (281 К), 0.10 ± 0.05 (265 К). Рисунок 1 иллюстрирует реализацию $T^{\text{ИП}} = 263 \text{ K}$ в РС 1.

В РС 2 реализация формально доступной $T^{\text{ИП}} = 276 \text{ K}$ оказалась невозможной вследствие твердого состояния используемого растворителя (диоксан, $T_{\text{пл}} = 284.7 \text{ K}$).

В ИПТ $\sigma_Y^{\text{ИП}}$ скорость процесса не должна зависеть от температуры. Однако эти точки не были реализованы в РС 1–3 вследствие дефицита электронодонорных заместителей Y неаминного характера с константой σ_Y , равной или меньшей – 0.59.

В РС 4–7 (табл. 1) отсутствует взаимодействие эффектов температуры и структуры ($q_{YT} = 0$, $q_{XT} = 0$), вследствие чего в них не проявляется энтальпийно-энтропийный КЭ. Они являются изоэнтальпийными относительно вариации структуры оксиранового субстрата (заместители X) и кислотного реагента (заместители Y). Так, например, в РС 4 энтальпия активации незначительно изменяется при переходе от одного заместителя Y к другому в ряду кислот **3б–д** [28]: ΔH_Y^\ddagger , кДж/моль (Y): 75.5 (H), 77.5 (3-Br), 76.5 (3-NO₂), 84.0 (3,5-(NO₂)₂). Вместе с тем в этом же ряду кислот

происходит значительное изменение энтропии активации ΔS_Y^\ddagger , Дж/(моль К): –114, –92.6, –84.7, –39.6. В РС 7 наблюдается аналогичное поведение активационных параметров: в ряду оксиранов **1а, г, е** ΔH_X^\ddagger , кДж/моль (X) = 84 (H), 71 (4-Cl), 68 (4-NO₂); ΔS_X^\ddagger , Дж/(моль К) = –39, –87, –134 [29]. Таким образом, влияние структурных факторов на свободную энергию активации, а, следовательно, и на скорость процесса, осуществляется путем изменения в основном энтропии активации. В соответствии с принципом полилинейности в РС 4–7 выполняются линейные зависимости ΔS_Y^\ddagger (ΔS_X^\ddagger) от σ_Y (σ_X) и ΔG_{YT}^\ddagger (ΔG_{XT}^\ddagger) от ΔS_Y^\ddagger (ΔS_X^\ddagger). Так, в РС 4 эти зависимости имеют следующий вид [28]: $\Delta S_Y^\ddagger = (-115 \pm 4) + (52 \pm 2)\sigma_Y$ ($r = 0.991$), $\Delta G_{YT=333}^\ddagger = (88 \pm 2) \times 10^3 + (210 \pm 20)\Delta S_Y^\ddagger$ ($r = 0.993$).

В терминах активационных параметров взаимодействие эффектов структуры и температуры в реакциях оксирановых субстратов с кислотными реагентами (схемы 1–4) описывается полилинейными уравнениями

$$\Delta G_{YT}^\ddagger = \Delta G_{HT=0}^\ddagger + Q_Y^{T=0} \sigma_Y + Q_T^{Y=H} T + Q_{YT} \sigma_Y T, \quad (14)$$

$$\Delta G_{XT}^\ddagger = \Delta G_{HT=0}^\ddagger + Q_X^{T=0} \sigma_X + Q_T^{X=H} T + Q_{XT} \sigma_X T. \quad (15)$$

В табл. 2 приведены коэффициенты уравнения (14) для РС 1–3 с экспериментально реализованными ИПТ по температуре $T^{\text{ИП}(G)} = -Q_Y^{T=0}/Q_{YT}$ и по константе заместителя Y $\sigma_Y^{\text{ИП}(G)} = -Q_T^{Y=H}/Q_{YT}$. Здесь также представлены уравнения (14), (15) без перекрестных членов ($Q_{YT} = 0$, $Q_{XT} = 0$) для РС 4–7. Значения $T^{\text{ИП}(G)}$ в РС 1, 3 совпадают с приведенными для этих серий в табл. 1. При $T^{\text{ИП}(G)}$ исчезает влияние заместителей Y на свободную энергию активации ΔG_{YT}^\ddagger , а, следовательно, и на скорость процесса вследствие ранее обсужденного энтальпийно-энтропийного КЭ. Так, в РС 3 величина ΔG_{YT}^\ddagger становится практически неизменной при варьировании заместителя Y в кислотах **2а–г** за счет полной компенсации в изменении энтальпийного и энтропийного термина при температуре 265 К, близкой к $T^{\text{ИП}(G)} = 261 \text{ K}$ [27]: $\Delta G_{YT=265}^\ddagger$ (Y) = 93.3 (4-OCH₃), 92.9 (4-CH₃), 93.0 (H), 93.1 (4-Cl) кДж/моль. Графическая иллюстрация реализации $T^{\text{ИП}(G)} = 263 \text{ K}$ в РС 1 представлена на рис. 2, где прямая 3 с нулевым наклоном показывает отсутствие влияния заместителей Y на свободную энергию активации ΔG_{YT}^\ddagger при температуре 265 К в эксперименте ($\rho_Y = 0$).

Таблица 2. Коэффициенты уравнений (14)^а, (15)^а и значения ИПТ по параметрам варьируемых факторов для реакций оксиранов **1**, **4** с кислотами **2**, **3**, **5**, **6** (ДО – диоксан, ДГ – диглим, АН – ацетонитрил, 1,2-ДХЭ – 1,2-дихлорэтан)

РС	Оксиран	Кислота	Среда	$\Delta G_{\text{HT}=0}^{\ddagger}$	$Q_Y^{T=0}$	$Q_T^{Y=H}$	Q_{YT}	$\sigma_Y^{\text{ИП}(G)}$	$T^{\text{ИП}(G)}$, К	Ссылки
1	1з	2а–г, е	ДО : ДГ, 1 : 1	60.7 ± 1	41 ± 2	0.084 ± 0.003	-0.156 ± 0.008	$0.54^{\text{б}}$	$263^{\text{б}}$	[24]
2	4в	2а–г, е	ДО : 1,2-ДХЭ, 7 : 3	67 ± 1	39 ± 3	0.083 ± 0.004	-0.16 ± 0.01	$0.52^{\text{б}}$	244	[25]
3	4г	2а–г	ДО : 1,2-ДХЭ, 7 : 3	83 ± 1	47 ± 5	0.036 ± 0.003	-0.18 ± 0.02	$0.20^{\text{б}}$	$261^{\text{б}}$	[27]
4	1а	3а–д	АН	86 ± 5	-11.4 ± 0.2	0.08 ± 0.01	–	–	–	[28] ^в
5	1а	5а–в	ДО	52 ± 0.3	12.1 ± 0.5	0.16 ± 0.01	–	–	–	[30] ^в
6	1а	6а–д	АН	89 ± 5	-7.8 ± 0.3	0.08 ± 0.01	–	–	–	[31] ^в
				$\Delta G_{\text{HT}=0}^{\ddagger}$	$Q_X^{T=0}$	$Q_T^{Y=H}$	Q_{XT}			
7 ^г	1а, г, е	3д	АН	69 ± 8	19.4 ± 0.5	0.09 ± 0.02	–	–	–	[29] ^в

^а Коэффициенты перекрестной корреляции $R \geq 0.983$. ^б Экспериментально наблюдаемая ИПТ. ^в Расчет коэффициентов выполнен с использованием данных указанных работ. ^г В уравнении (15) использованы константы σ_X^{\ddagger} заместителей X.

ИПТ $\sigma_Y^{\text{ИП}(G)}$ в РС 1–3 попадают в экспериментальный интервал варьирования σ_Y -констант заместителей Y в кислотах **2а–г, е** ($\sigma_Y = -0.27$ – 0.71).

В этих точках $\Delta G_{YT}^{\ddagger \text{ИП}}$ не зависит от температуры. Рисунок 2 демонстрирует реализацию в РС 1 $\sigma_Y^{\text{ИП}(G)} = 0.54$, в которой исчезает влияние T на величину $\Delta G_{YT}^{\ddagger \text{ИП}}$. Это возможно, если в выражении $\Delta G_{YT}^{\ddagger \text{ИП}} = \Delta H_Y^{\ddagger} - T\Delta S_Y^{\ddagger}$ энтропия активации $\Delta S_Y^{\ddagger} = 0$ и свободная энергия активации равна энтальпии активации ($\Delta G_{YT}^{\ddagger \text{ИП}} = \Delta H_Y^{\ddagger}$). Такую уникальную ситуацию подтверждает, например, уравнение $\Delta S_Y^{\ddagger} = (-87 \pm 1) + (187 \pm 3)\sigma_Y$ ($r = 0.999$) [25] для РС 2, из которого следует, что $\Delta S_Y^{\ddagger} = 0$ при значении $\sigma_Y = 0.46$, которое соответствует величине $\sigma_Y^{\text{ИП}(G)} = 0.52$.

В РС 1–3 не только продемонстрирован редкий в химических процессах случай реализации ИПТ по структурному параметру $\sigma_Y^{\text{ИП}(G)}$, но и осуществлены переходы через эти точки при варьировании заместителей Y в кислоте **2**. Пример перехода через $\sigma_Y^{\text{ИП}(G)} = 0.54$ в РС 1 показан на рис. 2. В соответствии с закономерностями изопараметрических зависимостей при таких переходах происходит инверсия знака энтропии активации ΔS_Y^{\ddagger} . В РС 2 этот феномен наблюдается при переходе через $\sigma_Y^{\text{ИП}(G)} = 0.52$ в ряду кислот **2а–г, е**: ΔS_Y^{\ddagger} , Дж/(моль К) (Y, σ_Y) = -140 (4-OMe, -0.27), -119 (4-Me, -0.17), -85 (H, 0), -42 (4-Cl, 0.23),

44 (3-NO₂, 0.71). Инверсия знака энтропии активации вызывает обращение влияния температуры на величину ΔG_{YT}^{\ddagger} . Это явление демонстрирует рис. 3, где показано обращение наклонов температурных зависимостей свободной энергии активации после перехода через $\sigma_Y^{\text{ИП}(G)} = 0.54$ в РС 1. Точка пересечения корреляционных прямых на этом рисунке, где отсутствует влияние заместителей Y на величину ΔG_{YT}^{\ddagger} , соответствует ранее упомянутой ИПТ по температуре $T^{\text{ИП}(G)} = 263$ К.

В РС 4–7 отсутствует взаимодействие эффектов структуры и температуры ($Q_{YT} = 0$, $Q_{XT} = 0$).

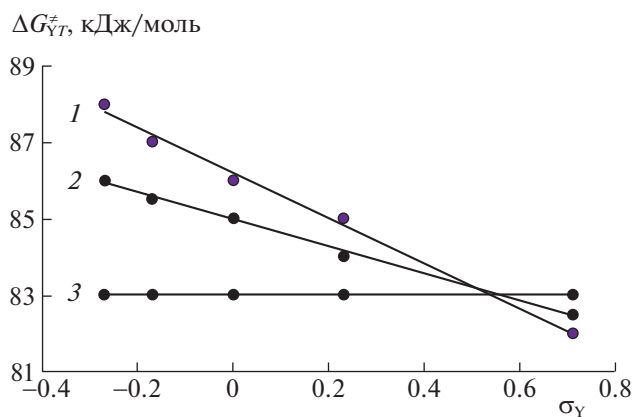


Рис. 2. Влияние температуры 303 К (1), 287 К (2), 265 К (3) на чувствительность свободной энергии активации ΔG_{YT}^{\ddagger} к эффектам заместителей Y в реакциях оксирана **1з** с кислотами **2а–г, е** (РС 1, табл. 2).

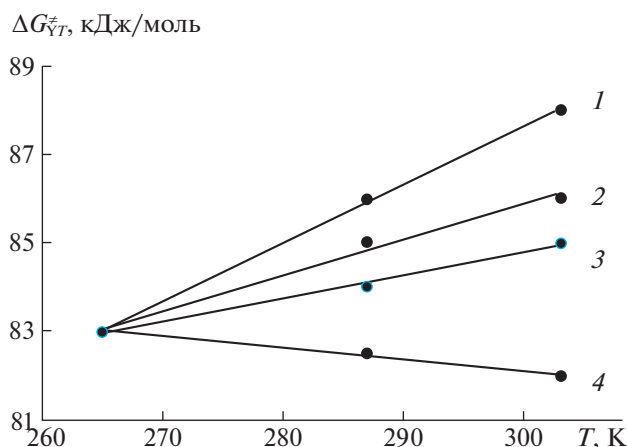


Рис. 3. Обращение влияния температуры на свободную энергию активации ΔG_{YT}^{\ddagger} после перехода через ИПТ $\sigma_Y^{\text{ИП}(G)} = 0.54$ в РС 1 (табл. 2), включающей реакции оксирана **1з** с кислотами **2а**, $Y = 4\text{-OCH}_3$, $\sigma_Y = -0.27$ (**1**), **2в**, $Y = \text{H}$, $\sigma_Y = 0$ (**2**), **2г**, $Y = 4\text{-Cl}$, $\sigma_Y = 0.23$ (**3**), **2е**, $Y = 3\text{-NO}_2$, $\sigma_Y = 0.71$ (**4**).

Как уже отмечалось при обсуждении этих серий в табл. 1, они являются изоэнтальпийными относительно эффектов структурных факторов.

Яркое проявление феномена изопараметричности наблюдается в катализируемых пиридинами **7а–д** реакциях оксирана **1а** с аренкарбоновыми кислотами **3б–г** (схема 5) [32, 34]. Для описания совместного влияния на скорость этих реакций температуры и заместителей **Z** в катализаторе **Z-Ру** использовано уравнение

$$\lg k_{ZT} = \lg k_{HT=\infty} + \rho_Z^{T=\infty} \sigma_Z + q_T^{Z=\text{H}} \times 10^3 / T + q_{ZT} \sigma_Z \times 10^3 / T. \quad (16)$$

Коэффициенты уравнения (16) и рассчитанные на их основе значения ИПТ $\sigma_Z^{\text{ИП}} = -q_T^{Z=\text{H}} / q_{ZT}$ и $T^{\text{ИП}} = -q_{ZT} \times 10^3 / \rho_Z^{T=\infty}$ приведены в табл. 3 для

РС 1–3. Здесь также представлены коэффициенты уравнений (9) и (16), в которых отсутствуют перекрестные члены ($q_{YT} = 0$, $q_{ZT} = 0$), для РС 4, 5.

ИПТ по температуре $T^{\text{ИП}}$ в РС 1–3 соответствуют наклонам компенсационных зависимостей (17)–(19) в изменении энтальпии ΔH_Z^{\ddagger} и энтропии ΔS_Z^{\ddagger} активации под влиянием заместителей **Z** в катализаторе **7** в ряду кислот **3б, в, г** ($r = 0.999$) [32].

$$\Delta H_Z^{\ddagger} = (97.8 \pm 0.6) \times 10^3 + (296 \pm 3) \Delta S_Z^{\ddagger}, \quad (17)$$

$$\Delta H_Z^{\ddagger} = (95.6 \pm 0.3) \times 10^3 + (294 \pm 2) \Delta S_Z^{\ddagger}, \quad (18)$$

$$\Delta H_Z^{\ddagger} = (93.4 \pm 0.3) \times 10^3 + (293 \pm 1) \Delta S_Z^{\ddagger}. \quad (19)$$

В этих РС $T^{\text{ИП}}$ не выходят за пределы температурного интервала 279–343 К в эксперименте, что свидетельствует об их физической реальности. Данные табл. 4 показывают, что согласно концепции энтальпийно-энтропийной компенсации при температуре эксперимента 295 К, соответствующей $T^{\text{ИП}}$, параметр чувствительности ρ_Z^T к эффектам заместителей **Z** в пиридинах **7а–д** в реакциях оксирана **1а** с кислотами **3б–г** приближается к нулевому значению, т.е. реакционная система становится изокинетической. Противоположные знаки ρ_Z^T после перехода через $T^{\text{ИП}}$ указывают на обращение порядка влияния заместителей **Z** на каталитическую активность пиридинов, что является убедительным свидетельством парадокса изопараметричности, экспериментально наблюдаемого при изменении температуры от 279 до 343 К. Графическая иллюстрация этого парадокса в РС 3 представлена на рис. 4, где в координатах уравнения Аррениуса показано, что по разные стороны от $T^{\text{ИП}} = 296$ К ($10^3 / T^{\text{ИП}} = 3.38 \text{ K}^{-1}$) порядок влияния заместителей **Z** на каталитическую активность пиридинов является противоположным.

Таблица 3. Коэффициенты уравнений (9)^а, (16)^а и значения ИПТ по параметрам варьируемых факторов для катализируемых пиридинами **7а–д** реакций оксирана **1а** с кислотами **3б–г** и **6а, б, д** в ацетонитриле

РС	Кислота	Ру	$\lg k_{HT=\infty}$	$\rho_Z^{T=\infty}$	$q_T^{Z=\text{H}}$	q_{ZT}	$\sigma_Z^{\text{ИП}}$	$T^{\text{ИП}}$, К	Ссылки
1	3б	7а–г	5.0 ± 0.1	-15.6 ± 0.8	-2.81 ± 0.04	4.6 ± 0.2	0.61	295 ^б	[32] ^в
2	3в	7а–д	5.6 ± 0.1	-15.5 ± 0.5	-2.86 ± 0.04	4.5 ± 0.2	0.62 ^б	295 ^б	[32] ^в
3	3г	7а–д	5.6 ± 0.2	-16.9 ± 0.8	-2.80 ± 0.06	5.0 ± 0.2	0.56 ^б	296 ^б	[34]
4	6б	7б–д	7.8 ± 0.1	-0.81 ± 0.02	-3.83 ± 0.04	–	–	–	[33] ^в
			$\lg k_{HT=\infty}$	$\rho_Y^{T=\infty}$	$q_T^{Y=\text{H}}$	q_{YT}			
5	6а, б, д	7в	7.7 ± 0.3	1.21 ± 0.03	-3.79 ± 0.09	–	–	–	[33] ^в

^а Коэффициенты перекрестной корреляции $R \geq 0.996$. ^б Экспериментально наблюдаемая ИПТ. ^в Расчет коэффициентов выполнен с использованием данных указанных работ.

Таблица 4. Значения ρ_Z^T ($r \geq 0.995$) в уравнении Гаммета для катализируемых пиридинами **7а–д** реакций окислания **1а** с кислотами **3б–г** (схема 5) в ацетонитриле при разных температурах [32]

Кислота (Y)	ρ_Z^T				
	279 К	295 К	308 К	323 К	343 К
3б (H)	0.751 ± 0.005	-0.078 ± 0.002	-0.77 ± 0.06	-1.62 ± 0.06	-2.4 ± 0.2
3в (3-Br)	0.81 ± 0.08	-0.077 ± 0.009	-0.77 ± 0.04	-1.74 ± 0.04	-2.4 ± 0.1
3г (3-NO ₂)	0.761 ± 0.009	-0.083 ± 0.003	-0.75 ± 0.04	-1.30 ± 0.07	-2.4 ± 0.1

Что касается ИПТ $\sigma_Z^{ИП}$, то они фактически реализованы в РС 2 и 3 в случае пиридина **7д** ($Z = 3-CN$, $\sigma_Z = 0.56$). В этих точках на скорость каталитического процесса не влияет температурный фактор ($q_T^Z = 0$). Экспериментальное достижение $\sigma_Z^{ИП} = 0.56$ в РС 3 показано на рис. 4, где корреляционная прямая **4** с нулевым наклоном демонстрирует отсутствие влияния температуры на каталитическую активность пиридина **7д**. Рисунок 5 демонстрирует реализацию $\sigma_Z^{ИП} = 0.56$ в координатах уравнения Гаммета. Отсутствие влияния температуры в этой точке на скорость каталитического процесса возможно, если в уравнении (6) угловой коэффициент $B_T^j = -\Delta H_j^\ddagger / 2.3R = 0$ ($B_T^Z = -\Delta H_Z^\ddagger / 2.3R = 0$) вследствие равенства нулю энтальпии активации $\Delta H_j^\ddagger = 0$ ($\Delta H_Z^\ddagger = 0$). Действительно, в РС 2, 3 величина энтальпии активации близка к нулевому значению ($\Delta H_Z^\ddagger = 3.3$ кДж/моль, $Z = 3-CN$) вблизи $\sigma_Z^{ИП} 0.62$ и 0.56 . При этом энтропия активации достигает больших отрицательных значений ($\Delta S_Z^\ddagger =$

$= -314$ и -308 Дж/(моль К)) [34], а вклад энтропийного терма $T\Delta S_Z^\ddagger$ в величину свободной энергии активации при 298 К превышает 96%. Эти данные указывают на то, что при достижении рассматриваемых ИПТ каталитический процесс осуществляется фактически без активационного барьера.

В РС 4, 5 (табл. 3) отсутствует взаимодействие эффектов структуры и температуры ($q_{ZT} = 0$, $q_{YT} = 0$). Они являются изоэнтальпийными относительно заместителей Z в катализаторе **7** и Y в кислотном реагенте **6**. Так, например, в этих сериях при закрепленном заместителе $Y = H$ ($Z = H$) энтальпия активации ΔH_Z^\ddagger (ΔH_Y^\ddagger) практически не изменяется при переходе от одного заместителя Z (Y) к другому: ΔH_Z^\ddagger , кДж/моль = 72, 71, 73, 73 в ряду пиридинов **7б, в, г, д** (ΔH_Y^\ddagger , кДж/моль = 71, 71, 71 в ряду кислот **6а, б, д**) [33]. Влияние структурных факторов на свободную энергию активации каталитического процесса происходит в основном за счет изменения энтропийного терма, на-

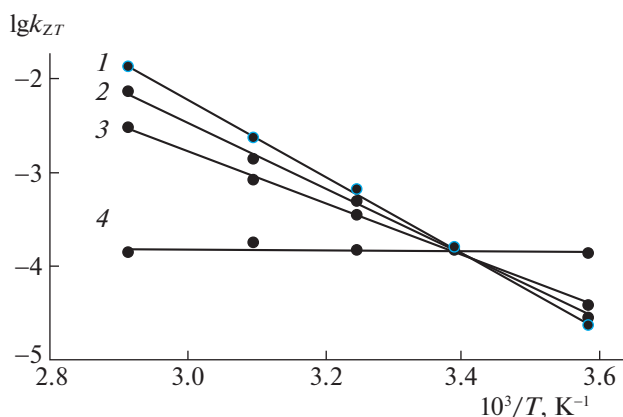


Рис. 4. Обращение влияния температуры на каталитическую активность пиридинов **7а** (1), **7б** (2), **7в** (3), **7д** (4) после перехода через ИПТ $10^3/T^{ИП} = 3.38$ К⁻¹ ($T^{ИП} = 296$ К, $\rho_Z^T = 0$) в РС 3 (табл. 3).

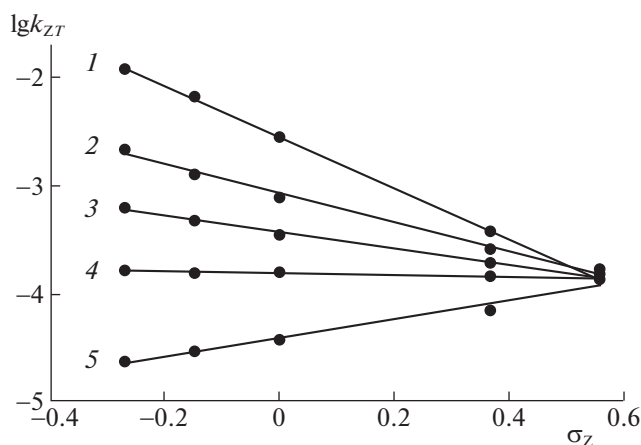


Рис. 5. Пересечение корреляционных прямых в координатах уравнения Гаммета в ИПТ $\sigma_Z^{ИП} = 0.56$ ($q_T^Z = 0$) в реакции окислания **1а** с кислотой **3в**, катализируемой пиридинами Z -Ру **7а–д** при температурах 343 (1), 323 (2), 308 (3), 295 (4), 279 (5) К (РС 3, табл. 3).

Таблица 5. Коэффициенты уравнений (14)^а, (20)^а и значения ИПТ по параметрам варьируемых факторов для катализируемых пиридинами **7а–д** реакций оксирана **1а** с кислотами **3б–г** и **6а, б, д** в ацетонитриле

РС	Кислота	Py	$\Delta G_{HT=0}^\ddagger$	$Q_Z^{T=0}$	$Q_T^{Z=H}$	Q_{ZT}	$\sigma_Z^{\text{ИП}(G)}$	$T^{\text{ИП}(G)}$, К	Ссылки
1	3б	7а–г	53 ± 1	-81 ± 6	0.150 ± 0.005	0.27 ± 0.02	-0.56	300^b	[32] ^в
2	3в	7а–д	52 ± 2	-80 ± 4	0.148 ± 0.005	0.27 ± 0.01	-0.55	296^b	[32] ^в
3	3г	7а–д	53 ± 1	-86 ± 3	0.138 ± 0.003	0.29 ± 0.01	-0.48	296^b	[34]
4	6б	7б–д	79 ± 3	6.6 ± 0.6	0.08 ± 0.01	–	–	–	[33] ^в
			$\Delta G_{HT=0}^\ddagger$	$Q_Y^{T=0}$	$Q_T^{Y=H}$	Q_{YT}			
5	6а, б, д	7в	78 ± 2	-7.8 ± 0.2	0.078 ± 0.007	–	–	–	[33] ^в

^а Коэффициенты перекрестной корреляции $R \geq 0.987$. ^б Экспериментально наблюдаемая ИПТ. ^в Расчет коэффициентов выполнен с использованием данных указанных работ.

пример, $\Delta G_{ZT=308}^\ddagger (Y = H) = (44 \pm 6) + (-0.58 \pm 0.06)\Delta S_Z^\ddagger (r = 0.998)$; $\Delta G_{YT=323}^\ddagger (Z = H) = (66 \pm 2) + (-0.37 \pm 0.02)\Delta S_Y^\ddagger (r = 0.998)$ (рассчитано по данным работы [33]).

Для оценки совместного влияния температуры и структуры кислотного реагента **3, 5** (заместители Y), а также структуры катализатора **7** (заместители Z) на свободную энергию активации каталитических реакций (схемы 5, 6) использовались уравнения (14) и (20).

$$\Delta G_{ZT}^\ddagger = \Delta G_{HT=0}^\ddagger + Q_Z^{T=0} \sigma_Z + Q_T^{Z=H} T + Q_{ZT} \sigma_Z T. \quad (20)$$

В табл. 5 приведены коэффициенты уравнения (20) для РС 1–3 с экспериментально реализованными ИПТ по параметрам варьируемых факто-

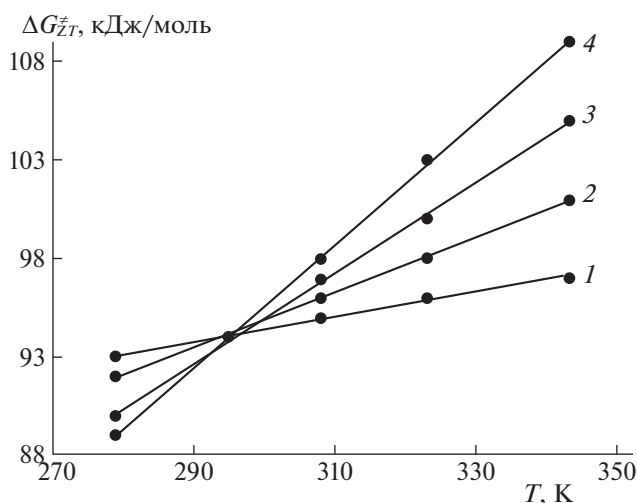


Рис. 6. Переход через ИПТ $T^{\text{ИП}(G)} = 296 \text{ К}$ ($\rho_Z^T = 0$) в реакции оксирана **1а** с кислотой **3в**, катализируемой пиридинами **7а** (1), **7в** (2), **7г** (3), **7д** (4) (РС 3, табл. 5).

ров. Здесь также представлены уравнения (14), (20) без перекрестных членов ($Q_{ZT} = 0$, $Q_{YT} = 0$), а также значения ИПТ по температуре $T^{\text{ИП}(G)} = -Q_Z^{T=0}/Q_{ZT}$ и по константе заместителя Z $\sigma_Z^{\text{ИП}(G)} = -Q_T^{Z=H}/Q_{ZT}$. Значения $T^{\text{ИП}(G)}$ в указанных сериях соответствуют приведенным в табл. 3. В этих точках исчезает влияние заместителей Z на свободную энергию активации ΔG_{ZT}^\ddagger вследствие энтальпийно-энтропийной компенсации. Так, в РС 3 при температуре 295 К, близкой к изокинетической 296 К, величина ΔG_{ZT}^\ddagger становится практически неизменной при варьировании заместителя Z в пиридинах **7а, в, г, д**: $\Delta G_{ZT=295}^\ddagger (Z) = 93.7$ (4-ОСН₃), 94.1 (H), 93.8 (3-СООEt), 94.2 (3-CN) кДж/моль (рассчитано по данным работы [34]). На рис. 6 показан один из примеров перехода через $T^{\text{ИП}(G)}$ 296 К в РС 3, сопровождающийся обращением каталитической активности указанных пиридинов.

В ИПТ $\sigma_Z^{\text{ИП}(G)}$ величина $\Delta G_{ZT}^{\ddagger \text{ИП}}$ не должна зависеть от температуры вследствие равенства нулю энтропии активации (при $\Delta S_Z^\ddagger = 0$ $\Delta G_{ZT}^{\ddagger \text{ИП}} = \Delta H_Z^\ddagger$). Однако, эти ИПТ не были реализованы в эксперименте.

Что касается РС 4, 5 в табл. 5, то в них отсутствует взаимодействие эффектов структуры и температуры. Они являются изоэнтальпийными относительно вариации заместителей Z в катализаторе **7** ($\delta_Z \Delta H^\ddagger = 0$) и в кислотном реагенте **6** ($\delta_Y \Delta H^\ddagger = 0$). В РС 4 в ряду пиридинов **7б–д** значения ΔH_Z^\ddagger и ΔS_Z^\ddagger равны соответственно 72, 71, 73, 73 кДж/моль и -97, -100, -104, -106 Дж/(моль К), а в РС 5 в ряду кислот **6а, б, д** $\Delta H_Y^\ddagger = 71, 71, 71$ кДж/моль; $\Delta S_Y^\ddagger = -104, -100, -83$ Дж/(моль К).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рассмотренных реакциях раскрытия окисранового цикла доказана физическая реальность абстрактных свойств формальных полилинейных соотношений типа (2), из которых наиболее важным является энтальпийно-энтропийная компенсация, проявляющаяся в изопараметрических РС вследствие взаимодействия эффектов температуры и структуры в активационном процессе. Количественным атрибутом этих серий являются ИПТ по параметрам варьируемых факторов (структура, температура), в которых реальная реагирующая система приобретает особые “магические” свойства. В этих точках исчезает влияние соответствующих факторов на кинетические и активационные характеристики химического процесса, а при переходе через ИПТ наблюдается парадокс изопараметричности – обращение знаков соответствующих коэффициентов чувствительности, а также знака такого активационного параметра, как энтропия активации. Последнее происходит в РС 1–3 (табл. 2) при переходе через ИПТ $\sigma_Y^{\text{ИП(G)}}$: $\Delta S_Y^\ddagger < 0$, $\Delta S_Y^\ddagger = 0$, $\Delta S_Y^\ddagger > 0$. Что касается энтальпии активации, то ее величина приближается к нулю ($\Delta H_Z^\ddagger = 3.3$ кДж/моль) в ИПТ $\sigma_Z^{\text{ИП}}$ в РС 2, 3 (табл. 3). В этом случае химический процесс осуществляется фактически при близком к нулю значении энергии активации. Дальнейшие исследования следует направить на поиск реакций с трудно воспринимаемой отрицательной энтальпией (энергией) активации.

Знание изопараметрических свойств РС с энтальпийно-энтропийным КЭ расширяет наши представления о малоизученных количественных аспектах органических реакций. В этом контексте следует ожидать новых интересных открытий при изучении совместного влияния структуры, температуры, среды, катализатора и других факторов на кинетические, активационные, термодинамические и другие характеристики химических процессов.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wells P.R. // Chem. Rev. 1963. V. 63. № 3. P. 171. <https://doi.org/10.1021/cr60222a005>
2. Chapman N., Shorter J. Eds. Advances in Linear Free Energy Relationships. New York: Plenum Press, 1972. 481 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-8660-9>
3. Джонсон К. Уравнение Гаммета. М.: Мир, 1977. 240 с.
4. Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1977. 360 с.
5. Chapman N.B., Shorter J. Eds. Correlation Analysis: Recent Advances. New York: Plenum Press, 1978. 541 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-8831-3>
6. Shorter J. Correlation Analysis of Organic Reactivity, with Particular Reference to Multiple Regression. Somerset, NJ: John Wiley and Sons Inc., 1982. 235 p.
7. Рейнхарт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. 763 с.
8. Williams A. Free Energy Relationships in Organic and Bioorganic Chemistry. Cambridge: RSC, 2003. 298 p. <https://doi.org/10.1039/9781847550927>
9. Пальм В.А., Истомин Б.И. // Реакц. спос. орг. соед. 1969. Т. 6. № 2. С. 427.
10. Shpanko I.V., Kim S.I., Koh H.J., Lee I. // Bull. Korean Chem. Soc. 1995. V. 16. № 6. P. 533.
11. Шпанько И.В. // ТЭХ. 1999. Т. 35. № 2. С. 67.
12. Шпанько И.В. // Там же. 2001. Т. 37. № 5. С. 265.
13. Leffler J.E., Grunwald E. Rates and Equilibrium of Organic Reactions. New York: John Wiley and Sons Inc., 1963. 458 p.
14. Exner O. // Prog. Phys. Org. Chem. 1973. V. 10. P. 411.
15. Liu L., Guo Q.-X. // Chem. Rev. 2001. V. 101. № 3. P. 673. <https://doi.org/10.1021/cr990416z>
16. Sharp K. // Protein Sci. 2001. V. 10. № 3. P. 661. <https://doi.org/10.1110/ps.37801>
17. Norwicz J., Musielak T.J. // Therm. Anal. Calorim. 2007. V. 88. P. 751. <https://doi.org/10.1007/s10973-006-8139-4>
18. Barrie P.J. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. V. 14. № 1. P. 327. <https://doi.org/10.1039/c1cp22667c>
19. Cornish-Bowden A. // J. Biosci. 2017. V. 42. № 4. P. 665. <https://doi.org/10.1007/s12038-017-9719-0>
20. Mianowski A., Radko T., Siudyga T. // Reac. Kinet. Mech. Cat. 2021. V. 132. P. 37. <https://doi.org/10.1007/s11144-020-01898-2>
21. Sapunov V.N., Saveljev E.A., Voronov M.S., Valtiner M., Linert W. // Thermo. 2021. V. 1. № 1. P. 45. <https://doi.org/10.3390/thermo1010004>
22. Дворко Г.Ф., Пономарев Н.Е., Пономарева Э.А. // ЖОХ. 2010. Т. 80. № 1. С. 5. <https://doi.org/10.1134/S1070363210010019>
23. Шпанько И.В., Садовая И.В., Кутайгородский А.М. // ТЭХ. 2000. Т. 36. № 6. С. 367. <https://doi.org/10.1023/A:1005272628953>
24. Шпанько И.В., Садовая И.В. // Там же. 2010. Т. 46. № 3. С. 171. <https://doi.org/10.1007/s11237-010-9136-z>
25. Шпанько И.В., Садовая И.В. // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 12. С. 1771. <https://doi.org/10.1134/S0036024416120268>
26. Шпанько И.В., Садовая И.В. // ЖОХ. 2017. Т. 87. № 11. С. 1810. <https://doi.org/10.1134/S107036321711007X>

27. *Shpan'ko, I.V., Sadovaya, I.V.* // *Reac. Kinet. Mech. Cat.* 2018. V. 123. P. 473.
<https://doi.org/10.1007/s11144-017-1340-6>
28. *Шпанько И.В., Садовая И.В., Китайгородский А.М.* // *Укр. хим. журн.* 2003. Т. 69. № 6. С. 111.
29. *Шпанько И.В., Садовая И.В.* // *ЖОрХ.* 2005. Т. 41. № 7. С. 1011.
<https://doi.org/10.1007/s11178-005-0282-z>
30. *Шпанько И.В., Садовая И.В.* // *Укр. хим. журн.* 2004. Т. 70. № 4. С. 104.
31. *Шпанько И.В., Садовая И.В.* // Там же. 2015. Т. 81. № 10. С. 124.
32. *Шпанько И.В., Садовая И.В.* // *Кинетика и катализ.* 2014. Т. 55. № 1. С. 59.
<https://doi.org/10.1134/S002315841401011X>
33. *Шпанько И.В., Садовая И.В.* // *ЖОХ.* 2019. Т. 89. № 12. С. 1835.
<https://doi.org/10.1134/S0044460X19120059>
34. *Шпанько И.В., Садовая И.В.* // *Журн. физ. химии.* 2013. Т. 87. № 12. С. 1994.
<https://doi.org/10.1134/S0036024413120224>
35. *Шпанько И.В., Садовая И.В., Куликова Н.В.* // *ЖОрХ.* 2011. Т. 47. № 5. С. 685.
<https://doi.org/10.1134/S107042801105006X>