

# ИЗОЭНТАЛЬПИЙНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ПИРИДИНОВ В РЕАКЦИЯХ ФЕНИЛОКСИРАНА С *N*-АРОИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОАМИДАМИ

© 2019 г. И. В. Шпанько<sup>a, \*</sup>, И. В. Садовая<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Донецкий национальный университет имени В. Стуса, ул. 600-летия 21, Винница, 21021 Украина

\*e-mail: shpanko16@ukr.net

<sup>b</sup> Донецкий национальный университет, Донецк, Украина

Поступило в Редакцию 4 июня 2019 г.

После доработки 4 июня 2019 г.

Принято к печати 11 июня 2019 г.

В катализируемых *X*-замещенными пиридинами реакциях фенилоксирана с *Y*-замещенными *N*-ароилбензолсульфонамидами установлен аддитивный характер совместного влияния структуры (заместители *X*, *Y*) и температуры на скорость и свободную энергию активации. Перекрестная реакционная серия является изоэнтальпийной относительно эффектов структуры. Обсужден механизм каталитического процесса.

**Ключевые слова:** фенилоксиран, *N*-ароилбензолсульфонамиды, пиридины, активационные параметры, перекрестный корреляционный анализ

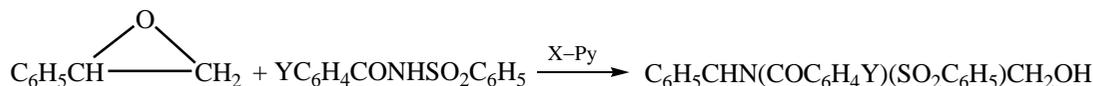
**DOI:** 10.1134/S0044460X19120059

Уникальные синтетические возможности оксиранов, их практическая ценность, каталитические аспекты и механизмы реакций привлекают внимание исследователей на протяжении многих десятилетий. Интерес к химии оксиранов не ослабевает и в настоящее время (см., например, [1–4]). Однако, несмотря на интенсивные исследования оксиранов экспериментальными и теоретическими методами, все еще мало изучены количественные закономерности, учитывающие влияние структуры, среды, температуры и других внутренних и внешних факторов на скорость, региоселективность и механизмы взаимодействия оксирановых субстратов с различными реагентами в некаталитических и каталитических условиях. Знание этих закономерностей послужит разработке количественной теории реакций оксиранов. В этом контексте заслуживают внимания реакции 2-арил- и 2,3-диарилоксиранов с аренсульфовыми и аренкарбонными кислотами, в которых наблюдается неаддитивность влияния перекрестно варьируемых факторов (структура субстрата, реагента, катализатора, температура) [5–9]. Эти реакции описываются уравнениями

полилинейности с перекрестными членами [10], наличие которых обуславливает такое свойство как изопараметричность, которая выражается в равенстве нулю коэффициента чувствительности к влиянию одного из факторов в однопараметровых корреляциях при значении другого фактора, называемого изопараметрической точкой.

Вследствие ярко выраженных неаддитивных эффектов структуры и температуры в ряде изопараметрических (изокинетических) перекрестных реакционных серий [6, 8, 9] были получены экспериментальные доказательства реальности такого интригующего аспекта изопараметричности как широко дискутируемый в литературе энтальпийно-энтропийный компенсационный эффект [11–16]. В этих реакционных сериях были не только реализованы изопараметрические точки по температуре  $T_{\text{ИП}}$  ( $T_{\text{изо}}$ ), но и осуществлены переходы через эти точки с обращением влияния структурных факторов на скорость и свободную энергию активации реакций раскрытия оксиранового цикла (парадокс изопараметричности).

Схема 1.



Наряду с этим, в реакциях фенилоксирана с такими NH-кислотами, как диаренсульфонимиды  $(\text{YC}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{NH}$  [17] и *N*-ароиларенсульфонамиды  $\text{YC}_6\text{H}_4\text{CONHSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Z}$  [18] компенсационный феномен не проявляется вследствие аддитивного влияния эффектов структуры и температуры. Обе перекрестные реакционные серии являются изоэнтальпийными относительно вариации заместителей Y и Z [ $\Delta H_{Y(Z)}^\ddagger = \text{const}$ ,  $\delta_{Y(Z)}\Delta H^\ddagger = 0$ ]. В этих сериях влияние заместителей Y и Z проявляется исключительно за счет изменения энтропии активации [ $\delta_{Y(Z)}\Delta G^\ddagger = -T\delta_{Y(Z)}\Delta S^\ddagger$ ]. Представляет интерес выяснить характер совместных эффектов структуры и температуры в этих реакционных сериях в каталитических условиях.

Целью настоящей работы является изучение совместного влияния заместителей X, Y и температуры на скорость и активационные параметры катализируемых X-замещенными пиридинами X-Py **1a–г** [X = 4-Et (**1a**), H (**1б**), 3-COOEt (**1в**), 3-CN (**1г**)] реакций фенилоксирана **2** с Y-замещенными *N*-ароилбензолсульфонамидами  $\text{YC}_6\text{H}_4\text{CONHSO}_2\text{C}_6\text{H}_5$  **3a–в** [Y = 4-CH<sub>3</sub> (**3a**), H (**3б**), 4-NO<sub>2</sub> (**3в**)] в ацетонитриле, перекрестный корреляционный анализ результатов многофакторного кинетического эксперимента и его использование для интерпретации механизма каталитического процесса (схема 1).

Значения констант скорости  $k_{XYT}$  реакций (1) при температурах  $T = 293, 308, 323$  К приведены в табл. 1. Для количественной оценки эффектов пе-

рекренно варьируемых факторов результаты многофакторного кинетического эксперимента были подвергнуты корреляционному анализу.

Для учета электронных эффектов заместителей X (Y) при фиксированных заместителях Y (X) и температурах было использовано уравнение Гаммета в виде соотношений (1) и (2).

$$\lg k_{XYT} = \lg k_{HYT} + \rho_X^{YT} \sigma_X, \quad (1)$$

$$\lg k_{XYT} = \lg k_{XHT} + \rho_Y^{XT} \sigma_Y. \quad (2)$$

Результаты обработки кинетических данных по уравнению (1) показывают, что коэффициент чувствительности  $\rho_X^{YT}$  к эффектам заместителей X при закрепленном заместителе Y = H в имиде **3б** практически не зависит от температуры:  $\rho_X^{YT}(T, \text{K}) = -0.85 \pm 0.02$  (293),  $-0.77 \pm 0.05$  (308),  $-0.816 \pm 0.005$  (323). Наряду с этим, коэффициент чувствительности  $\rho_Y^{XT}$  к эффектам заместителей Y при закрепленном заместителе X = H в пиридине **1б** остается постоянным при варьировании температуры:  $\rho_Y^{XT}(T, \text{K}) = 1.21 \pm 0.04$  (293),  $1.21 \pm 0.02$  (308),  $1.21 \pm 0.04$  (323). Такое поведение  $\rho_X^{YT}$  и  $\rho_Y^{XT}$  указывает на отсутствие взаимодействия эффектов заместителей X и температуры с одной стороны, и заместителей Y и температуры – с другой стороны.

Для учета влияния температуры на скорость реакций (схема 1) было использовано уравнение Эйринга (3).

$$\lg(k_{XYT}/T) = A_{T=\infty}^{XY} + B_T^{XY} 1000/T. \quad (3)$$

Здесь  $A_{T=\infty}^{XY} = \lg(k_B/h) + \Delta S_{XY}^\ddagger/2.3R$ ,  $B_T^{XY} = -\Delta H_{XY}^\ddagger/2.3R$  ( $k_B$  – постоянная Больцмана,  $h$  – постоянная Планка,  $R$  – газовая константа).

**Таблица 1.** Константы скорости  $k_{XYT} \times 10^5$  [л<sup>2</sup>/(моль<sup>2</sup>·с)] для катализируемых пиридинами **1a–г** реакций оксирана **2** с имидами **3a–в** в ацетонитриле при разных температурах

Имид ( $\sigma_Y$ )	Пиридин ( $\sigma_X$ )	293 К	308 К	323 К
<b>3a</b> (–0.17)	<b>1б</b> (0)	0.42±0.01	1.7±0.1	6.81±0.03
<b>3б</b> (0)	<b>1a</b> (–0.15)	0.79±0.01	3.35±0.07	12.9±0.3
	<b>1б</b>	0.617±0.005	2.3±0.2	9.7±0.3
	<b>1в</b> (0.37)	0.292±0.007	1.26±0.01	4.92±0.04
	<b>1г</b> (0.56)	0.20±0.01	0.93±0.02	3.41±0.03
<b>3в</b> (0.78)	<b>1б</b>	5.80±0.02	23±1	92.2±0.1

**Таблица 2.** Значения коэффициентов уравнения (3) и активационных параметров для катализируемой пиридинами **1а–г** реакции оксирана **2** с имидом **3б** в ацетонитриле при 298, 308 и 323 К

Характеристика	Пиридин			
	<b>1а</b>	<b>1б</b>	<b>1в</b>	<b>1г</b>
$A_{T=\infty}^{XY}$	5.30±0.07	5.1±0.6	4.98±0.01	4.8±0.4
$B_T^{XY}$	-3.77±0.02	-3.7±0.2	-3.81±0.01	-3.8±0.1
$r$	0.999	0.999	0.999	0.999
$S$	0.005	0.040	0.001	0.025
$\Delta H_X^\ddagger$ , кДж/моль	72	71	73	73
$\Delta S_X^\ddagger$ , Дж/(моль·К)	-97	-100	-104	-106
$\Delta G_{XT=293}^\ddagger$ , кДж/моль	100	101	103	104
$\Delta G_{XT=308}^\ddagger$ , кДж/моль	101	102	105	106
$\Delta G_{XT=323}^\ddagger$ , кДж/моль	102	103	106	107

В табл. 2 приведены коэффициенты уравнения (3) для частных реакционных серий, в которых при закрепленном заместителе Y = Н в имиде **3б** варьируются заместители X в пиридинах **1а–г**. Здесь же представлены рассчитанные на основе этих коэффициентов активационные параметры. Отсутствие влияния заместителей X на коэффициент чувствительности к изменению температуры  $B_T^{XY}$  подтверждает вывод об отсутствии взаимодействия эффектов заместителей X и температуры. Следствием этого является отсутствие энтальпийно-энтропийного компенсационного эффекта в исследуемом каталитическом процессе, а постоянство энтальпии активации  $\Delta H_{XY}^\ddagger$  при варьировании заместителей X означает его изоэнтальпийный характер.

Анализ данных табл. 3, где приведены коэффициенты уравнения (3) и активационные параметры для частных реакционных серий, в которых при закрепленном заместителе X = Н в пиридине **1б** варьируются заместители Y в смешанных имидах **3а–в**, позволяет сделать вывод об изоэнтальпийном характере эффектов заместителей Y в реакциях, указанных на схеме 1.

Таким образом, влияние эффектов структуры на свободную энергию активации  $\Delta G_{XY}^\ddagger$  реакций (схема 1) а, следовательно, и на их скорость осуществляется посредством изменения только энтропийного терма [ $\delta_{X(Y)}\Delta G^\ddagger = -T\delta_{X(Y)}\Delta S^\ddagger$ ], что

подтверждается, например, линейными зависимостями (4)–(7).

$$\Delta S_{XY=H}^\ddagger = (-99.4 \pm 0.4) + (-12 \pm 1)\sigma_X, \quad (4)$$

$$S = 0.862, r = 0.992, n = 4.$$

$$\Delta S_{XY=HY}^\ddagger = (-100.1 \pm 0.1) + (22.0 \pm 0.2)\sigma_Y, \quad (5)$$

$$S = 0.185, r = 0.999, n = 3.$$

$$\Delta G_{XY=HT=293}^\ddagger = (56 \pm 3) \cdot 10^3 + (-451 \pm 27)\Delta S_X^\ddagger, \quad (6)$$

$$S = 268, r = 0.996, n = 4.$$

$$\Delta G_{XY=HYT=293}^\ddagger = (67 \pm 1) \times 10^3 + (-339 \pm 16)\Delta S_Y^\ddagger, \quad (7)$$

$$S = 256, r = 0.999, n = 3.$$

Принимая во внимание отсутствие взаимодействия эффектов структуры и температуры в реакциях (схема 1), влияние перекрестно варьируемых факторов на их скорость должно описываться аддитивным уравнением (8).

$$\lg k_{XYT} = \lg k^{ct} + \rho_X^{ct}\sigma_X + \rho_Y^{ct}\sigma_Y + B_T^{ct}1000/T. \quad (8)$$

Здесь  $k^{ct}$  – константа скорости в стандартных условиях ( $\sigma_X = \sigma_Y = 0, T = \infty K$ ),  $\rho_X^{ct}, \rho_Y^{ct}, B_T^{ct}$  – параметры чувствительности стандартных реакций соответственно при  $\sigma_Y = 0$  и  $T = \infty K, \sigma_X = 0$  и  $T = \infty K, \sigma_X = \sigma_Y = 0$ . Обработка результатов многофакторного кинетического эксперимента (табл. 1) по уравнению (8) дает полилинейную регрессию с удовлетворительными статистическими показателями ( $R$  – коэффициент множественной корреляции,  $F$  – критерий Фишера).

$$\lg k_{XYT} = (7.8 \pm 0.2) + (-0.84 \pm 0.02)\sigma_X + (1.22 \pm 0.02)\sigma_Y + (-3.82 \pm 0.05)1000/T, \quad (9)$$

$$S = 0.026, r = 0.999, F = 4075, n = 18.$$

**Таблица 3.** Значения коэффициентов уравнения (3) и активационных параметров для катализируемых пиридином 1б реакций оксирана 2 с имидами 3а–в в ацетонитриле при 298, 308 и 323 К

Характеристика	Имид		
	3а	3б	3в
$A_{T=\infty}^{XY}$	4.9±0.2	5.1±0.6	6.0±0.3
$B_T^Y$	-3.74±0.07	-3.7±0.2	-3.7±0.1
$r$	0.999	0.999	0.999
$S$	0.015	0.040	0.023
$\Delta H_Y^\ddagger$ , кДж/моль	71	71	71
$\Delta S_Y^\ddagger$ , Дж/(моль·К)	-104	-100	-83
$\Delta G_{YT=293}^\ddagger$ , кДж/моль	102	101	95
$\Delta G_{YT=308}^\ddagger$ , кДж/моль	103.5	102	96
$\Delta G_{YT=323}^\ddagger$ , кДж/моль	105	103	97

Совместное влияние заместителей X, Y и температуры на свободную энергию активации  $\Delta G_{XYT}^\ddagger$  реакций (схема 1) было оценено с помощью соотношения (10).

$$\Delta G_{XYT}^\ddagger = \Delta G^{\ddagger ct} + Q_X^{ct}\sigma_X + Q_Y^{ct}\sigma_Y + Q_T^{ct}T \quad (10)$$

Здесь  $\Delta G^{\ddagger ct}$  – свободная энергии активации в стандартных условиях ( $\sigma_X = \sigma_Y = 0$ ,  $T = 0$  К),  $Q_X^{ct}$ ,  $Q_Y^{ct}$ ,  $Q_T^{ct}$  – параметры чувствительности стандартных реакций соответственно при  $\sigma_Y = 0$  и  $T = 0$  К,  $\sigma_X = 0$  и  $T = 0$  К,  $\sigma_X = \sigma_Y = 0$ . Расчет коэффициентов уравнения (10) с использованием приведенных в табл. 2 и 3 значений  $\Delta G_{XYT}^\ddagger$  дает следующий результат:

$$\Delta G_{XYT}^\ddagger = (79 \pm 3) + (6.6 \pm 0.6)\sigma_X + (-7.8 \pm 0.5)\sigma_Y + (0.08 \pm 0.01)T, \quad (11)$$

$$S = 0.586, r = 0.976, F = 188, n = 18.$$

В реакционной системе (схема 1) каталитическая роль пиридинов заключается в усилении нуклеофильных свойств кислотного реагента Y–NH (Y-замещенные имидазы) за счет кислотно-основных взаимодействий (схема 2).

Из всех возможных H-комплексов и ионных интермедиатов в равновесной системе в среде ацетонитрила максимальным каталитическим эффектом

должны обладать свободные ионы – анион имида Y–N<sup>-</sup> = (YC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO)(SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)N<sup>-</sup> и пиридиновый катион НРy<sup>+</sup>–X. Представленный на схеме 3 механизм каталитического действия пиридинов можно охарактеризовать как основной с электрофильным содействием.

Этот механизм соответствует общему третьему порядку каталитических реакций (первому по каждому из реагентов и по катализатору). Из схемы следует, что каталитическая константа  $k_{XYT}$  является составной величиной ( $k_{XYT} = Kk$ ), поэтому параметр чувствительности  $\rho_X^{YT}$  к эффектам заместителей X в пиридинах состоит из двух частей:  $\rho_X^{YT} = \rho_X^I + \rho_X^{II}$ , причем  $\rho_X^I < 0$  на первой стадии протонирования пиридинов и образования нуклеофила Y–N<sup>-</sup>, и  $\rho_X^{II} > 0$  на второй лимитирующей стадии электрофильного содействия раскрытию оксиранового цикла катионом пиридиния НРy<sup>+</sup>–X.

Отрицательное значение  $\rho_X^{YT}$  во всех частных реакционных сериях указывает на слабую H-связь O···N в переходном состоянии А лимитирующей стадии ( $\rho_X^{II} < |\rho_X^I|$ ), т. е. на незначительное электрофильное содействие раскрытию оксиранового цикла. На это указывает также отсутствие

#### Схема 2.

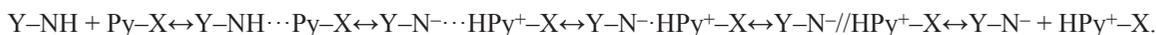
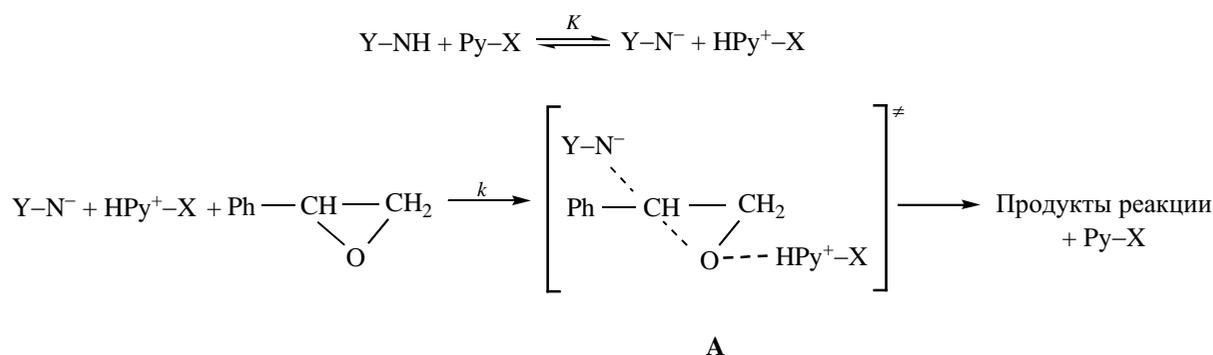


Схема 3.



влияния температуры на величину  $\rho_X^{YT}$ . Если бы Н-связь в переходном состоянии А играла важную роль, то ее усилению (ослаблению) способствовало бы понижение (повышение) температуры, что привело бы к увеличению (уменьшению)  $\rho_X^{\text{II}}$ , а, следовательно, к уменьшению (увеличению)  $|\rho_X^{YT}|$ . В этом случае должен проявляться компенсационный эффект в изменении энтальпийной и энтропийной составляющих свободной энергии активации вследствие взаимодействия эффектов заместителей X и температуры.

Именно с такой ситуацией мы столкнулись в катализируемых X-замещенными пиридинами реакциях фенилоксирана с Y-замещенными бензойными кислотами в ацетонитриле [6]. В этих реакциях благодаря значительному содействию Н-связи раскрытию оксиранового цикла наблюдалось интенсивное взаимодействие эффектов заместителей X и температуры, вследствие чего величина  $\rho_X^{YT}$  кардинально изменялась при варьировании температуры с инверсией знака при переходе через изокинетическую точку  $T^{\text{ИП}}$ , где  $\rho_X^{YT} = 0$ . Наблюдаемый феномен оказался следствием энтальпийно-энтропийного компенсационного эффекта, а именно – полной компенсации при  $T^{\text{ИП}}$  вкладов энтальпийного и энтропийного термов в изменение свободной энергии активации под влиянием заместителей X в катализаторе:  $\delta_X \Delta H^\ddagger = T^{\text{ИП}} \delta_X \Delta S^\ddagger$ , в результате чего  $\delta_X \Delta G^{\ddagger \text{ИП}} = \delta_X \Delta H^\ddagger - T^{\text{ИП}} \delta_X \Delta S^\ddagger = 0$ ,  $\Delta G_X^{\ddagger \text{ИП}} = \text{const}$  и все реакции серии имеют одинаковую скорость.

Параметр чувствительности  $\rho_Y^{XT}$  к эффектам заместителей Y в кислотах **3а–в** также является составной величиной:  $\rho_Y^{XT} = \rho_Y^{\text{I}} + \rho_Y^{\text{II}}$ , причем  $\rho_Y^{\text{I}} > 0$  на первой стадии каталитического процесса

и  $\rho_Y^{\text{II}} < 0$  на второй его стадии. Положительное значение  $\rho_Y^{XT}$  во всех частных реакционных сериях указывает на большую чувствительность к эффектам заместителей Y при переносе протона с NH-кислоты на катализатор, чем при нуклеофильной атаке аниона имида  $Y-N^-$  на атом углерода оксиранового цикла ( $\rho_Y^{\text{I}} > |\rho_Y^{\text{II}}|$ ), что возможно в случае реагентоподобного переходного состояния А с малой степенью образования связи N–C и разрыва связи C–O. Для образования такого переходного состояния требуется небольшая энергия (энтальпия) активации. Учитывая данное обстоятельство, а также малую роль энтальпийного фактора в кислотно-основных взаимодействиях [19], можно прийти к заключению, что, во-первых, каталитический эффект пиридинов в реакциях (схема 1) будет проявляться благодаря понижению энтальпии активации по сравнению с некаталитическим процессом, и, во-вторых, влияние структурных факторов (заместители X и Y) на изменение энтальпии активации должно быть незначительным. Наблюдаемое в реакциях (схема 1) отсутствие влияния структуры на величину энтальпии активации (табл. 2, 3) указывает на их изоэнтальпийный характер.

Сравнение активационных параметров (табл. 2, 3) каталитических реакций (схема 1) и соответствующих им некаталитических реакций [18] свидетельствует о том, что каталитический эффект пиридинов обеспечивается за счет значительно большего уменьшения энтальпийной составляющей свободной энергии активации по сравнению с увеличением ее энтропийного терма. Так, например, при сопоставлении активационных параметров реакции оксирана **2** с кислотой **3б** в ацетонитриле в присутствии катализатора **1б** ( $\Delta H_{XY}^\ddagger =$

71 кДж/моль,  $\Delta S_{XY}^\ddagger = -100$  Дж/моль К,  $\Delta G_{XYT=323}^\ddagger = 103$  кДж/моль) и его отсутствии [18] ( $\Delta H_{XY}^\ddagger = 88$  кДж/моль,  $\Delta S_{XY}^\ddagger = -87$  Дж/моль К,  $\Delta G_{XYT=323}^\ddagger = 116$  кДж/моль) видно, что при  $T = 323$  К уменьшение свободной энергии активации в каталитическом процессе на 13 кДж/моль (увеличение скорости) происходит за счет уменьшения энтальпии активации по сравнению с некаталитическим процессом на 17 кДж/моль, что с лихвой перекрывает приводящее к уменьшению скорости увеличение  $\Delta G_{XYT=323}^\ddagger$  (на 4 кДж/моль) за счет энтропийной составляющей  $T\Delta S_{XY}^\ddagger$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ацетонитрил (ЧДА) сушили и перегоняли над  $P_2O_5$ , затем над  $CaH_2$ . Коммерческий фенолоксиран (98%, Merck) и пиридины (ХЧ) перегоняли в вакууме. Имиды **3а–в** синтезировали и очищали как описано в работе [20]. Продуктами реакций, указанных на схеме 1, являются первичные спирты – 2-(*N*-ароил-*N*-бензолсульфонил)амино-2-фенилэтанола [18].

Для измерения скорости процесса использовали методику [21]. Кинетику реакций (схема 1) изучали при более чем десятикратном избытке оксиранового субстрата (S) относительно начальных концентраций кислотного реагента (NH):  $[S]_0 \gg [NH]_0 = 0.477 - 1.91$  моль/л, в свою очередь концентрация пиридинов  $m = 0.0116 - 0.0860$  моль/л. В этих условиях реакция имеет первый порядок по реагентам и катализатору, так что при постоянной концентрации катализатора  $m$  кинетика процесса описывается уравнением (12).

$$-d[NH]/dt = k_1[NH] = k_3[S]_0[NH]m. \quad (12)$$

Во всех случаях наблюдаемые константы скорости псевдопервого порядка  $k_1$  (с<sup>-1</sup>) сохраняли постоянство значений по ходу процесса до глубины конверсии кислотного реагента 70–80% (погрешность определения  $k_1$  не превышала 5%). Константы скорости второго порядка  $k_2$  [л/(моль·с)] определяли из соотношения  $k_2 = k_1/[S]_0$ . Численные значения эффективных каталитических констант скорости третьего порядка  $k_{XYT}$  [л<sup>2</sup>(моль<sup>2</sup>·с)] рассчитывали по результатам трех опытов при разных концентрациях  $m$ , исходя из линейных зависимостей  $k_2 = k_{XYT}m$  (коэффициент корреляции  $r \geq 0.998$ ), экстраполяция которых к

началу координат указывает на отсутствие некаталитического вклада. Точность определения кинетических и корреляционных параметров оценивали как среднеквадратичное отклонение  $S$ , которое определяли статистическим методом по числу  $n$  экспериментальных точек.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bespalko Y.N., Shved E.N.* // React. Kinet. Mech. Cat. 2019. Vol. 126. N 2. P. 903. doi 10.1007/s11144-018-01524-2
2. *Deshpande N., Parulkar A., Joshi R., Diep B., Kulkarni A., Brunelli N.A.* // J. Catal. 2019. Vol. 370. P. 46. doi 10.1016/j.jcat.2018.11.038
3. *Ly U.Q., Pham M-P., Marks M.J., Truong T.N.* // J. Comput. Chem. 2017. Vol. 38. N 14. P. 1093. doi 10.1002/jcc.24779
4. *Meninno S., Lattanzi S.* // Chem. Eur. J. 2016. Vol. 22. N 11. P. 3632. doi 10.1002/chem.201504226.
5. *Шпанько И.В., Садовая И.В., Куликова Н. В.* // ЖОрХ. 2011. Т. 47. Вып. 5. С. 685; *Shpan'ko I.V., Sadovaya I.V., Kulikova N.V.* // Russ. J. Org. Chem. 2011. Vol. 47. N 5. P. 687. doi 10.1134/S107042801105006X
6. *Шпанько И.В., Садовая И.В.* // Кинетика и катализ. 2014. Т. 55. № 1. С. 59; *Shpan'ko I.V., Sadovaya I.V.* // Kinetics and Catalysis. 2014. Vol. 55. N 1. P. 56. doi 10.1134/S002315841401011X
7. *Шпанько И.В., Садовая И.В.* // ЖОХ. 2016. Т. 86. Вып. 11. С. 1774; *Shpan'ko I.V., Sadovaya I.V.* // Russ. J. Gen. Chem. 2016. Vol. 86. N 11. P. 2418. doi 10.1134/S1070363216110037
8. *Шпанько И.В., Садовая И.В.* // ТЭХ. 2010. Т. 46. № 3. С. 171; *Shpan'ko I.V., Sadovaya I.V.* // Theor. Exp. Chem. 2010. Vol. 46. N 3. P. 176. doi 10.1007/s11237-010-9136-z
9. *Шпанько И.В., Садовая И.В.* // ЖОХ. 2017. Т. 87. Вып. 11. С. 1810; *Shpan'ko I.V., Sadovaya I.V.* // Russ. J. Gen. Chem. 2017. Vol. 87. N 11. P. 2552. doi 10.1134/S107036321711007X
10. *Пальм В.А.* Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1977. 360 с.
11. *Liu L, Guo Q.-X.* // Chem. Rev. 2001. Vol. 101. N 3. P. 673. doi 10.1021/cr990416z

12. Sharp K. // Protein Sci. 2001. Vol. 10. N 3. P. 661. doi 10.1110/ps.37801
13. Cornish-Bowden A. // J. Biosci. 2002. Vol. 27. N. 2. P. 121. doi 10.1007/BF02703768
14. Starikov E.B., Norden B. // J. Phys. Chem. (B). 2007. Vol. 111. N. 51. P. 14431. doi 10.1021/jp075784i
15. Parmon V.N. // React. Kinet. Mech. Cat. 2016. Vol. 118. N 1. P. 165. doi 10.1007/s11144-016-1005-x
16. Zuniga-Hansen N., Silbert L.E., Calbi M.M. // Phys. Rev. (E). 2018. Vol. 98. N. 3. P. 032128. doi 10.1103/PhysRevE.98.032128
17. Шпанько И.В., Садовая И.В. // Укр. хим. ж. 2004. Т. 70. № 4. С. 104.
18. Шпанько И.В., Садовая И.В. // Укр. хим. ж. 2015. Т. 81. № 10. С. 124.
19. Днепровский А.С., Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии. Л.: Химия, 1991. 560 с.
20. Деркач Г.И., Дрегваль Г.Ф., Курсанов А.В. // ЖОХ. 1960. Т. 30. Вып. 10. С. 3402.
21. Шпанько И.В., Садовая И.В., Китайгородский А.М. // Укр. хим. ж. 2003. Т. 69. № 6. С. 111.

## Isoenthalpy Catalytic Effects of Pyridines in Reactions of Phenyloxyrane with *N*-Aroylbenzenesulfonamides

I. V. Shpanko<sup>a, \*</sup> and I. V. Sadovaya<sup>b</sup>

<sup>a</sup> V. Stus Donetsk National University, ul. 600-letiya 21, Vinnitsa, 21021 Ukraine

\*e-mail: shpanko16@ukr.net

<sup>b</sup> Donetsk National University, Donetsk, Ukraine

Received June 4, 2019; revised June 4, 2019; accepted June 11, 2019

In the reactions of phenyloxirane with Y-substituted *N*-aroylbenzenesulfonamides catalyzed by X-substituted pyridines, the additive nature of the combined effect of the structure (X, Y substituents) and temperature on the rate and free activation energy was established. The cross reaction series is isoenthalpic with respect to structural effects. The mechanism of the catalytic process was discussed.

**Keywords:** phenyloxyrane, *N*-aroylbenzenesulfonamides, pyridines, activation parameters, cross-correlation analysis