

ТЕРМОХИМИЯ КОМПЛЕКСОВ $SbCl_5$ АЛИФАТИЧЕСКИМИ АМИДАМИ

БАТКИБЕКОВА М.Б., АБДЫЛДАЕВА Ф.А.

Кыргызский государственный технический университет Научно-исследовательский химико-технологический институт при КГТУ им. И.Раззакова
izvestiya@ktu.aknet.kg

Калориметрически определены энтальпии образования ΔH (кДж/моль) комплексов $SbCl_5 \cdot L_{(k)}$ где L - алифатические амиды. На основании полученных экспериментальных и литературных данных вычислены стандартные энтальпии образования $\Delta_f H^\theta$ [298,15] (кДж/моль) комплексов $SbCl_5 \cdot L$.

В настоящее время не совсем понятно, каким образом ионы металлов проникают через клеточные мембраны, тканевые барьеры живых организмов. Вероятно, в этих процессах ключевая роль принадлежит не идентифицированным до настоящего времени молекулам – переносчикам (низкомолекулярным белкам и углеводам, аминокислотам, амидам, эндогенным хелатирующим молекулам), содержащим O-, N-, S- атомы, которые легко связывают металлы с помощью гидроксид-, амино-, амидо-, карбокси-, сульфгидрильных и других химических групп, что зависит от донорной способности вышеперечисленных функциональных групп и делает актуальным исследование термодинамических характеристик образования комплексов амидов со стандартным акцептором пентахлоридом сурьмы $SbCl_5$.

Амиды карбоновых кислот являются более слабыми основаниями, чем аминосоединения, что связано с делокализацией электронов вдоль цепи O, C и N в амидной группе, но занимают особое положение среди других органических оснований, обладая достаточно сильными основными свойствами. Делокализация электронов вдоль цепи O, C, N делает атомы O и N потенциальными местами для связывания при образовании комплексов. Оптимизации геометрии молекул амидов приводит к практически плоской конфигурации, что благоприятствует сопряжению n - электронов атома азота с π - электронами карбонильной группы амида и к смещению электронной плотности в область карбонильного кислорода, что способствует дефициту электронной плотности на атоме азота аминогруппы, т.е. общему повышению электронодонорных свойств кислорода.

Корректный выбор места атаки акцептором донорного центра в соединениях, подобных амидам с двумя различными типами электронодонорных атомов может быть сделано на основании сродства к протону, потенциалов ионизации, энтальпии образования $\Delta_f H$ и энергии протонирования, которые в случае алкиламидов подтверждают протонирование по карбонильному атому кислорода [2].

На основании квантово-химических расчетов и анализа ИК и УФ спектров установлен реакционный центр в молекулах протонированных форм алкиламидов (ацетамид, пропиоамид, валерамид, изовалерамид), которым является карбонильный кислород [3].

В работе представлены результаты определения энтальпии образования ΔH комплексов $SbCl_5 \cdot L_{(k)}$ по реакции (а):



Методика калориметрических измерений подробно описана в работе [4] и результаты определения ΔH (кДж/моль) представлены в табл. 1.

Таблица 1

Энтальпия образования ΔH комплексов $SbCl_5 \cdot L$, кДж/моль.

№		ΔH кДж/моль	$pK_a L$ [1,2]	$pK_a L$ аминов [2]
I	$SbCl_5 \cdot HCONH_2$	122.8	-0.48	9.21

II	$\text{SbCl}_5 \cdot \text{HCONHCH}_3$	127.6	-0.04 -0.15	10.62
III	$\text{SbCl}_5 \cdot \text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	142.2	-0.01	10.77
IV	$\text{SbCl}_5 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2$	133.8	-0.35 -0.11	
V	$\text{SbCl}_5 \cdot \text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$	145.6	0.96	10.77
VI	$\text{SbCl}_5 \cdot \text{CH}_3\text{CO NH-C}_4\text{H}_9\text{-H}$	136.9	-0.29 0.52	
VII	$\text{SbCl}_5 \cdot \text{CH}_3\text{CO NC}_5\text{H}_{10}$	115.9		11.40
VIII	$\text{SbCl}_5 \cdot \text{CH}_3\text{CO NH C}_6\text{H}_5$	89.4	-1.43 -1.00	4.60
IX	$\text{SbCl}_5 \cdot \text{CH}_3\text{CON}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$			0.85
X	$\text{SbCl}_5 \cdot \text{CH}_3\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-o}$	98.3		4.35
XI	$\text{SbCl}_5 \cdot \text{CH}_3\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-m}$	96.6		4.65
XII	$\text{SbCl}_5 \cdot \text{CH}_3\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-n}$	99.5		5.12
XIII	$\text{SbCl}_5 \cdot \text{CH}_3\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{OH-m}$	106.5		
XIV	$\text{SbCl}_5 \cdot \text{CH}_3\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-n}$	105.6		
XV	$\text{SbCl}_5 \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2$	136.5	-0.75	
XVI	$\text{SbCl}_5 \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2$	143.6		

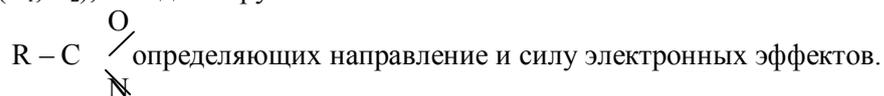
Амиды координируются атомом сурьмы при образовании комплексов $\text{SbCl}_5 \cdot \text{L}$ через карбонильный кислород, что установлено изучением ИК спектров комплексов $\text{SbCl}_5 \cdot \text{L}$ [5,6].

Термохимические данные, как и данные ИК спектроскопии, подтверждают то, что реакционным центром для всех изученных амидов является карбонильный кислород, о чем свидетельствует, например, корреляция ΔH аддуктов $\text{SbCl}_5 \cdot \text{L}_{(к)}$ (где L- пространственно незатрудненные алифатические амиды) с pK_a соответствующих доноров L.

Свойства, проявляемые молекулой донора в реакции аддуктообразования, будут в известной мере зависеть от свойств акцептора, но исследования комплексов одного акцептора с рядами доноров позволяет выявить и установить зависимости между свойствами доноров и энергией взаимодействия доноров L со стандартным акцептором, каким и является SbCl_5 , которые могут быть обусловлены такими характеристиками донорной молекулы, как строение донорного атома и донорной молекулы, геометрия донорной молекулы, наличие межмолекулярных водородных связей, перестройка молекул доноров и т.д.

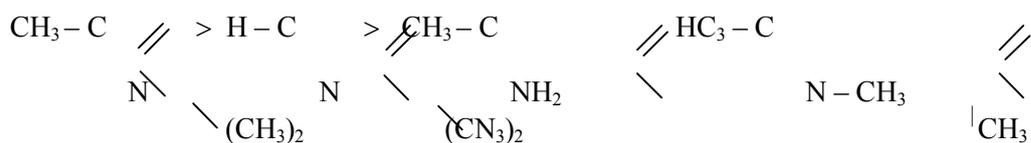
Атом кислорода карбонильной группы в исследованных амидах образует связи в состоянии sp^2 -гибридизации, при этом две гибридные орбитали кислорода использует для образования связей, остальные заняты неподеленными парами электронов. Неподеленные пары электронов кислорода имеют большой s - характер: у них полностью отсутствует способность притягивать электроны [7]. Имеются веские доказательства, что стерические потребности неподеленной электронной пары выражены гораздо меньше, чем связанных электронов [8]. Неподеленная пара электронов карбонильного кислорода, находящегося в sp^2 - гибридном состоянии расположена под углом в 120° к плоскости связи $\text{C}=\text{O}$ [9].

Степень участия донорного атома кислорода в образовании донорно-акцепторной связи в комплексе $\text{SbCl}_5 \cdot \text{L}$ в значительной мере связана с прочностью n - электронов с атомами кислорода, которая в свою очередь зависит от свойств заместителей у атомов углерода (R) и азота (R_1, R_2), амидной группы



Увеличение положительного индукционного влияния заместителей R, R_1, R_2 амидной группы, повышающих плотность электронного облака карбонильного кислорода приводит к увеличению ΔH образования комплексов $\text{SbCl}_5 \cdot \text{L}$ по сравнению с ΔH образования SbCl_5 формамид табл.1 и донорные свойства исследованных в работе атомов L уменьшаются в следующем порядке:





При наличии в молекуле амида в качестве заместителей R₁ и R₂ производных бензола, донорные свойства карбонильного кислорода резко уменьшаются и величина энтальпии ΔH образования аддуктов таких доноров с SbCl₅ ниже энтальпии образования ΔH аддукта пентахлорида сурьмы с ацетамидом SbCl₅ · CH₃CONH₂ (табл.1) и причина этого в наличии в молекулах таких амидов мезомерного эффекта ароматического кольца.

Таблица 2

Энтальпии образования ΔH аддуктов SbCl₅ · L

Аддукт SbCl ₅ · L	- Δ H, кДж/моль
Аммиак · SbCl ₅	207.8 [5]
Формаид · SbCl ₅	122.4
Муравьиная кислота · SbCl ₅	66.9 [5]
Аммиак	207.8 [5]
Ацетамид	138.8
Уксусная кислота	107.4 [5]
Пиперидин	251.4 [5]
Ацетил пиперидин	115.9
Уксусная кислота	107.4 [5]

Донорные свойства органических молекул при образовании аддуктов SbCl₅ · L убывают в ряду соединений в следующем порядке: (табл.2)

амины > амиды > кислоты

ЛИТЕРАТУРА

1. Общая органическая химия./ Под ред. Д.Бартона и У.Д. Оллиса. Пер. с англ. под ред.акад. Н.К.Кочеткова - М.: Изд. Химия, 1983, т.4, 728с.
2. Арнет Э.М. Количественные сравнения слабых органических оснований – В кн. Современные проблемы физической органической химии. /Пер. с англ. под ред. А.А.Мальцева. – М.: Мир, 1965 – 216 с.
3. Нурахметов Н.Н. Амидкислоты. Итоги науки и техники. Физ.химия М.: 1989, т. 4.
4. Альберта., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований / Пер. с англ. под. ред. В.А.Порай – Кошица – М.-Л.: Химия 1964 – 178 с.
5. Баткибекова М.Б., Абдылдаева Ф.А., Стамбекова Б.Б. Физико-химические свойства комплексных соединений пентахлорида сурьмы с органическими лигандами. Бишкек: Изд. Илим 1997, – 195с.
6. Paul R.C., Srewathan B.R., Chadha .L. Structures of Donor-Acceptors Complexes. – I Complexes of Lewis Acids with amides.- J.Inorg. Nucl. Chem. 1966, V 28, № 5, pp 1225-1235.
7. Муркамилова А.М., Абдылдаева Ф.А. ИК спектры аддуктов хлоридов Sb(V), Sn(IV), Ti(IV), Ge(IV) с биуретом // Тр Межд. Симпозиума «Образование через науку», посвящ. 50-летию ФПИ-КТУ, Бишкек 2004, с 345-347.
8. Марч Д. Органическая химия / Пер. с англ. под. ред. И.П.Белецкой – М: Мир, 1987, т.1 – 381 с.
9. Илиал Э., Эллинджер Н., Энжиал С., Моррисон Г. Конформационный анализ / Пер. с англ. – М.: Мир 1969 – 467 с.
10. Бургер У. Эллинджер Н. Молекулярная механика/ Пер. с англ. С.Мастрюкова – М.:Мир, 1966 – 364 с.