

ТЕРМОХИМИЯ КОМПЛЕКСОВ БРОМИДА КАДМИЯ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

БАТКИБЕКОВА М.Б., АБДЫЛДАЕВА Ф.А.

Кыргызский государственный технический университет Научно-исследовательский химико-технологический институт при КГТУ им. И.Раззакова

izvestiva@ktu.aknet.kg

Методом изотермической микрокалориметрии измерены энтальпии растворения комплексов $CdBr_2 \cdot CH_3CONH_2$, $CdBr_2 \cdot 2(CH_3)_2NCONH_2$, $CdBr_2 \cdot 2(NH_2)_2CS$ в 0,1N p-ре HCl и компонентов комплексов в соответствующих растворах. На основании полученных и литературных данных вычислены энтальпии образования и стандартные энтальпии образования изученных комплексов.

Исследования термодинамических свойств комплексных солей металлов с биологически активными кислород-, азот- и серусодержащими органическими соединениями одна из наиболее важных задач современной физической, биологической и экологической химии. Они представляют интерес не только с точки зрения получения информации об энергетике комплексообразования, а также потому, что подобные данные могут служить моделями при исследовании реакций комплексообразования, протекающих в живых организмах с O-, N- и S-содержащими группами биологически важных соединений, например белков, так как именно эти реакции могут характеризовать токсичные свойства ионов металлов.

Исследования поведения ионов металлов позволили выявить, что наиболее токсичными являются ионы металлов в акваионной форме, наименее токсичными комплексносвязанные формы ионов металлов [1,2]. Кадмий в природной, водной и почвенной среде находится в основном, в виде Cd^{+2} . Он может также образовывать опасные акваионные формы ($CdOH^+$, $Cd(OH)_3^-$, $Cd(OH)_2^{2-}$ и др.), доля которых совместно с ионной формой Cd^{+2} составляет 91-93%, и даже гидрокарбонатных ($CdHCO_3^+$, $Cd(NO_3)_2$, $CdCO_3$) и сульфатных ($CdHSO_4^+$, $CdSO_4$) форм составляет соответственно 4 и 1 %, галогенидных форм ($CdCl^+$, $CdOHCl$ и др.) составляет менее 1% [3].

Целью настоящей работы было синтез и термодинамическое исследование комплексов $CdBr_2 \cdot nL$, где L = ацетамид (Ац), N, N- диметил мочевины (ДММч), тиомочевина (ТМч); n=1,2

Экспериментальная часть

Синтезированные препаративным методом соединения $CdBr_2 \cdot nL_{(к)}$ охарактеризованы методами физико-химического анализа (химический анализ, ИК спектроскопия, рентгенофазовый анализ). Индивидуальность комплексов $CdBr_2 \cdot nL$ подтверждена рентгенофазовым анализом. В штрихдиаграммах комплексов отсутствует линии кристаллического бромидка калия и кристаллических лигандов. Рентгенограммы бромидка кадмия, ацетамида, N,N-диметилмочевины, тиомочевины и комплексов $CdBr_2 \cdot nL_{(к)}$ получены на дифрактометре ДРОН -2 (CuK – излучение) и формульный состав приведен в табл.1.

Энтальпии образования ΔH комплексов $CdBr_2 \cdot nL_{(к)}$ определены по реакции (а):



с использованием тепловых эффектов следующих процессов (ниже приведен пример для $CdBr_2 \cdot 2Ac_{(к)}$):

1. $CdBr_2 \cdot 2Ac_{(к)} + [p, HCl, 553,5 H_2O] = CdBr_2 (p, 2Ac, 12 HCl, 6590 H_2O) + 2Ac (p, CdBr_2, 2Ac, 12 HCl, 6590 H_2O) \quad \Delta H_2$
2. $CdBr_2 \cdot 4H_2O_{(к)} + [p, 2Ac, 12HCl, 6590H_2O] = CdBr_2(p, 2 Ac, 12 HCl, 6590 H_2O) + 4H_2O (p, CdBr_2, 2Ac, 12 HCl, 6590 H_2O) \quad \Delta H_2$
3. $2Ac_{(к)} + [p, CdBr_2, 12HCl, 6590H_2O] = 2Ac (p, CdBr_2, 2Ac, 12 HCl, 6590 H_2O) \quad \Delta H_3$
4. $CdBr_{2(к)} + 4H_2O_{(ж)} = CdBr_2 \cdot H_2O_{(к)} \quad \Delta H_4$
5. $4H_2O_{(ж)} + [p, CdBr_2, 12HCl, 6590H_2O] = 4H_2O (p, CdBr_2, 2Ac, 12 HCl, 6590 H_2O) \quad \Delta H_5$ где ΔH_1 -энтальпия растворения $CdBr_2 \cdot 2Ac_{(к)}$ в 0,1 N p-ре HCl ;
 ΔH_2 -энтальпия растворения $CdBr_2 \cdot 4H_2O_{(к)}$ в растворе ацетамида;
 ΔH_3 -энтальпия растворения ацетамида в растворе бромидка кадмия;
 ΔH_4 -энтальпия гидратации $CdBr_{2(к)}$;

ΔH_5 -энтальпия разбавления раствора бромида кадмия и ацетамида;

Сокращения (к),(ж),(р) обозначают соответственно кристаллический, жидкость, раствор.

Калориметрически измерены тепловые эффекты ΔH_1 , ΔH_2 , ΔH_3 (данные приведены табл.1). Величина ΔH_4 взята из справочных данных и равна $-32,01 \pm 0,49$ кДж/моль [4]. Значение ΔH_5 в пределах погрешности экспериментальных данных ≈ 0 .

Калориметрические измерения проведены при 25°C в микрокалориметре с изометрической оболочкой, принцип работы которого описан в [5]. Объем калориметрического стакана составляет 50 мл. Регистрация изменения температуры осуществлена самопишущим потенциометром КСП-4. Время предварительного термостатирования 2,5 часа. Проверку работы калориметра проводили по измерению энтальпии растворения дважды перекристаллизованного КСl из бидистиллята и среднее значение ΔH_p из десяти опытов при разбавлении 1:200 составило 17540 ± 140 Дж•моль⁻¹. Специальными опытами было измерена поправка на энтальпию разрушения стеклянной ампулы: она находится в пределах ошибки проводимых измерений и составляет $-0,10$ Дж. Погрешность экспериментов рассчитана по Стюденту (доверительный интервал 95%) [7].

На основании полученных экспериментальных и литературных данных [4,8] рассчитаны стандартные энтальпии образования комплексов $\text{CaBr}_2 \cdot n\text{L}$ (табл. 1).

Исследованные в работе лиганды являются полифункциональными донорами (неподеленные электронные пары атомов азота, кислорода, серы и π -система электронов) и решение вопроса о координации лигандов акцептором – атомом кадмия - должно учитывать как пространственные, так и электронные структуры молекул доноров. Амиды карбоновых кислот – RCONH_2 , мочевины и ее производные, например, NN-диметилмочевина

Таблица 1

Значения $(\Delta H_1)-(\Delta H_3)$ и ΔH кДж•моль⁻¹, 298,15К

Соединение	масса г	ΔH_1 кДж моль	Соединение	масса г	ΔH_2 кДж моль	Соединение	масса г	ΔH_3 кДж моль	ΔH кДж моль
CaBr ₂ • 2Ац	0,1651 0,1755 0,1676	22,52 22,38 22,36 <hr/> 22,42 ±0,63	CaBr ₂ • 4 H ₂ O	0,1416 0,1448 0,1450	10,61 10,42 10,35 <hr/> 10,46 ±0,18	Ац	0,0617 0,0609 0,0611	9,44 9,38 9,28 <hr/> 9,37 ±0,07	-25,23 ±0,58
CaBr ₂ •ДММч	0,3560 0,2240 0,3536	24,64 24,65 24,99 <hr/> 24,76 ±0,28	CaBr ₂ • 4 H ₂ O	0,2006 0,2006 0,1920	12,24 11,92 12,06 <hr/> 12,07 ±0,26	ДММ	0,1049 0,1138 0,2073	13,07 13,78 13,98 <hr/> 13,94 ±0,66	-27,76 +0,82
CaBr ₂ •2ТМч	0,3545 0,3545 0,3526	59,49 59,80 59,68 <hr/> 59,66 ±0,23	CaBr ₂ • 4 H ₂ O	0,1648 0,1648 0,1650	6,28 6,32 6,51 <hr/> 6,37 ±0,17	ТМ ₂	0,1268 0,1268 0,1268	19,56 19,38 19,42 <hr/> 19,45 ±0,12	46,43 ±0,59

(CH₃)₂N-CONH₂, обладая достаточно сильными основными свойствами занимают особое положение среди органических оснований, и в настоящее время в решении вопроса, какой из атомов –кислород карбонильной группы или атом азота–несет основные свойства, подавляющее число экспериментальных данных свидетельствуют в пользу атома кислорода [9,10]. Как показано в [11], где проведено систематическое термодимическое исследование кристаллических аддуктов пентахлорида сурьмы с амидами SbCl₅•L_(к), а так же данные ИК спектроскопии, свидетельствует о том, что в пространственно не затрудненных алифатических амидах L реакционным центром является кислород амидной группы, что выражается, в корреляции энтальпии образования ΔH аддуктов SbCl₅•L_(к) с рK_a соответствующих амидов L. В работе [12] методами калориметрии, диэлькометрии, ИК и УФ спектроскопии исследованы электронодонорные свойства N,N-дизамещенных амидов L (N,N-дифенилформамид, N,N –диметилацетамид, N,N-диметилбензамид, N,N-дифенилбензамид) с различными акцепторами. Показано, что изученные доноры с такими акцепторами как AlBr₃ и GaCl₃ образует комплексы L•2AlBr₃, L• 2GaCl₃ и центром координации первой молекулы AlBr₃ и GaCl₃ является атом кислорода, а центром координации второй молекулы акцептора AlBr₃ или GaCl₃ не является атом азота амида [12].

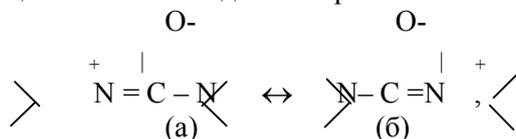
Это является следствием того, что в амидах азот обладает частичным положительным зарядом, а кислород частично–отрицательным. Планарная природа амидной группы и существование конфигурационных изомеров также является следствием частично неперделного характера связи C-N. Амиды являются более слабыми основаниями, чем аминосоединения, что связана с делокализацией электронов вдоль цепи O – C – N в амидной группе. Атом азота аминокруппы обычно является более основным, чем карбонильный кислород, однако равновесие в этом случае может быть сдвинуто в сторону атома кислорода.

В обзоре [10] описано также большое число комплектов амидов как с переходными ,так и непереходными металлами, включая соли щелочных металлов. Как правило, в их спектрах обнаружено понижение C=O по сравнению со свободными амидами, что рассматривается как доказательство O-координации .

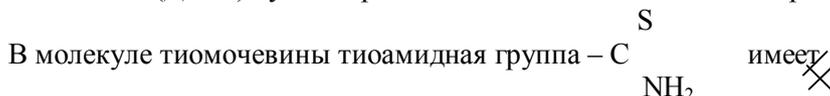
Стереохимия молекулы мочевины определяется расположением



четырёх атомов >N-C-N< в одной плоскости. Наличие неподеленных электронных пар у атомов азота определяет то, что существенный вклад вносят резонансные структуры (а) и (б)



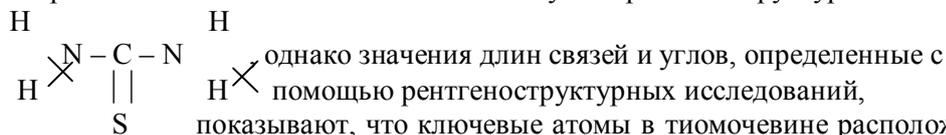
что приводит к укорочению связи азот-углерод N – CO, а также к затруднению вращения вокруг этой связи. Ограничения вращения, обнаруживаемые как правило, с помощью метода ЯМР проявляется наиболее заметно именно для мочевины и ее замещенных производных, но оно меньше, чем для простых амидов (длины связей азот-углерод N-CO для мочевины 0,137 нм и для простых амидов 0,132 нм). Вместе с тем отклонение от планарности составляет 5-9° (вплоть 15° для тетразамещенных мочевины) для мочевины по сравнению с ≤5° для простых амидов [11], например ацетамида. Следовательно донорная способность атома кислорода N,N-диметилмочевины (ДММ) будет определяться в большей степени стерическими затруднениями.



плоскую жесткую структуру и для тиомочевины характерно затрудненное вращение вокруг связи C(S)-N аналогично тиамидам

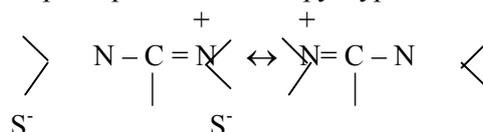


В кристаллическом состоянии тиомочевину изображают структурой



обычной двойной связи. Это указывает на то, что у центральных атомов углерода и атома азота

имеет место большие вклады sp^2 – гибридных орбиталей и молекула тиомочевины имеет значительное преобладание полярной резонансной структуры



Это подтверждается относительно высокой температурой плавления тиомочевины (172⁰С) по сравнению с температурами плавления ацетамида (81⁰С) и мочевины (132.7). Следовательно, атом серы в тиомочевине имеет резко выраженный нуклеофильный характер. Нуклеофильность и высокая поляризуемость атома серы характеризует её, как мягкое основание и она может быть очень активным донором при взаимодействии с кислотами Льюиса.

Ранее в работе [13] были калориметрически определены энтальпии образования ΔН кристаллических аддуктов $\text{CdBr}_2 \cdot n\text{L}$, где L= мочевины (Мч), N,N- диметилформамид (ДМФ), формамид (Ф). [13] (табл.2.) Как видно из табл. 2, среди комплексов состава $\text{CdBr}_2 \cdot 2\text{L}$ наибольшей энтальпией образования ΔН по абсолютной величине имеет комплекс $\text{CdBr}_2 \cdot 2\text{ТМч}$, и по величине донорной силы изученные лиганды по

Таблица 2

Энтальпии образования ΔН аддуктов $\text{CdBr}_2 \cdot n\text{L}$, кДж·моль⁻¹

соединение	-ΔН	соединение	-ΔН
$\text{CdBr}_2 \cdot \text{Мч}$	18,8±0,1 [13]	$\text{CdBr}_2 \cdot 2\text{Ф}$	18,0±0,1 [13]
$\text{CdBr}_2 \cdot \text{ДММ}$	21,8±0,8	$\text{CdBr}_2 \cdot 2\text{Ац}$	29,4±0,2
$\text{CdBr}_2 \cdot 2\text{ТМч}$	46,4±0,5	$\text{CdBr}_2 \cdot 2\text{ДМФ}$	26,5±0,1 [13]

отношению к иону кадмия можно расположить в следующем порядке: тиомочевина > ацетамид > ДМФ > ДММ > мочевины ≈ формамид

Литература

1. Фрумин Т.Т., Жаворонкова Е.И. Токсичность и риск воздействия металлов на гидробионтов. Экологическая химия 2003. Т.12 вып. 2. с 93-96.
2. Чекунова М.П., Фролова А.Д. Современные представления о биологическом действии металлов. Гигиена и санитария 1986. №12, с18-21.
3. Кабата-Пендиас, А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях /Пер. с англ. под ред. Саети Ю.Е. М.:Изд-во Мир, 1989, 439с.
4. Термические консеманты веществ. ВИНТИ АН СССР М: 1972. вып VI, 1970. вып IV.
5. Абдылдаева Ф.А., Стамбекова Б.Б. Термохимия аминоккомплекса пентахлорида сурьмы. Сб. науч. труд. Фрунзе: ФПИ, 1989, 76с.
6. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов, Л.: Химия, 1976, 328с
7. Спиридонов В.П., Лопаткин А.А. Математическая обработка физико-химических данных. М.: Изд-во МГУ, 1970, 221с.
8. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений М.: Мир, 1971, 808с.
9. Арнетт Э.М. Количественные сравнения слабых органических оснований. В кн. Современные проблемы физической органической химии /Пер с англ. под ред Вольпина Б. М.; Изд-во Мир, 1967,-559с.
10. Общая органическая химия /Пер с англ. под ред. акад. Кочеткова Н.К. М.: Химия 1983, т.4, 726с.
11. Баткибекова М. Химия аддуктов пентахлорида сурьмы. Автореф. дисс на соиск. уч. ст. докт.хим.наук. М.1990, 38с.
12. Ганюшин Л.А., И.П.Ромм, Е.Н. Гурьянова Р.Р. Шифрина. Электронодонорные свойства N,N-дизамещенных амидов. ЖОХ, 1980, т.80, с.610-615
13. Усубалиев Дж.У. Физико-химические свойства солей и аддуктов некоторых металлов. Реф. доисс. по опубл. работам на соиск. уч. степ. канд.хим.наук. Бишкек, 1994, 65с.