

УДК 678.01 : 53+678.675

ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ АМИДНОЙ СВЯЗИ

С. М. Скуратов, А. К. Бонецкая

Изменение энталпии в реакциях образования амидной связи вызывает в настоящее время большой интерес в связи с образованием этих связей в полиамидах при полимеризации лактамов и поликонденсации ω -аминокислот. В литературе об этой величине можно встретить самые противоречивые данные (от $\Delta H = -26,4$ до $\Delta H = 11$ ккал/моль); приводимые разными авторами как «энталпия образования амидной связи» величины не согласуются между собой не только по величине, но даже и по знаку.

Причинами такой разноречивости данных является, во-первых, то, что методы, используемые для определения этих величин, не всегда корректны, во-вторых, то, что часто остается неясным, к какой именно реакции и к каким термодинамическим условиям ее протекания (температура, давление, состояние реагентов, концентрация) относится приведенная автором величина энталпии образования амидной связи.

Настоящее сообщение ставит своей задачей уточнение вопроса об энталпии образования амидной связи в двух случаях: 1) амидная связь образуется в результате взаимодействия первичного амина и монокарбоновой кислоты (реакция протекает в стандартных условиях при 25°); 2) амидная связь образуется в результате конденсации ω -аминокислот или солей, образовавшихся из диаминов и дикарбоновых кислот, например адипината гексаметилендиамина (соль АГ; реакция протекает в стандартных условиях при 25°).

Для первого случая реакция в общем виде может быть записана следующим уравнением:

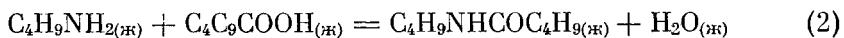


Изменение энталпии в этой реакции, строго говоря, будет различным в зависимости от состава и строения радикалов R и R' . Однако это различие будет невелико, если под R и R' понимать различные алкильные радикалы нормального строения, содержащие не слишком малые количества атомов углерода ($C > 4$). Примеров прямого определения на современном калориметрическом уровне изменения энталпии в этой реакции в литературе нет. Возможности вычисления этой величины по энталпиям сгорания соответствующих веществ также очень ограничены из-за отсутствия надежных систематических данных о теплотах сгорания первичных аминов и N-алкиламидов (для монокарбоновых кислот термохимические данные имеются). Только для одного частного случая эту величину можно достаточно уверенно вычислить. Единственным примером первичных аминов, для которых надежно определена теплота сгорания, является бутиламин. Величина ее равна $\Delta H_{\text{спр. } 298^\circ}^0 = -721,4$ ккал/моль [1]. Теплоту сгорания валериановой кислоты можно вычислить по уравнению, приве-

денному Коопсом [2] на основании полученных им экспериментальных данных. Величина ее равна $\Delta H_{\text{сгор. } 298^\circ}^0 = -678,48 \text{ ккал/моль}$.

Теплота сгорания N-*n*-бутил-*n*-валерамида в твердом состоянии при 20° определена в работе [3]. Величина ее равна $\Delta H_{\text{сгор. } 293^\circ}^0 = -1384,7 \text{ ккал/моль}$. В этой же работе расчетом получена теплота сгорания этого вещества в жидком состоянии при 75° . Величина ее равна $\Delta H_{\text{сгор. } 348^\circ}^0 = -1382,7 \text{ ккал/моль}$.

Используя приведенные выше данные, легко вычислить, что изменение энталпии в реакции:



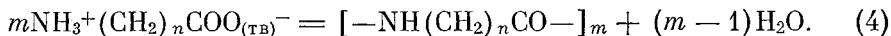
равно $\Delta H = -17,2 \text{ ккал/моль}$. Погрешность этой величины, помимо экспериментальных ошибок в определении исходных величин, связана еще с тем, что для N-*n*-бутил-*n*-валерамида теплота сгорания взята при 75° .

Однако эта нестрогость, допущенная в расчете, не может изменить найденное значение ΔH более чем на $1-1,5 \text{ ккал/моль}$. Замена бутилового на какой-либо другой алкильный радикал также не вызовет существенного изменения значения ΔH этой реакции. Таким образом, можно утверждать, что реакция образования амидной связи при взаимодействии первичного амина и монокарбоновой кислоты в стандартных условиях является реакцией значительно экзотермической.

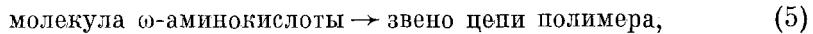
Для второго случая — реакции конденсации ω -аминокислот — реакцию следовало бы записать в общем виде уравнением *:



Однако реакция, записанная уравнением (3), является лишь одной ступенью происходящего в этих случаях процесса поликонденсации ω -аминокислот, который в общем виде при большом m , пренебрегая конечными группами, можно записать так:



Изменение энталпии, сопровождающее реакцию:



можно вычислить по теплотам сгорания соответствующих веществ. Например, для случая поликонденсации ξ -аминоэнантовой кислоты теплоты сгорания при 20° равны [3]: для ξ -аминоэнантовой кислоты $\Delta H_{\text{сгор. } 293^\circ}^0 = -1011,5 \text{ ккал/моль}$; для звена полиэнантоамида $\Delta H_{\text{сгор. } 293^\circ}^0 = -1013,3 \text{ ккал/моль}$. Отсюда изменение энталпии в реакции (5) равно $\Delta H = +1,8 \text{ ккал/моль}$. Для поликонденсации соли АГ теплоты сгорания при 20° равны [3]: для соли АГ $\Delta H_{\text{сгор. } 293^\circ}^0 = -1711,8 \text{ ккал/моль}$, для звена полимера $\Delta H_{\text{сгор. } 293^\circ}^0 = -1715,7 \text{ ккал/моль}$.

Отсюда изменение энталпии в реакции поликонденсации соли АГ равно $\Delta H = +3,8 \text{ ккал/моль}$.

Учитывая, что в процессе поликонденсации соли АГ из каждой ее молекулы образуются две амидные связи, изменение энталпии при образовании каждой из них оказывается равным $\Delta H = +1,9 \text{ ккал/моль}$. Эта величина очень близка к приведенной выше величине изменения энталпии в процессе поликонденсации ξ -аминоэнантовой кислоты ($+1,8 \text{ ккал/моль}$).

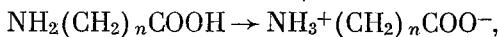
Таким образом, реакция образования амидной связи при поликонденсации ω -аминокислот и солей типа соли АГ при стандартных условиях является реакцией эндотермической с очень малым тепловым эффектом. Если образование амидной связи в результате процесса поликонденсации

* По современным представлениям о строении молекул аминокислот, молекулы их даже в кристаллической решетке находятся в ионизированном состоянии.

будет происходить при температурах, при которых вода выделяется в виде пара, эндотермичность реакции должна существенно возрасти.

Из полученных величин — энталпии взаимодействия первичного амина с монокарбоновой кислотой и энталпии поликонденсации ω -аминокислот (или солей типа АГ), — пользуясь законом Гесса, можно оценить величину «энталпии ионизации» молекулы ω -аминокислоты (или соли типа АГ), т. е. энталпию перехода групп $-\text{NH}_2$ и $-\text{COOH}$ в группы $(-\text{NH}_3^+)$ и $(-\text{COO}^-)$.

Изменение энталпии в реакции



по приведенным выше данным, составляет величину, равную $\sim \Delta H = -19 \text{ ккал/моль}$. Эту же величину можно оценить из сравнения экспериментальных данных для теплоты сгорания ω -аминокислоты и данных для теплоты сгорания этой же кислоты, рассчитанной в предположении, что молекула ω -аминокислот «не ионизирована». Например, теплота сгорания энантовой кислоты [3] равна $\Delta H^\circ_{\text{сгор. } 293^\circ} = -991,1 \text{ ккал/моль}$. Если к этой величине прибавить инкремент теплоты сгорания на группу $-\text{NH}_2$, равный $\Delta H = -38,6 \text{ ккал/моль}$ (эта величина получена из сравнения теплот сгорания первичного бутиламина и нормального бутана), получим теплоту сгорания «нейонизированной» ξ -аминоэнантовой кислоты, равную $\Delta H_{\text{сгор.}} = -1029,7 \text{ ккал/моль}$. Фактически же величина теплоты сгорания ξ -аминоэнантовой кислоты, как указывалось, выше, равна $\Delta H^\circ_{\text{сгор. } 293^\circ} = -1011,5 \text{ ккал/моль}$. Разность этих величин, равную $\Delta H = -18,2 \text{ ккал/моль}$, можно рассматривать как «энталпию ионизации» молекулы ω -аминокислоты. Как видно, значения ΔH реакции «ионизации» молекулы ω -аминокислоты, полученных в двух приведенных выше расчетах, получаются очень близкими.

Резюмируя, можно сделать следующий вывод: 1) реакция образования амидной связи из амино- и карбоксильной групп при стандартных условиях является реакцией экзотермической и изменение энталпии в ней $\Delta H = -17 \pm 1,5 \text{ ккал/моль}$; 2) реакция образования амидной связи при поликонденсации ω -аминокислот (или солей типа соли АГ) при стандартных условиях является реакцией слабо эндотермической. Изменение энталпии в этом случае равно $\sim 2 \text{ ккал/моль}$.

Выводы

Проведена оценка изменения энталпии образования амидной связи при стандартных условиях в двух случаях: а) при взаимодействии первичного амина и монокарбоновой кислоты. Величина изменения энталпии равна $\Delta H = -17 \pm 1,5 \text{ ккал/моль}$, б) в реакции поликонденсации ω -аминокислот или солей типа соли АГ. Изменение энталпии равно $\sim \Delta H = +2 \text{ ккал/моль}$.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
20 VII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. F. W. Evans, D. M. Fairbrother, H. A. Skinner, Trans. Faraday Soc., 55, 399, 1960.
2. N. Adriaanse, H. Dekker, F. Coops, Recueil trav. chim., 84, 393, 1965.
3. С. М. Скуратов, Диссертация, 1953.

ENTHALPY OF FORMATION OF AMIDE BOND

S. M. Skuratov, A. K. Bonetskaya

Summary

It was evaluated the enthalpy change at amide bond formation in two cases: in the first at the reaction of primary amine and monocarboxylic acid $\Delta H = -17 \pm 1.5 \text{ kcal/mol}$, in the second at polycondensation ω -aminoacids or salts of AG type where $\Delta H = +2 \text{ kcal/mol}$.