

Г. В. АБРАМОВА

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ АМИДОВ И АНИЛИДОВ

(Представлена академиком НАН РК К. А. Жубановым)

Приведен обзор полученных экспериментально автором и литературных данных о физико-химических свойствах некоторых циклических амидов (бензамид, N,N-диметилбензамид, салициламид, никотинамид) и анилидов.

Общеизвестно широкое применение амидов в химической промышленности для получения полимеров, красителей, взрывчатых веществ, гетероциклов, в качестве растворителей, катализаторов реакций полимеризации, блескообразователей, а также в фармацевтической, бумажной, нефтяной, текстильной и деревообрабатывающей промышленности.

Особенности строения амидной группы и ее кислотно-основные свойства во многом определяют структурное многообразие производных биологически важных соединений.

Никотинамид (3-амидопиридин, витамин PP –  $C_5H_4NCONH_2$ ) впервые синтезировал в 1894 г. Энглер. О витаминных свойствах никотиновой кислоты и никотинамида известно давно. Дальнейшее изучение показало, что многие производные никотиновой кислоты и никотинамида обладают и другими ценными физиологическими свойствами. Например, кордиамин – производное никотинамида представляет собой препарат, стимулирующий сердечную деятельность и дыхательные центры [1]. Недавно установлено, что никотинамид можно применять в смеси с другими лекарственными веществами для лечения псориаза и других нейродермитов [2, 3].

Препараты, содержащие орто-гидроксibenзойный радикал  $C_6H_4(OH)COO\text{---}$ , относятся к салицилатам. Соединения на основе производных салициловой кислоты используются как добавки к кормам [4], в производстве протравных красителей, душистых веществ (бензилсалицилат), как антисептики в пищевой промышленности, в производстве пленочных материалов и искусственной кожи.

Салициламид и его производные широко применяются как фунгицидные композиции для борьбы с фациолезом овец и крупного рогатого скота в сельском хозяйстве, а также для производства лекарственных препаратов в медицине [5]. Много-

образии фармакологического эффекта привлекает к этому веществу особое внимание. Так, запатентован препарат на основе салициламида для лечения гипертонии [6].

Молекулярная структура бензамида исследована [7] методом газовой электронографии и рассчитана методами Хартри–Фока и МП2/6-31ГФ\*. Экспериментальные значения параметров Гд-структуры подтверждены данными РСТА и ИК-спектроскопии [8]. Установлено, что для протона амино-группы, имеющего близкий контакт с ароматическим атомом водорода, наблюдается заметное отклонение от планарности. Связь С–N в ацетамиде ближе к двойной, чем в бензамиде.

Рентгеноструктурный анализ *o*-аминобензамида [9] показал, что его кристаллы моноклинные, молекула неплоская и ее конфигурация стабилизирована внутримолекулярной водородной связью, а молекулы в кристалле объединены ван-дер-ваальсовыми контактами и межмолекулярными водородными связями; определены параметры углов и связей.

Чистоту бензамида, как показали исследования [10], можно эффективно контролировать, используя метод ДСК.

N,N-диметилбензамид – бесцветное, кристаллическое вещество без запаха, температура его плавления 180 °С [11]. В работе [12] изучены спектры ЯМР различных производных бензамида. Приведены значения химических сдвигов карбоксамидного фрагмента, в частности в N,N-диметилбензамиде.

В целях выявления действия, длины и разветвленности молекулы растворителя на термодинамические свойства растворов бензамида Таневска-Осинска с сотр. [13] измерили энтальпии растворения бензамида в спиртах (метанол, этанол, пропанол, бутанол, гексанол). Результаты показали, что бензамид в спиртах при бесконечном разбавлении

существует в форме смешанных ассоциатов. Увеличение  $D_pH^0$  бензамида о ростом цепи и разветвленностью молекулы спирта является, по мнению авторов, результатом неспецифических взаимодействий.

Коле и Гильберт [14] определили энтальпию сгорания ( $D_cH^0$ ) бензамида при 298 К. Полученное ими значение стандартной энтальпии образования ( $D_fH^0$ ) кристаллического бензамида согласуется с данными Гомеша–Саббы [15] и нашими данными [16] в пределах погрешности эксперимента. Энтальпия сублимации бензамида при 298 К [14] равна  $101,7 \pm 1,0$  кДж/моль, а энергия сопряжения связей в молекуле газообразного бензамида больше, чем в молекулах карбамида и ацетамида, и составляет  $230,3$  кДж/моль [14].

Термохимическое исследование *N,N*-диметилбензамида [17,18] калориметрическим методом позволило определить стандартные энтальпии сгорания и образования *N,N*-диметилбензамида при 298 К, соответственно равные  $-D_cH^0 = 4959,91 \pm 1,02$  кДж/моль;  $-D_fH^0 = 153,87 \pm 1,02$  кДж/моль.

Салициламид можно рассматривать как производное бензамида, полученного замещением водородом бензольного кольца гидроксогруппой [19, 20]. Салициламид – кристаллическое вещество белого цвета с температурой плавления  $140\text{--}142$  °С, очень мало растворимое в воде, однако растворимое в этаноле и эфире [11]. Молекула салициламида, имея свободные пары электронов у атомов кислорода и азота, может легко присоединяться к самым разнообразным неорганическим и органическим веществам.

Рентгеноструктурный анализ *n*-гидроксибензамида [9] показал, что его кристаллы моноклинные, молекула неплоская и в кристалле молекулы объединены водородными связями в centrosymmetric димеры. Определены параметры углов и связей.

Изучена растворимость салициламида в соляной, хлорной и фосфорной кислотах изотермическим методом при  $20$  °С [21].

Определенные методом сжигания в статической калориметрической бомбе [22] стандартные энтальпия сгорания ( $-D_cH^0$ ) и образования ( $-D_fH^0$ ) салициламида при 298 К соответственно равны  $3352,52 \pm 2,21$  и  $402,68 \pm 2,21$  кДж/моль.

Никотинамид представляет собой бесцветные иглы и может кристаллизоваться в четырех полиморфных формах. Молекулярная масса равна  $122,13$ ; плотность при  $25$  °С  $1,4004 \cdot 10^{-3}$  кг/м<sup>3</sup>. Никотинамид

мало растворим в эфире и бензоле, но хорошо растворим в воде ( $66,4$  г на  $100$  г воды) и этиловом спирте. Кристаллы никотинамида моноклинны. Параметры решетки следующие:  $a = 9,435$ ;  $b = 15,65$ ;  $c = 3,974$  А; ( $\beta = 99,8$ ; число молекул в решетке  $n = 4$ ; федоровская группа *R2/C*) [23, 24].

Молекула никотинамида плоская, длина связи  $C\text{--}O$   $1,22$ ;  $C\text{--}N$   $1,34$ ;  $C\text{--}R$   $1,52$  А; угол  $O\text{--}C\text{--}N$   $125^\circ$ ,  $O\text{--}C\text{--}R$   $118^\circ$ ,  $RCN$   $117^\circ$ .

Методом бомбовой калориметрии [25, 26] определены стандартные энтальпии сгорания и образования никотинамида при 298 К:  $-D_cH^0 = 3083,7 \pm 1,69$  кДж/моль;  $-D_fH^0 = 131,85 \pm 1,69$  кДж/моль. Чистота образца составляла не менее  $99,8\%$ .

Как видно из изложенного, многие физико-химические и, в частности, термодинамические свойства рассмотренных амидов, несмотря на их большую практическую ценность, практически не изучены.

Анилиды – *N*-фенилзамещенные амиды карбоновых кислот [19, 20, 27]. Области применения анилидов также разнообразны. Так, форманилид используют в качестве продукта синтеза средств защиты растений, красителей, отбеливателей, противостарителей [28, 29].

На основании рентгеноструктурных данных показано, что наличие *N*-арильного заместителя в молекуле амида приводит к удлинению амидной связи  $C\text{--}N$  до  $1,35\text{--}1,38$  А в соответствии с тем, что мезомерное сопряжение ароматического фрагмента с атомом *N* уменьшает вклад неподеленной электронной пары последнего в распределение электронной плотности внутри амидной функции. Связь  $C=O$  при этом укорачивается [23, 24].

Форманилид ( $MM = 121,14$ ) – бесцветное кристаллическое вещество, в чистом виде не имеет запаха, температура его плавления  $50$  °С, температура кипения  $271$  °С. Форманилид плохо растворим в воде, но легко растворяется в этаноле и эфире [11]. Неэмпирическими расчетами [30] оптимизирована структура форманилида.

Методом ЯМР [31] изучены растворы форманилида. При различных температурах сняты спектры растворов форманилида в пентахлориде фосфора, диоксане и проведено полное отнесение сигналов атомов углерода. В спектре форманилида, снятого при комнатной температуре, наблюдаются сигналы как *транс*-, так и *цис*-изомеров. Параметры активации вращения вокруг связи  $C\text{--}N$ , определенные для двух растворителей, составляют:  $E_a = 83$

кДж/моль<sup>-1</sup>,  $D_g = 83$  кДж/моль<sup>-1</sup>,  $D_H = 72$  кДж/моль. Отсутствие влияния растворителя на свободную энергию активации вращения обусловлено, вероятно, сильной самоассоциацией форманилида.

Запатентован экономичный способ получения очень чистого форманилида [28, 29], который заключается во взаимодействии анилина с формамидом в присутствии муравьиной кислоты или ее солей.

Калориметрическим методом [5] изучены термодинамические свойства форманилида при 298 К и  $p = 101,325$  кПа:  $-D_c H^0 = 3591,40 \pm 1,72$  кДж/моль;  $-D_f H^0 = 177,23 \pm 1,72$  кДж/моль.

Кристаллы ацетанилида ( $M_M = 135,54$ ) имеют форму бесцветных блестящих листочков или ромбических пластинок, в чистом виде не имеют запаха. Плотность их равна  $1,026 \cdot 10^{-3}$  кг/м<sup>3</sup>, удельная теплоемкость  $1,4187$  Дж/г град, температуры плавления и кипения равны соответственно  $144,2$  °С и  $303,8$  °С. В 100 г воды при 20 °С растворяется 0,5 г ацетанилида, при 100 °С – 18,0 г. Он хорошо растворим в эфире, спирте, хлороформе, ацетоне, анилине, плохо – в ксилоле, бензоле и нерастворим в водных растворах щелочей [11]. Дипольный момент молекулы ацетанилида в бензоле равен 15,4 Д, в диоксане – 17,1 Д [32].

Кристаллическая структура ацетанилида была впервые установлена Брауном и Корбриджем [33]. Ацетанилид образует ромбические кристаллы. Параметры элементарной ячейки следующие:  $a = 19,640$ ;  $b = 9,483$ ;  $c = 7,979$  А,  $n = 8$ , федоровская группа  $Vh(Pvca)$ .

Установлено, что молекуле ацетанилида в кристалле присуща амидная форма  $HN-C(O)$ , а не имидольная  $-N=C(OH)$  и что молекулы ацетанилида в структуре связаны в цепи водородными связями [34].

Спектры ЯМР ацетанилида, изученные в широком интервале температур и концентраций растворителей [35], указывают на преимущественное (99%) *транс*-расположение фенильной и метильной групп.

В литературе описаны термодинамические свойства ацетанилида [36, 37]. В статической калориметрической бомбе определена энтальпия сгорания кристаллического ацетанилида при 298 К [36]. Вычисленная на ее основе стандартная энтальпия образования ацетанилида ( $-D_f H^0$ ) составила  $209,5 \pm 1,5$  кДж/моль. Ацетанилид предложен [37] как вторичный стандарт для калориметрии сжигания азотсодержащих органических веществ с относительно низким содержанием азота.

При различных температурах для ацетанилида измерено давление возгонки, на основе чего вычислены энтальпия и энтропия его сублимации, которые соответственно равны  $86,81 \pm 1,54$  кДж/моль и  $158,5 \pm 4,6$  Дж/град<sup>-1</sup> моль<sup>-1</sup> [38]. Указанное значение энтальпии сублимации ацетанилида достаточно значительно отличается от величины, приведенной в монографии [36]:  $D_{sub.H} = 79,91 \pm 0,84$  кДж/моль (298 К). Энергия водородных связей в молекуле ацетанилида [38] равна  $17,9$  кДж/моль<sup>-1</sup>. Энтальпия испарения ацетанилида, определенная группой японских ученых [39], составляет  $66,86$  кДж/моль. Ацетанилид гидролизуеться как в кислой, так и в щелочной среде [40]. Кинетика кислотного гидролиза ацетанилида изучена в водных растворах  $HCl$ ,  $H_3PO_4$ ,  $HClO_4$  спектрофотометрически при 60, 80 и 25 °С. Установлено, что скорость реакции в зависимости от кислотности среды проходит через максимумы, положения которых зависят от природы кислоты и температуры реакции.

0-Метилацетанилид (*o*-ацетотолуидид, *N*-ацетил-*o*-толуидин) ( $M_M = 148,19$ ) представляет собой кристаллическое вещество белого цвета с розоватым оттенком. Кристаллизуется из этанола, трудно растворим в воде. Температура его плавления ( $107-109$ ) °С [32].

Синтезирован донорно-акцепторный комплекс ряда ароматических ди- и тринитросоединений с *o*-метилацетанилидом [41]. Комплекс изучен методом ИК-спектроскопии. Показано, что сильно основные доноры реагируют с 0-метилацетанилидом по механизмам  $p-p^*$ -переноса заряда или переноса протона от кислотного центра молекулы акцептора к основному центру молекулы донора.

Термодинамические свойства 0-метилацетанилида при 298 К определены в работе [5].

2,4-диметилацетанилид (2,4-ацетоксилидид) ( $M_M = 162,9$ ) представляет собой кристаллическое вещество белого цвета с характерным запахом. Кристаллизуется из этанола, растворимость в воде 1,2 г / 100 г. Имеет следующие характеристики: температура плавления  $129-130$  °С, плотность  $1,043 \cdot 10^{-3}$  кг/м<sup>3</sup> [32].

Стандартная энтальпия сгорания ( $D_c H^0$ ) и стандартная энтальпия образования ( $D_f H^0$ ) 2,4-диметилацетанилида, определенные сжиганием в статической калориметрической бомбе при 298 К [42], соответственно равны (кДж/моль):  $-5501,93 \pm 0,83$  и  $-291,20 \pm 0,83$ .

Кристаллы *n*-амиоацетанилида бесцветны, без

запаха, температура плавления – 162 °С, температура кипения – 267 °С. Он хорошо растворяется в этаноле, эфире, плохо – в воде [32].

Термохимические свойства *n*-аминоацетанилида по результатам сжигания в калориметрической бомбе [5] при 298 К равны  $-D_c H^0 = 4341,30 \pm 2,28$  кДж/моль;  $-D_f H^0 = 267,10 \pm 2,28$  кДж/моль.

Бензанилид представляет собой кристаллическое вещество белого цвета с молекулярной массой 197,24, температурой кипения 117–119 °С и температурой плавления 161–163 °С. Он хорошо кристаллизуется из этанола, трудно растворим в воде [32]. Результаты исследования спектров поглощения и флюоресценции [43] бензанилидов и *N*-метилбензанилидов показали, что это соединения с внутренним переносом заряда. Сведения о термодинамических свойствах бензанилида в литературе практически отсутствуют.

Нами [44] экспериментально определены стандартные энтальпии сгорания и образования бензанилида при 298 К:  $-D_c H^0 = 6576,05 \pm 4,68$  кДж/моль и  $-D_f H^0 = 111,80 \pm 4,68$  кДж/моль.

Салициланилид (ММ = 213). Температура его плавления 136–138 °С. Хорошо растворим в этиловом спирте и мало растворим в воде [32]. По данным автора [5], экспериментально полученные методом калориметрии сгорания значения стандартной энтальпии сгорания и стандартной энтальпии образования салициланилида при 298 К равны соответственно  $-6379,64 \pm 3,01$  и  $-308,21 \pm 3,01$  кДж/моль.

Как видно из изложенного, сведения о физико-химических свойствах рассматриваемых анилидов в литературе крайне скудны. Поэтому остается весьма актуальным всестороннее исследование этих соединений ввиду уникальности их свойств.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Марч Дж. Органическая химия. М.: Мир, 1987. Т. 1. 381 с.
2. Петров А.А., Бальян Х.В., Троценко А.Т. Органическая химия. М.: Высшая школа, 1981. 592 с.
3. Davies M., Jones A.Y., Thomas G.H. // Trans. Far. Soc. 1959. V. 55, N 7. P. 1100-1108.
4. Roww A., Somsen G. // J. Chem. Soc. Far. Trans. 1982. P. 1. V. 78, N 11. P. 3397-3408.
5. Рыскалиева А.К. Дис. ... канд. хим. наук. Алматы, 1998.
6. Патент 4950783 США МКИ C07c 237/30; A 61 K 31/615/, 1991.
7. Takeuchi H., Suto N., Tsuji T. // J. Mol. Struct. 1999. 485-486. С. 175-181.
8. Mowren I.K. // Symn. Org. Chem...
9. Kashino S., Tateno S., Tanabe // Acta crystallogr. 1991. V. 47, N 10. С. 2236-2239.
10. Yamamoto K. // Anal. Sci. 1998. V. 14, N 3. С. 599-602.
11. Stimson E.R., Schrier E.E. // J. Chem. Eng. Data. 1974. V. 19, N 4. P. 354-358.
12. Woldan M., Taniewska-Osinska S. // Acta UL. Folia chem. 1982. N 1. P. 3-18.
13. Taniewska-Osinska S., Kaminska-Bartel L., Pickarski H., Krygowski T.M. // Can. J. Chem. 1981. V. 59, N 5. P. 817-820.
14. Cole L.E., Gilbert E.S. // J. Amer. Chem. Soc. 1951. V. 73, N 11. P. 5423-5427.
15. Gomez L. F.T., Sabbah // Thermochim. Acta. 1982. V. 57, N 1. P. 67-81.
16. Абрамова Г.В. Дис. ... канд. хим. наук. Алма-Ата, 1985.
17. Нурахметов Н.Н., Рыскалиева А.К., Абрамова Г.В., Еркасов Р.Ш. Термохимия диметилбензамида и метилацетилкарбамида // Тез. докл. VI Всесоюзной конференции по термодинамике органических соединений. Минск, 1990. С. 29.
18. Рыскалиева А.К., Абрамова Г.В., Нурахметов Н.Н., Еркасов Р.Ш. Термохимия ацетилметилкарбамида и *N,N*-диметилбензамида // Ж. физ. химии. 1991. Т. 65, вып. 4. С. 1068-1070.
19. Керу Ф., Сандберг Р. Углубленный курс органической химии. М.: Химия, 1981. Т. 2. 455 с.
20. Свойства органических соединений / Ред. А. А. Потехин. Л.: Химия, 1984. 518 с.
21. Bury R., Mayaffre A. // J. Chem. Phys. 1977. V. 74. P. 745-747.
22. Рыскалиева А.К., Абрамова Г.В., Еркасов Р.Ш., Нурахметов Н.Н. Энтальпии сгорания и образования производных салициловой кислоты // Ж. физ. химии. 1992. Т. 66, № 3. С. 797-799.
23. Wight W.B., King J.S.P. // Acta crystallogr. 1954. V. 7, N 3. P. 283-288.
24. Рыскалиева А.К., Мулькина Р.И., Еркасов Р.Ш., Нурахметов Н.Н., Абрамова Г.В. Термохимические исследования нитрата никотинамида // Тез. докл. 4-го Всесоюзного совещания республик Средней Азии и Казахстана по химическим реактивам. Ашхабад, 1991. Т. 2. С. 16.
25. Рыскалиева А.К., Еркасов Р. Ш., Абрамова Г.В., Нурахметов Н.Н. Энтальпии сгорания никотинамида и его нитрата // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1993. Т. 36. С. 112-114.
26. Терней А. Современная органическая химия. М.: Мир, 1981. Т. 1. 315 с.
27. Рыскалиева А.К., Еркасов Р. Ш., Абрамова Г.В., Нурахметов Н.Н. Термохимия амидов // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1999. Т. 42. С. 112-114.
28. Рыскалиева А.К., Мулькина Р.И., Еркасов Р.Ш., Нурахметов Н.Н., Абрамова Г.В. Термохимические исследования амидов и анилидов // Тез. докл. 4-го Всесоюзного совещания республик Средней Азии и Казахстана по химическим реактивам. Ашхабад, 1991. Т. 2. С. 16.
29. Fedorov A.V., Cable J.R. // J. Phys. Chem. A. 2000. V. 104, N 21. С. 4943-4952.
30. Spencer J.N., Berger S.K., Powell S.R. // J. Phys. Chem. 1981. V. 85, N 9. P. 1236-1241.
31. Davies M., Jones A.Y., Thomas G.H. // Trans. Far. Soc. 1959. V. 55, N 7. P. 1100-1105.
32. Батов Д.В., Зайчиков А.М. // Ж. общ. Химии. 2003. Т. 73, вып. 4. С. 545-552.

34. Зайчиков А.М., Манин Н.Г. // Изв. РАН. Сер. хим. 2001. №5. С. 747-751.
36. Cox J.D. Experimental chemical thermodynamic. Oxford., 1979. V. 5. P. 57-58.
37. Рыскалиева А.К., Абрамова Г.В., Еркасов Р.Ш., Нурахметов Н.Н. Энтальпии сгорания и образования производных салициловой кислоты // Ж. физ. химии. 1992. Т. 66, № 3. С. 797-799.
38. Рыскалиева А.К., Мулькина Р.И., Еркасов Р.Ш., Нурахметов Н.Н., Абрамова Г.В. Термохимические исследования нитрата никотинамида // Тез. докл. 4-го Всесоюзного совещания республик Средней Азии и Казахстана по химическим реактивам. Ашхабад, 1991. Т. 2. С. 16.
39. Зайчиков А.М. // Ж. общ. химии. 2002. Т. 72, вып. 10. С. 1603.
40. Spencer J.N., Berger S.K., Powell S.R. // J. Phys. Chem. 1981. V. 85, N 9. P. 1236-1241.
41. Wood R., Hiltzik L.H. // J. Solut. Chem. 1980. V. 9, N 1. P. 45-57.
42. Рыскалиева А.К., Еркасов Р.Ш., Абрамова Г.В., Нурахметов Н.Н. Термохимия *o*-метилацетанилида и 2,4-диметил-ацетанилида // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1991. Т. 34, вып. 9. С. 25-27.
43. Рыскалиева А.К., Абрамова Г.В. // Ж. общ. химии. 2000. Т. 46. С. 751-754.
44. Рыскалиева А.К., Абрамова Г.В. // Вестн. КазНУ. Сер. хим. 2003. Вып. 41. С. 123-125.

#### Резюме

Кейбір тұйықталған амидтер (бензамид, *N,N*-қосметилбензамид, салициламид, никотинамид) мен анилидтердің физика-химиялық қасиеттері бойынша автор эксперимент жүзінде алған нәтижелерге және әдеби мәліметтерге шолу жүргізген.

#### Summary

Review of physical and chemical properties of some cyclic amides and anilides obtained by author and literature data

Казахский национальный  
университет им. аль-Фараби,  
г. Алматы

Поступила 21.12.05г.