

УДК 66.095.26+678.675

**КИНЕТИКА И ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
НЕКОТОРЫХ С-АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ ЛАКТАМОВ**

*О. Б. Саламатина, А. Е. Бонецкая, С. М. Скуратов,
Б. П. Фабричный, И. Ф. Шалавина, Я. Л. Гольдфарб*

В литературе неоднократно отмечалось уменьшение способности к гидролитической полимеризации С-алкилзамещенных ϵ -капролактама (КЛ) по сравнению с незамещенным КЛ [1—11]. Так, в то время как для КЛ при 230—250° равновесие достигается при 94—96% превращения мономера в полимер, для 7-CH₃-КЛ при 250° равновесие достигается при 84—87%, а для 4-, 5- и 6-монометилпроизводных — лишь при 72% превращения мономера в полимер; 5-C₂H₅-КЛ в тех же условиях полимеризуется только на 33%, а 5-пропил-КЛ практически не полимеризуется [7]. Лактамы, имеющие в цикле два заместителя, также практически не полимеризуются в этих условиях. Таким образом, согласно имеющимся литературным данным, способность к полимеризации С-алкилзамещенных КЛ различна в зависимости от положения заместителя в цикле, длины цепи заместителя и числа заместителей.

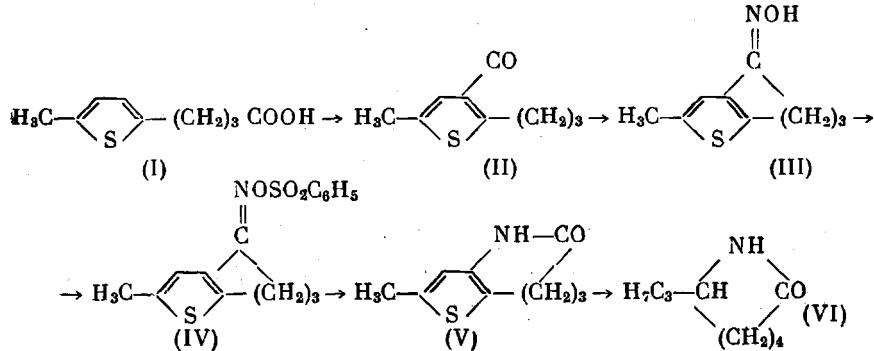
Введение заместителя в восьмичленный ζ -энантолактам (ЭЛ) практически не оказывает влияния на равновесие. Согласно данным [12], 8-C₂H₅- и 8-C₃H₇-ЭЛ полимеризуются практически нацело, так же как и незамещенный ЭЛ.

О том, как влияет введение в цикл заместителя на кинетику реакции полимеризации лактамов подробных экспериментальных данных не имеется.

В настоящей работе сообщается экспериментальный материал, полученный при исследовании кинетики реакции полимеризации 5-CH₃-КЛ, 7-CH₃-КЛ, 7-C₂H₅-КЛ, 7-C₃H₇-КЛ, 8-C₂H₅-ЭЛ, 8-C₃H₇-ЭЛ при 240°.

Исходные вещества. О синтезе и очистке 7-C₂H₅-КЛ, 8-C₂H₅-ЭЛ и 8-C₃H₇-ЭЛ см. [12, 15]. 5-CH₃-КЛ и 7-CH₃-КЛ были получены из ВНИИВа.

Синтез 7-C₃H₇-КЛ. Этот лактам получен по следующей схеме:



Кислота I синтезирована конденсацией 2-метилтиофена с $C_2H_5OOC(CH_2)_2COCl$ в присутствии $SnCl_4$ и восстановлением с одновременным омылением образующегося метилового эфира β -(5-метилтиенил-2)-пропионовой кислоты гидразингидратом по методу Кижнера (см. например, [16]). Циклизацией кислоты I в присутствии уксусного ангидрида и каталитических количеств H_3PO_4 методом, предложенным для замыкания

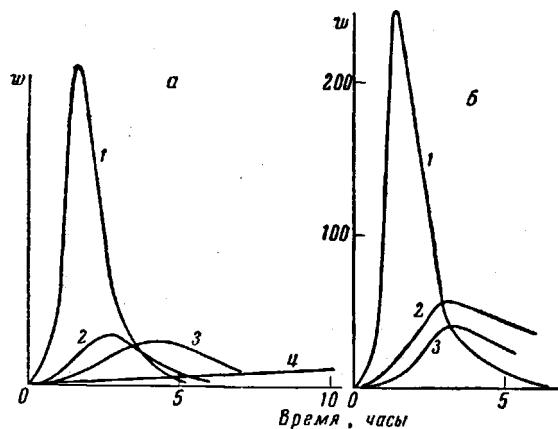


Рис. 1. Полимеризация С-алкилзамещенных капро- и энантолактама в присутствии воды, 240°:

а: 1 — ε-капролактам + 13 мол. % воды; 2 — 5- C_6H_5 -КЛ + 13,6 мол. % воды; 3 — 7- C_6H_5 -КЛ + 13 мол. % воды; 4 — 7- C_6H_5 -КЛ + 13 мол. % воды;

б: 1 — ЭЛ + 12,4 мол. % воды; 2 — 8- C_6H_5 -ЭЛ + 13,0 мол. % воды; 3 — 8- C_6H_5 -ЭЛ + 13,5 мол. % воды

γ -(тиенил-2)-масляной кислоты [17], получая 5'-метил-2',3'-тиофено-1,2-циклогекса-ион-3 (II), который обычным способом превращен в оксим (III). Действием $C_6H_5SO_2Cl$ на раствор III в пиридине получен бензольсульфонат оксима (IV) [выход 96%, т. пл. 132—133°], перегруппировка которого длительным кипячением с раствором CH_3COOK привела к лактаму γ -(3-амино-5-метилтиенил-2)-масляной кислоты (V) [выход 55%, т. пл. 137—138°]. Восстановительной десульфуризацией лактама V никелем Ренея по известному способу [15] с 95%-ным выходом получен 7- C_6H_5 -КЛ (VI), который был очищен кристаллизацией из гептана и воды и имел т. пл. 101—102°. По литературным данным [18] т. пл. 100,5—101,5°.

Изучение кинетики проводили в присутствии воды и различных количеств фосфорной кислоты*. В работе использован метод двойного калориметра [13, 14]; скорость реакции измеряли по количеству тепла, выделяющегося во времени. Графическое интегрирование кривых скорость — время дало возможность оценить тепловой эффект реакции полимеризации. Для всех изученных объектов определяли равновесную степень превращения (в %) мономера в полимер.

Полученные экспериментальные данные (параллельные опыты усреднены) и результаты их обработки приведены в таблицах. В качестве примера на рис. 1, 2, 3 приведены кинетические кривые в координатах скорость реакции в условных единицах — время ($w - t$). Для сравнения в таблицах и на рис. 1 приведены данные для реакции полимеризации незамещенных КЛ и ЭЛ в тех же условиях. Данные, приведенные в таблицах и на рисунках, позволяют сделать следующие заключения.

Полимеризация С-алкилзамещенных лактамов в присутствии воды. Из данных табл. 1 и рис. 1, а и б видно, что: а) реакция полимеризации С-замещенных ε-капр- и ζ-энантолактамов, как и незамещенных лактамов, имеет автокатализический характер; б) введение заместителя в молекулу лактама резко понижает скорость реакции; в) степень превращения моно-

* При изучении кинетики реакции полимеризации 5- C_6H_5 -КЛ и 8- C_6H_5 -ЭЛ принимали участие студенты Г. В. Бабкин и Н. С. Прусакова. Для 7- C_6H_5 -КЛ ввиду малого количества объекта кинетику реакции изучали только в присутствии воды в одной концентрации фосфорной кислоты.

мера в полимер в максимуме скорости как для замещенных КЛ, так и для замещенных ЭЛ также сильно уменьшается; г) время достижения максимальной скорости реакции для этих мономеров увеличивается.

Полимеризация С-замещенных ε -капроп- и ζ -энантолактама в присутствии воды и фосфорной кислоты. На рис. 2 даны в качестве примера

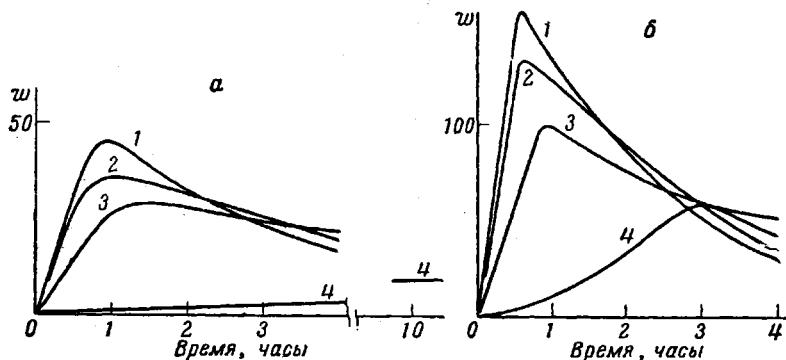


Рис. 2. Полимеризация 7- C_2H_5 -капроп- и 8- C_2H_5 -энантолактама в присутствии 13 мол.-% воды и различных количеств H_3PO_4 , 240°:

а: 7- C_2H_5 -КЛ + 13 мол.-% воды и: 1 — 2,9 мол.-% H_3PO_4 ; 2 — 2,18 мол.-% H_3PO_4 ; 3 — 1,45 мол.-% H_3PO_4 ; 4 — без кислоты;
б: 8- C_2H_5 -ЭЛ + 13 мол.-% воды и: 1 — 2,4 мол.-% H_3PO_4 ; 2 — 1,64 мол.-% H_3PO_4 ; 3 — 0,83 мол.-% H_3PO_4 ; 4 — без кислоты

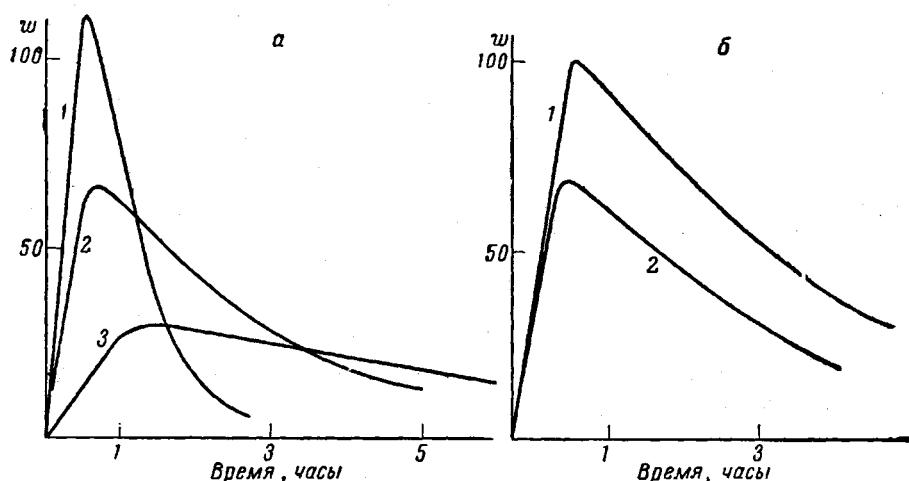


Рис. 3. Полимеризация С-алкилзамещенных капроп- и энантолактама в присутствии воды и фосфорной кислоты, 240°:

а: 1 — 5- CH_3 -КЛ + 14 мол.-% воды + 1,3 мол.-% H_3PO_4 ; 2 — 7- CH_3 -КЛ + 13 мол.-% воды + 1,4 мол.-% H_3PO_4 ; 3 — 7- C_2H_5 -КЛ + 13 мол.-% воды + 1,4 мол.-% H_3PO_4
б: 1 — 8- C_2H_5 -ЭЛ + 12,3 мол.-% воды + 0,8 мол.-% H_3PO_4 ; 2 — 8- C_2H_5 -ЭЛ + 13 мол.-% воды + 0,9 мол.-% H_3PO_4

кинетические кривые реакции полимеризации 7- C_2H_5 -КЛ и 8- C_2H_5 -ЭЛ при добавлении 13 мол.-% воды и различных количеств фосфорной кислоты. Для сравнения на обоих рисунках приведены кинетические кривые реакции полимеризации 7- C_2H_5 -КЛ и 8- C_2H_5 -ЭЛ при добавлении только 13 мол.-% воды (т. е. без H_3PO_4). Из полученных данных (см. табл. 1 и рис. 2) можно заключить, что для всех замещенных лактамов: а) максимальная скорость реакции в присутствии фосфорной кислоты значительно возрастает и тем сильнее, чем больше концентрация кислоты; б) степень превращения в максимуме скорости уменьшается и не зависит от кон-

центрации кислоты; в) время достижения максимальной скорости резко уменьшается.

Из рис. 3 видно, что: а) величина максимальной скорости зависит от положения заместителя в цикле (кривые 1 и 2 на рис. 3, а); б) величина максимальной скорости уменьшается с увеличением длины заместителя (кривые 2 и 3 рис. 3, а и кривые 1 и 2 рис. 3, б).

Таблица 1

Кинетика реакции полимеризации некоторых С-алкилзамещенных лактамов

Мономер	Количество воды, мол. %	Количество H_3PO_4 , мол. %	Период индукции t , мин.	Максимальная скорость v , условные единицы	Время достижения максимальной скорости $t_{\text{макс.}}$, мин.	Степень превращения в максимуме скорости $x_{\text{макс.}}$, %	Тепловой эффект реакции $-\Delta H$, ккал/моль
α -Капролактам 5-CH ₃ -Капролактам	12,6	—	30	210	40	42	3,3
	13,6	—	—	32	160	26	
	14,1	0,32	38	54	63	14	2,2
	14,1	0,65	27	80	45	14	2,6
	14,1	1,30	27	113	31	16	2,6
7-CH ₃ -Капролактам	13,0	—	—	28	250	—	$-\Delta H_{cp} - 2,5 \pm 0,2$
	12,8	1,37	14	65	45	15	4,18
	13,1	—	—	12	~600	*	
7-C ₂ H ₅ -Капролактам	12,8	1,45	36	28	90	10	4,4
	13,1	2,18	22	35	65	10	4,5
	13,5	3,0	20	45	50	10	4,5
	13,3	3,0	18	27	~50	—	$-\Delta H_{cp} - 4,5 \pm 0,05$
	12,4	—	—	250	80	—	
8-C ₂ H ₅ -Энантолактам	12,6	—	100	58	170	16,5	
	12,3	0,84	35	100	45	9,0	6,9
	12,4	1,63	20	140	40	12,5	6,9
	12,5	2,42	20	150	35	12,0	6,5
	13,5	—	—	40	180	20	$-\Delta H_{cp} - 6,8 \pm 0,2$
8-C ₃ H ₇ -Энантолактам	13,7	0,90	17	68	45	14	4,7
	13,8	1,61	14	85	45	15	5,1
	14,0	3,15	12	110	33	15	5,0
	13,3	—	—	—	—	—	$-\Delta H_{cp} = 4,9 \pm 0,2$

* В случае 7-CH₃-КЛ степень превращения не определяли за неимением объекта. Для 7-C₂H₅-КЛ степень превращения в максимуме скорости не приведена из-за невозможности точного определения времени максимума.

Определение степени превращения мономера в полимер по достижении равновесия. Образцы мономеров с добавками воды и фосфорной кислоты длительное время (более 50 час.) выдерживали при 240° и затем экстрагировали бензолом. Данные о равновесной степени превращения мономера в полимер приведены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, введение заместителя в молекулу КЛ понижает степень превращения лактама, однако длина цепи заместителя оказывает лишь очень слабое влияние. Положение заместителя относительно гетеросвязи (5- и 7-CH₃-КЛ) оказывает заметное влияние. Для ЭЛ введение заместителя лишь очень незначительно понижает степень превращения лактама.

Тепловой эффект реакции полимеризации лактамов. В табл. 3 приведены результаты определения тепловых эффектов процесса полимеризации лактамов (все данные вычислены на 100%-ное превращение).

Так как данные получены графическим интегрированием кинетических кривых, они могут содержать погрешности до 0,2–0,3 ккал/моль. Как видно из табл. 3, введение метильного заместителя в КЛ (для ЭЛ этих

данных нет) понижает, этильного — повышает, а пропильного — не изменяет тепловой эффект реакции полимеризации. Объяснение полученных результатов требует дополнительного исследования.

Таблица 2

Степень превращения мономера в полимер по достижении равновесия
(Температура 240°)

Мономер	Степень превращения, %	Мономер	Степень превращения, %
ε-Капролактам	94	ζ-Энанто-лактам	~100 (231°)
5-CH ₃ -КЛ	67		
7-CH ₃ -КЛ	82		
7-C ₂ H ₅ -КЛ	76	8-C ₂ H ₅ -ЭЛ	97
7-C ₃ H ₇ -КЛ	75	8-C ₃ H ₇ -ЭЛ	97

Таблица 3

Тепловые эффекты реакции полимеризации лактамов
(Температура 240°)

Вещество	ΔH, ккал/моль	Вещество	ΔH, ккал/моль
ε-Капролактам	3,3	ζ-Энанто-лактам	5,3
5-CH ₃ -КЛ	2,5	8-C ₂ H ₅ -ЭЛ	6,8
7-C ₂ H ₅ -КЛ	4,5	8-C ₃ H ₇ -ЭЛ	4,9
7-C ₃ H ₇ -КЛ	3,4		

Выводы

- Изучена кинетика реакции полимеризации в присутствии воды и воды и фосфорной кислоты при 240° следующих С-алкилзамещенных лактамов: для КЛ — 5-CH₃-, 7-CH₃-, 7-C₂H₅-, 7-C₃H₇—; для ЭЛ — 8-C₂H₅- и 8-C₃H₇.
- Показано, что скорость полимеризации зависит как от положения заместителя в цикле, так и от величины заместителя.
- Для изученных объектов определена равновесная концентрация полимера.
- Найдены тепловые эффекты реакции полимеризации изученных С-алкилзамещенных лактамов.
- Вновь синтезирован 7-C₃H₇-КЛ.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Институт органической химии
им. Зелинского АН ССР

Поступила в редакцию
30 V 1964

ЛИТЕРАТУРА

- З. А. Роговина, А. А. Стрепихеев, А. О. Прокофьев, Ж. общ. химии, 17, 1231, 1947.
- A. Schäffler, W. Ziegenbein, Chem. Ber., 88, 1374, 1955.
- H. Jumoto, K. Ida, N. Ogata, Bull. Chem. Soc. Japan, 31, 249, 1958.
- H. K. Hall, J. Amer. Chem. Soc., 80, 6404, 1958.
- H. Jumoto, J. Chem. Phys., 29, 1234, 1958.
- J. Prochaska, Chem. Listy, 37, 202, 1943.
- W. Ziegenbein, A. Schäffler, R. Kaufold, Chem. Ber., 88, 1906, 1955.
- Я. Л. Гольдфарб, М. И. Беленький, Успехи химии, 29, 470, 1960.
- N. Ogata, Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 813, 1959.
- N. Ogata, Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 245, 1961.
- N. Ogata, Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 248, 1961.
- А. В. Волохина, Б. П. Фабричный, И. Ф. Шалавина, Я. Л. Гольдфарб, Высокомолек. соед., 4, 1829, 1962.
- С. М. Скуратов и др., Коллоидн. ж., 14, 185, 1952.
- С. М. Скуратов и др., Ученые записки МГУ, 1953, стр. 164.
- Я. Л. Гольдфарб, Б. П. Фабричный, И. Ф. Шалавина, Ж. общ. химии, 31, 2057, 1961.

16. Б. П. Фабричный, И. Ф. Шалавина, Я. Л. Гольдфарб, Ж. общ. химии, 31, 1244, 1961.
 17. S. N. Shimura, M. Nakamura, M. Suzuki, E. Imoto, Nippon Kadaku Zarshi, 83, 343, 1962.
 18. A. D. McLaren, G. Pitzl, J. Amer. Chem. Soc., 67, 1625, 1945.
-

KINETICS AND THERMAL EFFECT OF THE POLYMERIZATION OF SOME C-ALKYL-SUBSTITUTED LACTAMS

*O. B. Salamatina, A. K. Bonetskaya, S. M. Skuratov, B. P. Fabrichnyi,
I. F. Shalavina, Ya. L. Goldfarb*

Summary

The kinetics of the hydrolytic polymerization of some C-alkylsubstituted lactams (5-CH_3 -, 7-CH_3 -, $7\text{-C}_3\text{H}_7$ -caprolactam (CL) and $8\text{-C}_2\text{H}_5$ - and $8\text{-C}_3\text{H}_7$ -enantholactam), in the presence of water alone and with different amounts of phosphoric acid at 240° have been investigated. It has been shown that the polymerization rate depends on both the position and length of the ring substituent. The equilibrium concentrations of the polymers and the heat effects of the reaction have been determined.
