

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64:678.675

**О ТЕПЛОВОМ ЭФФЕКТЕ РЕАКЦИИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ
ω-АМИНОКИСЛОТ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ**

A. K. Бонецкая, С. М. Скуратов, Б. А. Баграмян

Данная работа — часть нашего исследования кинетики и механизма твердофазной поликонденсации ω -аминокислот вблизи температуры их плавления. В ней сообщаются данные о тепловом эффекте этих реакций. Кинетику реакции поликонденсации ω -аминокислот изучали калориметрическим методом (с использованием двойного калориметра с компенсационным методом измерения [1—3]). Объектами исследования служили ω -аминоэнантовая, ω -аминопелargonовая и ω -аминоундекановая кислоты. Образцы перекристаллизовывали из смеси воды и спирта и высушивали в вакуум-экскаторе до постоянного веса. Температура плавления соответствовала литературным данным и составляла для кислот: ω -аминоэнантовой 193—194°, ω -аминопелargonовой 191—192° и ω -аминоундекановой 182—183°. Интервал температуры, в котором возможно измерение кинетики процессов, оказался очень узким (2—3° для каждой аминокислоты): для ω -аминоэнантовой 184,2—181,2°, ω -аминопелargonовой 185—183,5° и ω -аминоундекановой 175,2—173,2°. Ниже этих температур скорость реакции поликонденсации была чрезвычайно мала, а выше их возникала опасность частичного плавления кислот. Образующаяся в процессе поликонденсации вода удалялась в виде пара путем непрерывного откачивания находящейся в калориметре реакционной ампулы. Интегрирование кинетических кривых, изображенных в координатах: количество поглощаемого тепла (скорость) — время, давало возможность оценить (с точностью до 3—4%) интегральный тепловой эффект реакции. Реакции поликонденсации во многих случаях не доводились нами до завершения и это служило некоторым осложнением при вычислении их теплового эффекта (ΔH). Однако предварительными опытами было показано строгое соответствие между количеством поглощенного тепла и количеством образующегося полимера*; это давало возможность, определив экспериментально количество образовавшегося полимера и количество поглощенного тепла, путем расчета получить величину теплового эффекта, соответствующую 100% завершения реакции.

Полученные экспериментальные данные приведены в таблице, из которой видно, что реакция поликонденсации в твердой фазе изученных ω -аминокислот является эндотермической со значительным тепловым эффектом. Наблюдаемую для ω -аминоэнантовой и ω -аминопелargonовой кислот резкую зависимость теплового эффекта от температуры мы пока не можем интерпретировать. Для ω -аминоундекановой кислоты такой зависимости не обнаружено.

* Количество полимера определяли экстрагированием водой продукта реакции по окончании каждого опыта. Водой экстрагируются также и олигомеры. Однако было установлено, что при больших глубинах превращения количество их очень мало.

Довольно высокое значение теплового эффекта реакции поликонденсации ω -аминокислот не является неожиданным. В работе [4] нами было показано, что реакция поликонденсации ω -аминокислот (или солей типа адипатгексаметилендиамина) в стандартных условиях (вода образуется в

**Тепловой эффект реакции поликонденсации
 ω -аминокислот при разных температурах**

$T, ^\circ C$	Время наблюдения реакции, мин.	Выход полимера за это время, %	ΔH^* реакции в расчете на полное ее завершение, ккал/моль
ω -Аминоэнантовая кислота			
181,2	340	94	13,3
182,2	210	90	14,3
183,3	155	94	15,6
184,2	123	93	16,5
ω -Аминопеларгоновая кислота			
183,5	242	97	16,7
184,2	127	84	17,9
185,0	147	93	20,0
ω -Аминоундекановая кислота			
173,2	100	43	14,5
174,2	101	52	14,7
175,2	115	82	14,4

* ΔH — усредненное значение нескольких параллельных опытов.

жидком состоянии) слабо эндотермическая (~ 2 ккал/моль). Естественно ожидать, что при высоких температурах, когда вода удаляется из реакционной ампулы в виде пара, эндотермичность реакции должна значительно возрасти (ΔH° испарения воды около 10 ккал/моль).

Выводы

1. Измерены тепловые эффекты реакций поликонденсации ω -аминоэнантовой, ω -аминопеларгоновой и ω -аминоундекановой кислот в твердой фазе при разных температурах. Показано, что реакция является эндотермической (13—20 ккал/моль).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
14 V 1966

ЛИТЕРАТУРА

- С. М. Скуратов, А. А. Стрепихеев, Е. Н. Канарская, Коллоидн. ж., 14, 185, 1952.
- С. М. Скуратов, А. А. Стрепихеев, В. В. Воеводский, Е. Н. Канарская, Р. С. Муромова, Уч. зап. МГУ, 1964, 1953.
- Г. М. Чиль-Геворгян, А. К. Бонецкая, С. М. Скуратов, Ж. физ. химии, 39, 1794, 1965.
- С. М. Скуратов, А. К. Бонецкая, Высокомолек. соед., 8, 1591, 1966.