

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XI

1969

№ 3

УДК 66.095.26:678.675

ВЕЛИЧИНЫ ΔG В РЕАКЦИЯХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЛАКТАМОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ЧИСЛА ЧЛЕНОВ В ЦИКЛЕ

A. K. Бонецкая, С. М. Скуратов

Известно много примеров резкого изменения реакционной способности гетероциклических соединений при изменении числа метиленовых групп в цикле. Так, например, давно известно, что в то время как семичленный и восьмичленный лактамы полимеризуются в интервале температур 200—240° при добавлении небольших количеств воды, пяти- и шестичленные лактамы в этих условиях совершенно не полимеризуются.

До настоящего времени нельзя считать решенным вопрос о том, в какой мере это различие является следствием термодинамических причин и в какой мере оно обусловлено кинетическими условиями, создающимися при протекании этих реакций. Настоящая статья посвящена лишь термодинамическому аспекту данного вопроса.

Первая по времени попытка термодинамического рассмотрения обратимой реакции цикл \rightleftharpoons полимер была сделана Стрепихеевым в 1950 г. в работе [1], которая, к сожалению, не была широко опубликована. Автор наметил правильный и строгий путь термодинамического рассмотрения вопроса о полимеризации циклических соединений. Используя имевшийся в то время очень неполный и часто противоречивый экспериментальный материал, Стрепихеев количественно рассмотрел на некоторых примерах сравнимую термодинамическую устойчивость циклов и соответствующих им линейных полимеров и сделал выводы о причинах полимеризуемости одних и неполимеризуемости других циклов.

Аналогичное рассмотрение того же вопроса было независимо проведено в 1955 г. Дайntonом с соавторами [2] при оценке значений ΔG реакции полимеризации цикланов с числом членов в цикле от 3 до 8 и метил- и 1,1-диметилзамещенных цикланов с числом членов в цикле от 3 до 6.

Расчет относился к протекающей при 25° гипотетической реакции превращения моля мономера (в жидким состоянии) в соответствующее звено линейного полимера (также в жидким состоянии).

В расчете величины ΔG реакции полимеризации использовали имеющиеся в литературе или оцененные авторами величины ΔH образования и значения абсолютных энтропий для соответствующих мономеров и полимеров.

Значения ΔH реакций полимеризации находили как разность теплот образования звена полимера (эту величину рассчитывали по вкладам в теплоту образования соответствующих групп) и экспериментально определенных теплот образования цикланов.

Значения ΔS реакции полимеризации находили как разность абсолютных энтропий для полимеров (на звено) и соответствующих цикланов. Для цикланов до циклогексана авторы использовали экспериментально определенные величины абсолютных энтропий [3], а для циклогептана и циклооктана, за отсутвием опытных данных, оценивали их экстраполяцией *.

На основании полученных данных для ΔG реакции полимеризации авторы работы [2] пришли к заключению, что в ряду незамещенных цикланов от циклопропана до циклооктана все соединения, кроме циклогексана, являются термодинамически нестабильными по отношению к соответствующему полимеру (значения ΔG реакции полимеризации являются отрицательными). Для моно- и 1,1-диметилзамещенных цикланов величины ΔG имеют положительные значения для 5- и 6-членных цикланов и отрицательные для 3- и 4-членных цикланов.

* Экспериментально определенные в 1956 г. [4] значения абсолютных энтропий для циклогептана и циклооктана значительно отличаются от найденных в работе [2] экстраполяцией. Это различие обуславливает изменение вычисленных значений ΔG реакции полимеризации циклогептана на ~ 1 ккал/моль и циклооктана на ~ 3 ккал/моль. Однако для качественных выводов, которые сделаны Дайntonом с соавторами [2], даже это большое различие не является существенным.

Смольлом [5] была предпринята попытка распространить расчеты, сделанные в работе [2] для цикланов, на некоторые ряды насыщенных гетероциклических соединений, в первую очередь таких, где гетероатом по величине и углам связи не слишком отличается от атома углерода (например, циклические эфиры или имины). Автором было показано, что разница в величинах ΔS реакции полимеризации цикланов и соответствующих им (по числу членов в цикле) циклических эфиров или иминов невелика. В величине ΔH реакции полимеризации наблюдается большее различие. Однако, по мнению автора, общий характер зависимости ΔG реакции полимеризации от числа членов в цикле остается и для этих гетероциклических соединений аналогичным той зависимости, которая установлена авторами работы [2] для цикланов.

В работе [6] вычислены значения ΔG реакции полимеризации лактамов с числом членов в цикле от 5 до 8 при стандартных условиях. Значения ΔH реакции полимеризации рассчитывались авторами как разность между опытными данными по теплотам сгорания циклических лактамов [7, 8] и соответствующими полимерами (на звено) [6]. Ввиду невозможности получения экспериментальных данных о теплотах сгорания полипирролидона и полипиперидона, значения теплот сгорания их определялись авторами экстраполяцией данных для поликарбилаамида и полизантоамида.

Значения ΔS реакции полимеризации находили как разность экспериментально измеренных в работе [6] абсолютных энтропий полимеров (на звено) и соответствующих лактамов. Для полипирролидона и полипиперидона значения абсолютных энтропий вычисляли также экстраполяцией соответствующих данных для поликарбамида и полизантоамида.

Авторами показано, что значения ΔG реакций полимеризации при стандартных условиях очень невелики: они отрицательны для ε -карболактама и ζ -энантолактама и положительны для α -пирролидона и α -пиперидона.

Других работ, где бы различная способность к полимеризации гетероциклических соединений данного ряда рассматривалась с термодинамической точки зрения, в литературе нет. В частности, для лактамов с числом членов в цикле более восьми отсутствуют не только значения ΔG реакции полимеризации этих соединений, но и величины ΔH определены лишь для 9- и 13-членных лактамов [9, 10].

В настоящей работе суммированы данные о величинах ΔH , ΔS и ΔG реакции полимеризации лактамов с числом членов в цикле от 5 до 13.

Величины ΔH реакции полимеризации лактамов. Тепловой эффект процесса полимеризации можно найти различными путями.

В некоторых случаях его удается измерить прямым калориметрированием полимеризационного процесса [11—14]. При этом обычно нетрудно оценить точность полученных результатов и четко указать термодинамические условия, к которым относится измеренная величина ΔH . К сожалению, реакции полимеризации, как правило, протекают в условиях, затрудняющих калориметрические измерения, и точность полученных результатов обычно бывает невелика.

Вторым, также экспериментальным, но косвенным путем измерения ΔH реакции полимеризации является вычисление его из сравнения теплот сгорания мономера и полимера (последняя величина рассчитывается на звено). Точность измерения в этих случаях бывает также невелика, во-первых, потому, что малая величина ΔH реакции полимеризации вычисляется как разность двух экспериментально определяемых больших величин и, во-вторых, потому, что трудно термодинамически строго характеризовать сжигаемый образец полимера.

Наконец, третьим путем определения ΔH реакции полимеризации является следующий: поскольку реакция превращения цикла в линейный полимер не сопровождается образованием новых типов связей или изменением их общего числа, можно считать, что в основном реакция полимеризации лактамов будет определяться «энタルпией циклизации»* соответствующего лактама.

Таким образом, тепловой эффект реакции полимеризации можно вычислить как разность между экспериментально определенной теплотой горения лактамов и величинами теплот сгорания, рассчитанными аддитивно по инкрементам соответствующих групп. Этот путь расчета также

* Под «энталпией циклизации» понимается разность энталпий циклического соединения и соединения с открытой цепью, имеющего то же число связей данного типа.

не может привести к точным результатам, во-первых, потому, что сам подход к оценке ΔH реакции полимеризации в этом случае носит заведомо приближенный характер и, во-вторых, потому, что результаты расчета будут разными в зависимости от того, какие инкременты соответствующих групп используются в вычислениях энталпий циклизации.

В табл. 1 приведены полученные различными путями значения ΔH реакции полимеризации лактамов с числом членов в цикле от 5 до 13.

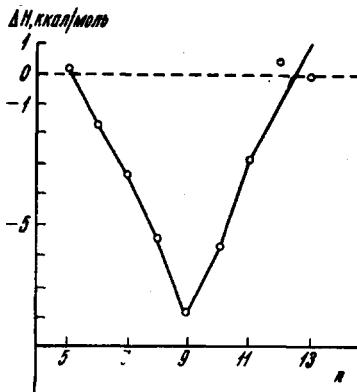


Рис. 1. Термический эффект реакции полимеризации лактамов в зависимости от числа членов в цикле (n)

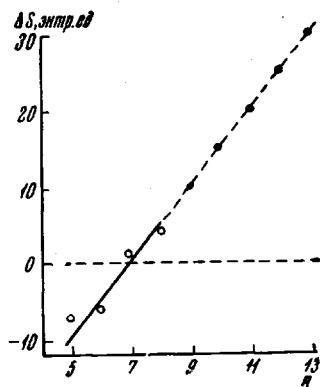


Рис. 2. Значения ΔS реакции полимеризации лактамов в зависимости от числа членов в цикле (n) в стандартных условиях

В графике А приведены величины ΔH реакции полимеризации лактамов, экспериментально измеренные при 230° с помощью двойного калориметра с компенсационным методом измерения*.

В графике Б даны значения ΔH реакции полимеризации лактамов, определенные вторым способом — путем сравнения экспериментально измеренных величин теплот сгорания лактамов и соответствующих полимеров.

Таблица 1

Термический эффект реакции полимеризации лактамов

Лактам	Число членов в цикле	A, ΔH , ккал/моль	Литература	B, ΔH , ккал/моль	Литература	C, ΔH , ккал/моль	Литература	D, ΔH , ккал/моль
α-Пирролидон	5	—	—	1,3	[6,7]	-1,1	[7]	0,1
α-Пиперидон	6	—	—	-1,1	[6,7]	-2,2	[7]	-1,7
ε-Капролактам	7	-3,3	[12]	-3,0	[6,7]	-3,8	[7]	-3,3
ζ-Энантолактам	8	-5,2	[13]	-5,7	[6,7]	-5,3	[7]	-5,4
η-Каприллактам	9	-7,8	[9]	—	—	—	—	—
Пеларгонилактам	10	—	—	—	—	-5,6	—	—
Каприналактам	11	—	—	—	—	-2,8	—	—
Ундеканилактам	12	—	—	—	—	0,5	—	—
Дауринилактам	13	~ 0	[9]	—	—	—	—	—

В графике В приведены значения ΔH реакции полимеризации, рассчитанные по энталпиям циклизации лактамов. Для лактамов с числом чле-

* Величина ΔH для реакции полимеризации 13-членного лактама условно принята нами равной нулю. Практически при изучении реакции полимеризации 13-членного лактама [9] было констатировано, что термический эффект реакции гораздо меньше, чем для остальных изученных лактамов и чувствительность использованного нами калориметра не позволяла точно его определить.

нов в цикле от 5 до 8 энталпия циклизации относится к 75° и жидкому состоянию лактамов. (Величины примененных в расчете инкрементов равны для CH_2 -группы 155,85 ккал/моль и для CONH -группы 79,4 ккал/моль). Для лактамов с числом членов в цикле 10, 11 и 12 энталпия циклизации, за неимением данных о теплосодержании лактамов в интервале температур $20-75^\circ$, относится к твердому состоянию лактамов. (Величины примененных в расчете инкрементов равны для CH_2 -группы 156,3 ккал/моль и для CONH -группы 77,2 ккал/моль.)

Следовало ожидать, что величины ΔH реакции полимеризации, оцененные по трем указанным способам, должны были бы получаться разными в зависимости от того, к какой температуре и к какому фазовому состоянию мономеров и полимеров они относятся. Однако, как видно из данных, приведенных в табл. 1, значения ΔH реакции полимеризации лактамов, полученные различными способами, близки между собой. Поэтому для вычисления значений ΔG реакции полимеризации вполне допустимо принять средние значения этих величин. Эти величины приведены в графе Г.

На рис. 1 приведены значения ΔH реакции полимеризации 5-13-членных лактамов в зависимости от числа членов в цикле. Как видно из рис. 1, величина ΔH реакции полимеризации от 5- до 9-членного лактама возрастает и от 9- до 13-членного лактама уменьшается до нуля.

Оценка величины ΔS реакции полимеризации лактамов (в стандартных условиях). Значения абсолютных энтропий при стандартных условиях для 5-, 6-, 7- и 8-членных лактамов и поликарбамида и полизэнантоамида определены в работе [6] на основании измерения истинных теплоемкостей при низких температурах. Значения абсолютных энтропий для полипирролидона и полипиперидона, как указано выше, вычислены в этой работе экстраполяцией.

На основании этих данных авторами были вычислены значения ΔS гипотетических реакций полимеризации этих лактамов при стандартных условиях. Эти величины приведены в табл. 2.

Таблица 2
Изменение ΔG в реакциях полимеризации лактамов с числом членов в цикле от 5 до 13

Число членов в цикле лактама	ΔH , ккал/моль	ΔS , энтр. ед.	$T\Delta S$, ккал/моль ($T=298,16^\circ\text{K}$)	ΔG , ккал/моль
5	0,1	-7,3	-2,2	2,3
6	-1,7	-6,6	-1,8	0,1
7	-3,3	1,1	0,3	-3,6
8	-5,4	4,0	1,2	-6,6
9	-7,8	10	3,0	-10,8
10	-5,6	15	4,5	-10,1
11	-2,8	20	6,0	-8,8
12	0,5	25	7,5	-7,0
13	0	30	9,0	-9,0

Данных об энтропии для лактамов с числом членов в цикле от 9 до 13 и соответствующих им полимеров в литературе нет. Однако, исходя из того, что полученные в работе [6] величины ΔS реакции полимеризации для 5-8-членных лактамов довольно хорошо укладываются на прямую *, мы сочли возможным оценить величины ΔS реакции полимеризации для лактамов от 9- до 13-членных линейной экстраполяцией значений, полученных в работе [6]. Найденные таким приемом величины ΔS графически представлены на рис. 2 и приведены в табл. 2.

* Интересно отметить, что и в случае циклов с числом членов в цикле от 3 до 8 (кроме циклогексана) значения ΔS реакции полимеризации также линейно зависят от числа членов в цикле.

Эти величины, разумеется, весьма приближенны, но та погрешность, которую можно предполагать в их оценке, мало существенна для приведенного ниже обсуждения.

Оценка величины ΔG реакции полимеризации лактамов в стандартных условиях. В табл. 2 приведены обсужденные выше значения ΔH и ΔS в

реакциях полимеризации лактамов с числом членов в цикле от 5 до 13 и вычисленные с их использованием значения ΔG соответствующих реакций.

Как видно из табл. 2, значения ΔG реакции полимеризации изменяются от положительного (для 5-членного) и близкого к нулю (для 6-членного лактама) до отрицательных величин, которые достигают максимального значения для 9- и 10-членных лактамов и затем несколько уменьшаются. Для 7- и 8-членных лактамов величина ΔG реакций полимеризации определяется в основном значением ΔH . В случае же больших циклов значительный вклад в величину ΔG реакции полимеризации вносит энтропийный член, а для 12- и 13-членных лактамов величина ΔH полимеризации ничтожно мала, и полимеризация этих лактамов протекает в основном за счет изменения энтропии.

На рис. 3 значения ΔG реакции полимеризации в зависимости от числа членов в цикле сопоставлены для лактамов и цикланов (последние взяты из работы Дайнтона [2] *).

Рис. 3. Значения ΔG реакции полимеризации в зависимости от числа членов в цикле (n) в стандартных условиях: 1 — для лактамов, 2 — для цикланов [2]

Как видно из рис. 3, характер изменения величины ΔG реакции полимеризации для лактамов и цикланов близкий. Величина ΔG для 5- и 6-членных циклов имеет близкое к нулю значение и для больших циклов принимает отрицательные значения.

1. Суммированы имеющиеся данные о величинах ΔH и ΔS реакции полимеризации лактамов с числом членов в цикле от 5 до 13.

2. На основании этих данных вычислены и обсуждены значения ΔG реакции полимеризации для этих лактамов. Показано, что для 7- и 8-членных лактамов основной вклад в величину ΔG реакции полимеризации вносит энталпийный член, для 9-, 10- и 11-членных лактамов примерно одинаковы по величине вклады ΔH и $T\Delta S$, а для 12- и 13-членных лактамов величина ΔH реакции полимеризации ничтожно мала, и полимеризация протекает, в основном, за счет изменения энтропии.

3. Проведено сравнение значений ΔG реакции полимеризации для лактамов и цикланов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
23 II 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Стрепихеев, Диссертация, 1950.
2. F. S. Dainton, T. R. E. Devlin, P. A. Small, Trans. Faraday Soc., 51, 1710, 1955.

* Величины ΔG реакции полимеризации циклогептана и циклооктана исправлены нами с учетом экспериментально определенных [4] значений абсолютных энтропий для этих цикланов.

3. Petroleum Inst. Res. Project 44, Carnegie Press. Pitt., Penn., 1955.
 4. H. L. Finke, D. W. Scott, M. E. Gross, G. Waddington, J. Amer. Chem. Soc., 78, 5469, 1956.
 5. P. A. Small, Trans. Faraday Soc., 51, 1717, 1955.
 6. В. П. Колесов, И. Е. Панков, С. М. Скуратов, Ж. физ. химии, 36, 770, 1962.
 7. А. А. Стрепихеев, С. М. Скуратов, О. Н. Качинская, Р. С. Муромова, Е. П. Брыкина, С. М. Штехер, Докл. АН СССР, 102, 105, 1955.
 8. С. М. Скуратов, А. А. Стрепихеев, Е. П. Брыкина, Уч. зап. МГУ, 164, 73, 1953.
 9. А. К. Бонецкая, С. М. Скуратов, Н. А. Лукина, А. А. Стрельцова, К. Е. Кузнецова, М. П. Лазарева, Высокомолек. соед., B10, 75, 1968.
 10. K. Dachs, E. Schwartz, Angew. Chem., 15, 540, 1962.
 11. L. K. Y. Tong, W. A. Kenyon, J. Amer. Chem. Soc., 67, 1278, 1945.
 12. С. М. Скуратов, А. А. Стрепихеев, В. В. Воеводский, Е. Н. Канарская, Докл. АН СССР, 86, 1155, 1952.
 13. С. М. Скуратов, В. В. Воеводский, А. А. Стрепихеев, Е. Н. Канарская, Р. С. Муромова, Н. В. Фок, Докл. АН СССР, 95, 591, 1954.
 14. С. М. Скуратов, М. П. Козина, В. Д. Калмыкова, Bull. Chem. Thermodynamics, 1959, N 2; 30.
-

**VALUES OF ΔG FOR REACTION OF LACTAME POLYMERIZATION
IN DEPENDENCE ON NUMBER OF ATOMS IN CYCLE**

A. K. Bonetskaya, [S. M. Skuratov]

Summary

Thermodynamics of polymerization of lactames with 5—13 atoms in cycle are discussed. Values of ΔH and ΔS of polymerization have been summarized, the values of ΔG of polymerization have been calculated and compared with values of ΔG of cyclanes polymerization.