

УДК 541.(64+8):546.226

**КИНЕТИКА ГИДРОЛИЗА ПОЛИКАПРОАМИДА
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ**

П. П. Нечаев, Ю. В. Моисеев, Г. Е. Заиков

Настоящее сообщение посвящено исследованию кинетики и механизма гидролиза поликацапроамида (ПКА) и циклических олигомеров капролактама (КЛ) * в водных растворах серной кислоты. Для кислотного гидролиза амидов в настоящее время не предложено механизма, удовлетворительно описывающего экспериментальные данные в широком интервале концентраций кислоты. Реакцию проводили в стеклянных ампулах (стекло «пирекс») в интервале температур 100–160°. Через определенные промежутки времени ампулы вынимали из термостата, быстро охлаждали, и реакционную смесь анализировали спектрофотометрически (СФ-16) при $\lambda = 205 \text{ мкм}$ и 25°. Концентрация амидов составляла $\sim 10^{-3} \text{ г-экв/л}$, что практически исключало их влияние на среду. Процесс гидролиза необратим; эффективные константы скорости рассчитывали по уравнению реакции первого порядка:

$$2,3 \lg \frac{D_t - D_\infty}{D_0 - D_\infty} = - k_{\text{эфф}} t, \quad (1)$$

где D_t , D_∞ и D_0 — соответственно текущая, конечная и начальная оптические плотности. Анализ литературных данных [2] и собственные расчеты кинетических кривых показали, что в случае циклического димера измеряли только константу скорости реакции раскрытия цикла. В случае циклического тримера и ПКА все амидные связи одинаковы по реакционной способности, и процесс их гидролиза описывается одной $k_{\text{эфф}}$ (уравнение (1)). В работах [3, 4] высказано предположение, что процесс гидролиза ПКА происходит по закону случая.

В табл. 1 приведены найденные экспериментально значения $k_{\text{эфф}}$ при различных температурах и концентрациях серной кислоты. Из-за ограниченной растворимости ПКА процесс гидролиза исследовали в более узком интервале концентраций серной кислоты. Экстраполяция $k_{\text{эфф}}$ к 25° и расчет эффективных энергий активации $E_{\text{эфф}}$ производили по методу наименьших квадратов. Полученные значения представлены в табл. 2, 3. В амидной связи имеются два центра протонизации: аминный азот и карбонильный кислород. На основании данных, полученных методами УФ- [5], ИК-спектроскопии [6] и ЯМР [7], можно считать установленным, что образуется в основном только О-протонизованная форма, при этом в работе [8] было показано, что процесс протонизации амидов удовлетворительно описывается функцией кислотности H_A .

$$K_B = \frac{c_B}{c_{BH^+}} \cdot h_A, \quad (2)$$

* Циклические димер ($T_{\text{пл}} = 340^\circ$) и тример КЛ ($T_{\text{пл}} = 242^\circ$) любезно предоставлены В. Н. Михеевым. ПКА переосаждали из муравьиной кислоты в смесь ацетон — вода (1 : 1); среднечисленный молекулярный вес $M_n = 12\,500$ (метод концептивных групп) [4].

Таблица 1

 $k_{\text{эфф}}$ при различных концентрациях H_2SO_4 и температурах

H_2SO_4 , вес. %	T, °C	$k_{\text{эфф}} \cdot 10^3$, мин ⁻¹	H_2SO_4 , вес. %	T, °C	$k_{\text{эфф}} \cdot 10^3$, мин ⁻¹	H_2SO_4 , вес. %	T, °C	$k_{\text{эфф}} \cdot 10^3$, мин ⁻¹
Циклический димер								
4,96	100	4,9	29,7	130	13	60,6	160	52
	115	1,8		145	35		115	0,22
	130	6,7		100	0,89		130	1,2
	145	18		115	2,9		145	4,7
9,89	115	3,8	40,1	130	8,7	160	160	1,1
	130	12		145	25		130	0,59
	145	33		115	1,3		145	1,2
20,2	100	1,3		130	5,3	160	160	4,4
	115	3,6		145	14			
Циклический тример								
5,22	100	3,0	30,54	120	35	61	130	32
	110	6,2		130	55		100	1,7
	120	14		100	5,5		110	2,7
	130	27		110	13		120	6,3
10,5	100	5,8	40,8	120	24	130	130	11
	110	13		130	53		100	0,8
	120	26		100	3,5		110	1,5
	130	55		110	7,2		120	3,6
20,95	100	7,6		120	15	130	130	5,6
	110	14						
Поликарбонид								
40,0	110	3,8	49,8	120	4,9	60,5	120	2,2
	120	7,7		130	7,7		130	4,7
	130	16		140	21		140	13
49,8	110	2,1	60,5	110	1,3			

Таблица 2

Значения $k_{\text{эфф}}$ при 25°, $E_{\text{эфф}}$ и растворимости циклического димера КЛ

H_2SO_4 , вес. %	$\lg k_{\text{эфф}}$	h_A [8]	$\lg c_{\text{H}_3\text{O}^{+}}^{[14]}$	$\lg f_{\text{H}_3\text{O}^{+}}^{[14]}$	Растворимость*, $\text{M} \cdot 10^3$, моль/л	$E_{\text{эфф}}$, ккал/моль
4,96	-6,9	1,05	-0,27	0,25	5,03	25±1
9,89	-6,5	2,50	0,03	0,40	6,55	23±1
20,2	-6,5	10,0	0,36	0,68	22,5	23±1
29,7	-6,9	31,6	0,56	1,19	147	23±1
40,1	-7,3	100,0	0,73	1,56	840	27±1
50,8	-7,9	355,0	0,86	2,14	47,3	29±1
60,6	-8,5	1200,0	0,94	2,77	21,5	30±1

* Значение растворимости циклического димера КЛ получено при 25°.

где K_b — термодинамическая константа основности, c_b и $c_{b\text{H}^+}$ — соответственно концентрации неионизированной и ионизированной форм амидной связи и $H_A = -\lg h_A$.

Как известно, $k_{\text{эфф}}$ гидролиза амидов проходит через максимум относительно концентрации кислоты (табл. 1). Исходя из сказанного выше, можно предположить, что в лимитирующей стадии процесса гидролиза амидов происходит атака иона гидроксония на непротонизованную форму амидной связи. Тогда протонизация амидной связи будет препятствовать обра-

зованию активированного комплекса. Интересно отметить, что подобный эффект имеет место в реакциях изотопного обмена [9].

Скорость реакции гидролиза амидной связи можно выразить уравнением

$$w = k_{\text{эфф}} c_0 = k_u \frac{a^{\neq}}{f^{\neq}} = k_u c_B c_{H_3^+O} \cdot \frac{f_B f_{H_3^+O}}{f^{\neq}}, \quad (3)$$

где k_u — истинная константа скорости, a^{\neq} и f^{\neq} — соответственно активность и коэффициент активности активированного комплекса, $c_{H_3^+O}$ — концентрация ионов гидроксония, c_0 — начальная концентрация амида.

Подставляя в уравнение (3) выражение для c_B , найденное из (2) с учетом уравнения баланса, получаем

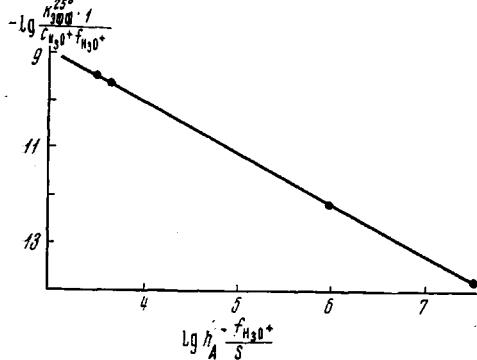


Рис. 1. Графическое решение уравнения (5) для циклического димера КЛ

$$k_{\text{эфф}} = \frac{k_u c_{H_3^+O} f_B f_{H_3^+O}}{1 + h_A/K_B} \quad (4)$$

В работе [10] был разработан оригинальный метод учета изменения f^{\neq} . Воспользовавшись этим методом и выразив коэффициент активности неионизованной формы f_B через растворимость S , получаем общее уравнение

$$k_{\text{эфф}} = \frac{k_u c_{H_3^+O} \left(f_{H_3^+O} \frac{1}{S} \right)^{1-\alpha}}{(1 + h_A/K_B)^\alpha}, \quad (5)$$

где α — параметр, не зависящий от среды. На рис. 1 приведено графическое решение этого уравнения для циклического димера, показывающее, что параметр α близок к единице. Следовательно, уравнение (5) можно привести к простому виду

$$k_{\text{эфф}} = \frac{k_u c_{H_3^+O}}{1 + h_A/K_B} \quad (6)$$

Согласно этому уравнению, в разбавленных растворах кислоты, где амидная связь практически неионизована ($1 \gg h_A/K_B$) происходит увеличение $k_{\text{эфф}}$ вследствие увеличения концентрации ионов гидроксония. В концентрированных растворах кислоты, где амидная связь ионизована в значи-

Таблица 3

Значения $k_{\text{эфф}}$ при 25° и $E_{\text{эфф}}$ для циклического тримера КЛ и ПКА

H_2SO_4 , вес. %	$\lg k_{\text{эфф}}$	h_A	$\lg c_{H_3^+O}$	$E_{\text{эфф}}$, ккал/моль
Циклический тример				
5,22	-5,8	1,095	-0,25	20 ± 1
10,5	-5,5	2,78	0,07	20 ± 1
20,95	-5,4	10,2	0,385	20 ± 1
30,54	-5,6	31,6	0,575	20 ± 1
40,8	-5,8	105	0,745	20 ± 1
Поликарбамид				
40,0	-6,0	100	0,73	21 ± 1
49,8	-6,4	310	0,85	23 ± 1
60,5	-6,8	1200	0,94	24 ± 1

тельной степени ($1 \ll \frac{h_A}{K_B}$) уравнение (6) принимает вид

$$k_{\text{эфф}} = k_u K_B \frac{c_{H_3^+O}}{h_A} \quad (7)$$

и, следовательно, происходит уменьшение $k_{\text{эфф}}$, так как в концентрированных растворах h_A растет сильнее, чем H_3O^+ (табл. 2, 3).

Найденные константы (рис. 2), а также рассчитанные истинные энергии и энтропии активации приведены в табл. 4. Учитывая отсутствие на-

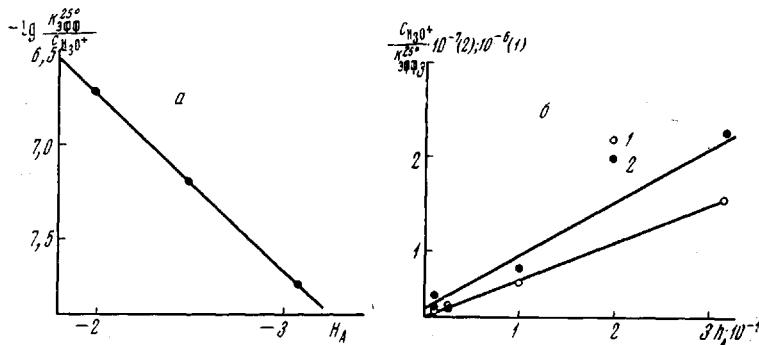


Рис. 2. Графическое определение k_u и K_B для ПКА по уравнению (7) (а) и для циклического тримера (1) и димера (2) по уравнению (6) (б)

пряжения в циклическом тримере, можно считать, что k_u отражает реакционную способность амидной связи, не подверженной каким-либо воздействиям.

Интересно отметить, что по реакционной способности циклический тример близок к N-метилацетамиду, данные по кислотному гидролизу которого будут опубликованы позже. Низкая реакционная способность циклического димера в работе [11] была приписана наличию внутримолекулярных водородных связей. Нами были получены ИК-спектры (ИКС-14) циклических димера и тримера КЛ в дихлоруксусной кислоте в области 6300—6700 cm^{-1} по методике, описанной в [12], и показано, что их спектры идентичны. Следовательно, предположение, высказанное в [11], неправильно и, по нашему мнению, низкая реакционная способность циклического димера может быть обусловлена высокой конформационной устойчивостью цикла [13], а также электростатическим взаимодействием близко расположенных амидных групп через пространство.

По реакционной способности амидные связи в ПКА близки к связям в циклическом тримере, откуда можно заключить, что никакие специфи-

Таблица 4

Значения $\lg k_u$ и pK_B , определенные по уравнениям (6) и (7) для ПКА и его циклических олигомеров

Исходное вещество	$\lg k_u$	$-pK_B$	E_u , ккал/моль	ΔS^\ddagger , э. ед.
Циклический димер КЛ	-6,7	0,9	23±1	-20±2
Циклический тример КЛ	-5,3	0,7	20±1	-24±2
ПКА	-5,55	0,7 *	-	-

* Взято значение pK_B для циклического тримера КЛ.

ческие свойства макромолекул (конформационные, конфигурационные, эффекты цепи и т. п.) в разбавленных растворах ПКА не проявляются.

Выходы

Спектрофотометрическим методом исследована кинетика гидролиза поликарбоната (ПКА) и его циклических димера и тримера в широком интервале температур и концентраций H_2SO_4 и предложен механизм гидролиза.

Показано, что ПКА по реакционной способности близок к циклическому тримеру карболактама (КЛ).

Дано объяснение низкой реакционной способности циклического димера КЛ.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
28 IX 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Методы исследования полимеров, Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 234.
2. D. Heikens, P. H. Hermans, H. Veldhoven, Makromolek. Chem., 30, 154, 1959.
3. D. Heikens, J. Polymer Sci., 22, 65, 1956.
4. K. Hoshino, M. Watanabe, J. Amer. Chem. Soc., 73, 4816, 1951.
5. J. T. Edward, H. S. Chang, K. Yates, R. Stewart, Canad. J. Chem., 38, 1518, 1960.
6. Ю. В. Моисеев, Г. И. Батюков, М. И. Винник, Изв. АН СССР, серия физич., 26, 1306, 1962.
7. C. A. Bunton, B. N. Figgis, B. Nayyan, Adwance Molek. Spektroscop., 3, 1209, 1962.
8. K. Yates, I. Stewens, A. Katritzky, Canad. J. Chem., 42, 1957, 1964.
9. M. T. Emerson, E. Grunwald, M. L. Kanian, R. A. Kromhout, J. Amer. Chem. Soc., 82, 6307, 1960.
10. М. И. Винник, Н. Б. Либрович, Ж. физ. химии, 42, 2530, 1968.
11. P. H. Hermans, Nature, 177, 127, 1956.
12. S. Nalon, Biochemistry, 5, 2049, 1966.
13. J. Dale, J. Chem. Soc., 1963, 107.
14. М. И. Винник, Успехи химии, 35, 1922, 1966.

KINETICS OF POLYCAPROAMIDE HYDROLYSIS IN AQUEOUS SULFURIC ACID SOLUTIONS

P. P. Nechaev, Yu. V. Moiseev, G. E. Zaikov

Summary

The kinetics of hydrolysis of caprolactam cyclic oligomers and polycaproamide have been studied by spectrophotometry in wide temperature and H_2SO_4 concentration ranges. The basicity constant K_b and the true rate constants K_{tr} have been determined. A mechanism of hydrolysis is suggested and the difference in reactivity of the products studied is explained.
