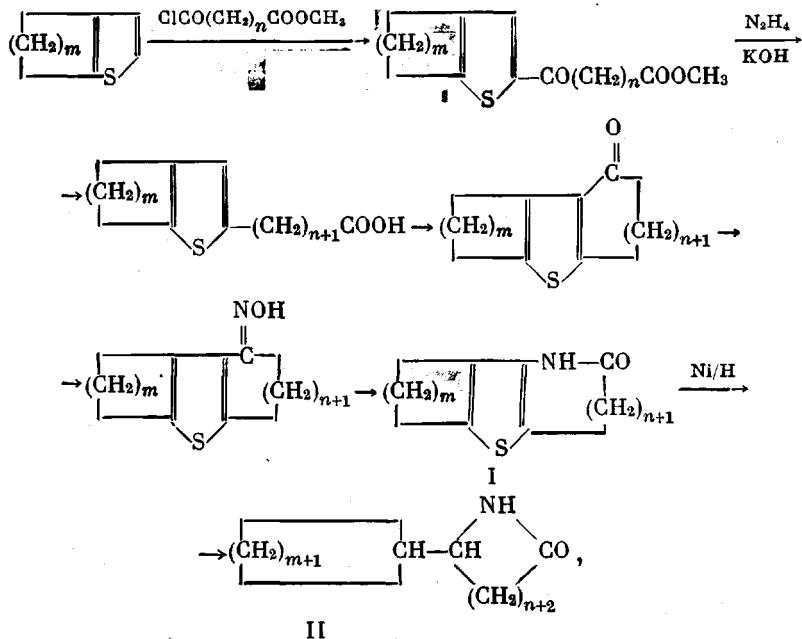


**КИНЕТИКА И РАВНОВЕСИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
 ξ -ЦИКЛОГЕКСИЛ- ξ -ЭНАНТОЛАКТАМА
 И ξ -ЦИКЛОГЕПТИЛ- ξ -ЭНАНТОЛАКТАМА**

***Я. Конделикова, А. К. Бонецкая, Б. П. Фабричный,
 И. Ф. Шалавина, С. М. Кострова, Я. Л. Гольдфарб***

В работах [1–3] сообщались экспериментальные данные о скорости, тепловом эффекте и равновесном содержании мономеров, полученных при исследовании гидролитической полимеризации некоторых С-алкилзамещенных ε -капролактама (КЛ) и ξ -энантолактама (ЭЛ). Сведение о том, какое влияние на способность к полимеризации лактамов оказывает введение в молекулу лактама циклического заместителя, в литературе почти отсутствуют. Только в работе [4] имеется указание на то, что ε -циклогексил-КЛ при 260° полимеризуется до глубины 55%.

В настоящей работе изучена кинетика полимеризации замещенных лактамов. Синтез С-циклоалкилзамещенных КЛ и ЭЛ осуществляли из производных тиофена по методике, близкой к описанной в работах [5, 6], по следующей схеме:



где $m=4$ или 5, $n=2$ или 3.

Строение лактамов I, как соединений, содержащих группу NH при тиофеновом цикле, было доказано способом, основанным на диазотировании продуктов гидролиза лактамов I [5].

Таким образом были получены ε -циклогексил-КЛ (II, $m=4$, $n=2$), т. пл. 146–147°; ε -циклогептил-КЛ (II, $m=5$, $n=2$), т. пл. 128–130°; ξ -циклогексил-ЭЛ (II, $m=4$, $n=3$), т. пл. 106–107° и ξ -циклогептил-ЭЛ (II, $m=5$, $n=3$), т. пл. 81–82°. Чистоту полученных лактамов проверяли методом ГЖХ*. Условия полимеризации выбирали те же, что и в случае

* Хроматограф ЛХМ 8-М, колонка (1 м) – 11% полиэтиленгликоля (мол. вес 20 000) на хромосорбе W, температура колонки 230°, пламенно-ионизационный детектор, газ-носитель – гелий.

алкилзамещенных лактамов: при 240° добавляли 12,5 мол.-% воды и различные количества фосфорной кислоты. Скорость реакции измеряли по количеству выделяемого во времени тепла с помощью двойного калориметра с компенсационным методом измерения [7].

Ни ϵ -циклогексил-КЛ, ни ζ -циклогептил-КЛ в указанных условиях не полимеризуются. При длительном выдерживании лактамов в калориметре выделения теплоты не наблюдалось. Вместе с тем следует отметить, что анализ продукта реакции методом ИК-спектроскопии показал, в отличие от исходного лактама, присутствие пика в области 1550 см^{-1} , характерного для транс-амидной связи. Для объяснения этого факта можно предпо-

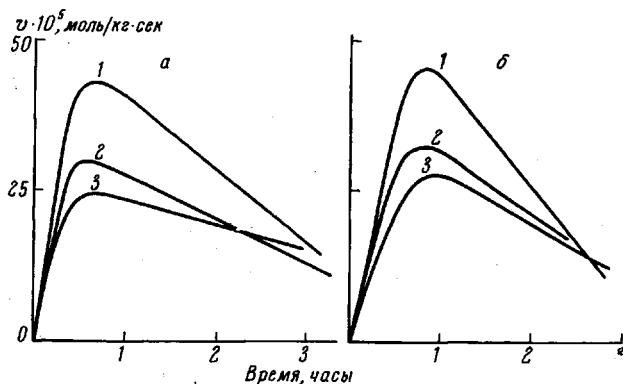


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации ζ -циклогексил-ЭЛ (a) и ζ -циклогептил-ЭЛ (б) при 240° в присутствии 12,5 мол.-% воды и 3,15 (1); 2,42 (2) и 1,61 (3) мол.-% H_3PO_4

ложить, что в указанных условиях циклоалкилзамещенные КЛ образуют циклические димеры, что было отмечено для ϵ -циклогексил-КЛ в работе [8]. Однако для окончательного вывода необходимо проведение дополнительного исследования этой реакции.

Из рис. 1 видно, что полимеризация циклоалкилзамещенных ЭЛ имеет автокатализический характер. Обращает на себя внимание тот факт, что в одинаковых условиях скорость полимеризации ζ -циклогептил-ЭЛ заметно больше, чем для ϵ -циклогексил-ЭЛ. Причину такого факта естественно искать в различии конформаций молекул этих лактамов. Необходимо отметить, что в то время, как в молекуле ϵ -циклогексил-ЭЛ циклогексил может занимать либо экваториальное, либо аксиальное положение относительно звена ЭЛ, число конформаций в молекуле ζ -циклогептил-ЭЛ значительно больше и поэтому должно быть меньше стерических препятствий при разрыве амидной связи в молекуле ЭЛ. Как видно из таблицы, тепловой эффект изученных циклоалкилзамещенных лактамов заметно меньше теплового эффекта незамещенного ЭЛ. Введение в молекулу лактама алициклических заместителей понижает также процент превращения мономера в полимер, что особенно заметно в случае ζ -циклогептил-ЭЛ.

На основании допущения, что при полимеризации алициклических замещенных ЭЛ рост цепи полимера происходит также в результате последовательного присоединения мономера к концевой группе $-\text{NH}_2$ макро-

Изменение энталпии и равновесное превращение мономера в полимер при 240°

Мономер	$-\Delta H$, ккал/моль	Равновесное превращение мономера в полимер, %
ЭЛ	5,3	100
ζ -Циклогексил-ЭЛ	4,6	96
ζ -Циклогептил-ЭЛ	4,7	91

молекулы, была исследована кинетика полимеризации ζ -циклогентил-ЭЛ в присутствии хлоргидрата бутиламина ($C_4H_9NH_3^+Cl^-$).

Как видно из рис. 2, полимеризация протекает без индукционного периода, и максимальная скорость наблюдается в начале реакции. Величина ее, найденная из полулогарифмической анаморфозы кинетических кривых, линейно зависит от исходной концентрации катализатора c .

Рассчитанные по наклону анаморфоз значения констант скоростей реакции возрастают по мере уменьшения c (рис. 3). Аналогичная зависимость наблюдалась в случае полимеризации КЛ в присутствии хлоргидра-

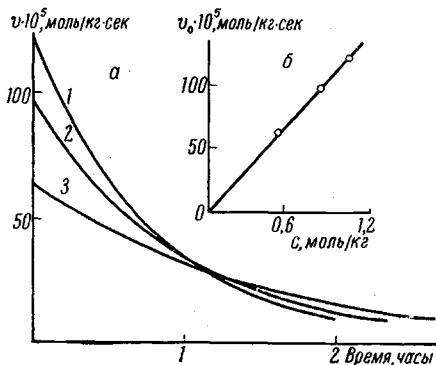


Рис. 2

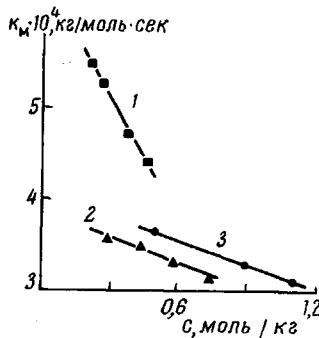


Рис. 3

Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации ζ -циклогентил-ЭЛ при 240° в присутствии 1,120 (1); 0,896 (2) и 0,551 моль/кг солянокислого бутиламина (3) (а) и зависимость начальной скорости реакции от c (б)

Рис. 3. Зависимость константы скорости полимеризации КЛ в присутствии солянокислого бутиламина (1), иодистокислого бутиламина (2) и ζ -циклогентил-ЭЛ в присутствии солянокислого бутиламина (3) от c

та и йодгидрата бутиламина [9]. Как и в случае КЛ, этот факт можно объяснить тем, что полимеризация циклоалкилзамещенных ЭЛ протекает как на ионах $C_4H_9NH_3^+$, так и на ионных парах $C_4H_9NH_3^+ \cdot X^-$, причем скорость на ионах значительно больше, чем на ионных парах.

Сравнение кинетических данных полимеризации алкилзамещенных и циклоалкилзамещенных ЭЛ в одинаковых положениях и в одинаковых условиях показало, что алкилзамещенные ЭЛ полимеризуются быстрее по сравнению с циклоалкилзамещенными ЭЛ.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
22 VI 1973

ЛИТЕРАТУРА

- О. Б. Саламатина, А. К. Бонецкая, С. М. Скуратов, Б. П. Фабричный, И. Ф. Шалавина, Я. Л. Гольдфарб, Высокомолек. соед., 7, 485, 1965.
- О. Б. Саламатина, А. К. Бонецкая, С. М. Скуратов, Б. П. Фабричный, И. Ф. Шалавина, Я. Л. Гольдфарб, Высокомолек. соед., Б10, 10, 1968.
- А. К. Бонецкая, Т. В. Соловьева, О. Б. Саламатина, С. М. Скуратов, Б. П. Фабричный, И. Ф. Шалавина, Я. Л. Гольдфарб, Высокомолек. соед., Б11, 894, 1969.
- J. L. A. Jansen, Thesis Technische Hogeschool, Delft, 1967.
- Б. П. Фабричный, И. Ф. Шалавина, Я. Л. Гольдфарб, Ж. общ. химии, 31, 1244, 1961.
- Я. Л. Гольдфарб, Б. П. Фабричный, И. Ф. Шалавина, Ж. общ. химии, 31, 2057, 1961.
- Г. М. Чиль-Геворгян, А. К. Бонецкая, С. М. Скуратов, Ж. физ. химии, 34, 1794, 1965.
- J. Kondeliková, J. Králiček, V. Kellner, Collect. Czechosl. Chem. Com., 39, 448, 1974.
- А. К. Бонецкая, О. Б. Саламатина, Т. В. Соловьева, М. А. Кравченко, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., Б16, 577, 1974.