

А. А. СТРЕПИХЕЕВ, С. М. СКУРАТОВ, О. Н. КАЧИНСКАЯ, Р. С. МУРОМОВА,
Е. П. БРЫКИНА и С. М. ШТЕХЕР

О НАПРЯЖЕННОСТИ ЛАКТАМОВ

(Представлено академиком И. Л. Кнунянцем 13 XII 1954)

Реакционная способность гетероциклических соединений сходного строения в значительной степени зависит от числа членов в кольце. Так, в ряду полиметиленоксидов окись этилена чрезвычайно легко реагирует, с разрывом трехчленного кольца, тогда как пяти- и шестичленные тетрагидрофуран и тетрагидропиран по своей устойчивости аналогичны простым эфирам жирного ряда.

В ряду лактамов жирных ω -аминокислот пятичленный α -пирролидон и шестичленный α -пиперидон не полимеризуются вовсе, семичленный ϵ -капролактam при полимеризации образует равновесную смесь лактама и линейного полиамида, содержащую, в зависимости от температуры реакции от 4 до 7% мономерного циклического соединения; 8-членный ζ -энантолактam практически нацело превращается в линейный полиамид.

Вместе с тем, реакционная способность гетероциклов с одинаковым строением кольца существенно зависит от наличия и структуры заместителей в кольце. Так например, введение метильной группы в кольцо ϵ -капролактама затрудняет его полимеризацию, гликолид легко полимеризуется при комнатной температуре, полимеризация лактида этилиденмолочной кислоты при 250° заканчивается через 2 часа, попытки полимеризации лактидов α -оксикапроновой и α -оксипальмитиновой кислот были безуспешны.

Различие химических свойств гетероциклов в зависимости от числа членов в их кольце во многих случаях качественно хорошо объясняется путем более или менее правомерного перенесения представлений теории напряжения с карбоциклических на гетероциклические соединения. Влияние боковых заместителей в кольце классической теорией напряжения не охватывается. Современная электронная теория органической химии также не дает этим фактам объяснения.

Плодотворное развитие теории органической химии вряд ли возможно без подробного количественного изучения зависимости свойств органических соединений от их строения. Одними из наиболее существенных являются свойства термодинамические, позволяющие непосредственно приблизиться к количественной оценке устойчивости и реакционной способности химических связей в различных их комбинациях и различных условиях реакции. Так, одним из факторов, определяющих отмеченную выше различную способность лактамов к полимеризации, безусловно должна являться «напряженность» соответствующего цикла, т. е. разность энтальпий циклического соединения и соединения с тем же числом и характером межатомных связей, но имеющего открытую цепь углеродных атомов. Измерение величины этой напряженности для различных циклических соединений имеет значительно более общий интерес, чем выяснение вопроса о способности их к полимеризации. Напряженность цикла во всех случаях будет способствовать реакциям, протекающим с размыканием

цикла и, наоборот, затруднять реакции, связанные с циклизацией соответствующих бирадикалов.

В настоящее время величина напряженности известна лишь для цикланов с числом членов цикла от 3 до 9 ^(1, 2).

Таблица 1

Вещество	Формула	Число членов цикла	Т-ра плавления	Т-ра кипения		Теплота горения
				°C	при давлении, мм Hg	
α -пирролидон	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CO} \end{array}$	5	25,5	104	3	547,1
α -пиперидон	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO} \end{array}$	6	39	118	3	704,6
ϵ -капролактam	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO} \end{array} \text{NH}$	7	69	121	3	861,6
ζ -энантолактam	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO} \end{array} \text{NH}$	8	35	132	3	1019,4
5-метилкапролактam	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	7	39	Очищались перекристаллизацией		1015,7
7-метилкапролактam	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO} \end{array} \text{NH}$	7	89			1016,1
N- <i>n</i> -бутил- <i>n</i> -валерамид	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NHCOC}_4\text{H}_9$	—	31	144	10	1384,7

В настоящей статье сообщаются результаты проведенного нами определения теплот горения некоторых лактамов и вычисленные по полученным величинам их напряженности.

Наиболее прямым и простым путем определения напряженности цикла является сравнение теплот горения мономерного циклического соединения и соответствующего ему полимера. Этот путь используется нами в настоящее время для лактамов и полиамидов.

Другим путем выявления напряженности является сравнение экспериментальных величин теплот горения циклических соединений с величинами, рассчитанными аддитивно по инкрементам соответствующих групп. Правомерность такого расчета и весьма близкое приближение, которое можно при его помощи получить, были недавно подробно разобраны ⁽³⁾ для самых различных углеводов. Мы использовали этот путь для определения напряженности лактамов.

Инкремент CH_2 -группы в теплотах горения хорошо известен по литературным данным для алканов. Его величина при 25° составляет 157,4 ккал для газообразного состояния и 156,3 ккал для жидкого состояния *. Инкремент CONH-группы не мог быть надежно оценен по литературным данным. Он был получен нами из экспериментально определенной теплоты горения N-*n*-бутил-*n*-валерамида (сравнением теплоты горения этого соединения с теплотой горения октана).

Примененная нами для определения теплот горения методика подробно описана ранее ⁽⁴⁾. Опуская здесь ее изложение, укажем только, что бла-

* Одним из авторов (О. Н. Качинской) предложен расчет напряженности циклов в лактамах, по инкременту теплоты сгорания группы CH_2 , взятому из циклогексана.

годаря применению оригинальной конструкции калориметрической бомбы и высокочувствительного ртутного термометра теплоты горения удалось измерять с точностью до 0,02—0,03%.

Все объекты исследования были синтезированы и тщательно очищены многократными перекристаллизациями или перегонками (очистке подвергались не только конечные, но и исходные вещества, а также все промежуточные продукты синтезов). Критерием чистоты вещества мы считали неизменность данных по теплотам горения для разных степеней очистки данного вещества. (Во избежание увлажнения все вещества длительное время осушались над пятиокисью фосфора и необходимые манипуляции с ними проводились в «сухой» камере.)

В табл. 1 приведены полученные нами экспериментальные данные.

В графе «теплота горения» даны в ккал 15° изменения энтальпии в процессе изотермического (при 20°) горения исследуемых веществ в твердом состоянии при давлении 1 атм. и при образовании в качестве продуктов реакции газообразных CO_2 и N_2 и жидкой H_2O (также при давлении 1 атм.).

1. Непосредственно использовать приведенные в табл. 1 данные для вычисления напряженности лактамов нельзя, так как все они относятся к твердому состоянию изучаемых веществ, а используемые в расчетах инкременты известны лишь для жидкого и газообразного состояния. Чтобы исключить это затруднение, мы экспериментально определили для четырех незамещенных лактамов и бутилвалерамида изменение энтальпии в интервале температур $75\text{—}20^\circ$, что дало возможность провести расчет напряженности их циклов при 75° , т. е. в жидком состоянии. Величины применяемых в расчете инкрементов также были пересчитаны к этой температуре (инкремент CH_2 -группы оказался равным 156,85 ккал, а группы CONH 79,4 ккал).

В табл. 2 приводятся результаты вычисления напряженности цикла в лактамах.

Таким образом, в ряду циклических полиметиленамидов минимальным избытком теплосодержания (минимальным напряжением) обладает α -пирролидон. С увеличением числа членов в цикле напряжение возрастает, причем напряжение ζ -энантолактама заметно выше напряжения ϵ -капролактама. Найденные значения напряжения этих циклов находятся в хорошем согласии с теплотами полимеризации этих лактамов, определенными нами ранее прямым экспериментом (⁵, ⁶). Большее напряжение ζ -энантолактама согласуется также с большей скоростью его полимеризации по сравнению с ϵ -капролактамом. Напряженность 7- и 8-членных колец находится в противоречии с теорией Байера — Саксе-Мора, позволяющей построить для них ненапряженные модели, но подтверждает мнение Штоля и Карозерса о появлении в области 7-, 14-членных циклов другого типа напряжений, вследствие пространственных затруднений размещения атомов водорода во внутрициклическом пространстве.

α -пирролидон также обладает некоторым напряжением, повидимому, вследствие неизбежного для 5-членного цикла небольшого искажения нормальных валентных углов. Неспособность α -пирролидона полимеризоваться следует, таким образом, объяснить значительным изменением энтропии в этом процессе.

2. На примерах 5- и 7-метилкапролактамов нами аналогичным расчетом показано (расчет для краткости не приводится), что замещение атома водорода метиленовой группы в капролактаме, независимо от места вступ-

Таблица 2

Вещество	Теплота горения при 75° ккал/моль	Величина напряженности ккал/моль
α -пирролидон	548,1	1,1
α -пиперидон	705,0	2,2
ϵ -капролактама	862,6	3,8
ζ -энантолактама	1019,8	5,3

ления заместителя, не влияет на напряженность цикла*. Этого можно было ожидать на основании общих представлений теории напряжения. Таким образом, меньшая склонность замещенных лактамов к полимеризации также должна объясняться менее благоприятным изменением энтропии в этих процессах.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
11 XII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ R. Spitzer, H. Huffman, J. Am. Chem. Soc., **69**, 211 (1947). ² S. J. Karsemaker, J. Coops, Rec. trav. chim., **71**, No. 2, 261 (1952). ³ В. М. Татевский, Химическое строение углеводов и закономерности в их физико-химических свойствах, Изд. МГУ, 1953. ⁴ С. М. Скуратов, А. А. Стрепихеев и др., Уч. зап. МГУ, **164**, 73 (1953). ⁵ С. М. Скуратов, А. А. Стрепихеев и др., ДАН, **86**, 1155 (1952). ⁶ С. М. Скуратов, В. В. Воеводский и др., ДАН, **95**, 591 (1954).

* Различие в энергиях кристаллических решеток сравниваемых соединений мы элиминировали в расчете, определив для этих соединений теплоты растворения.