

УДК 541.6

СПОСОБНОСТЬ ЛАКТАМОВ К ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИХ СТРОЕНИЯ

В. В. Коршак, В. А. Котельников, В. В. Курашев, Т. М. Фрунзе

Рассмотрена способность лактамов различного строения к полимеризации с термодинамических и кинетических позиций. Показано, что существенное различие в энтальпии полимеризации может быть объяснено наличием межмолекулярных водородных связей, а также резонансной стабилизацией циклического амида; кинетически вероятность полимеризации лактамов определяется химическим строением мономера, а именно: конформацией молекул (наличием *цис*- и *транс*-изомеров); стабилизацией амидной группы за счет индукционного, мезомерного и гиперконъюгационного эффектов; полярностью молекул (наличием водородных связей или диполь-дипольными взаимодействиями; основностью мономера.

Библиография — 126 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение.	1673
II. Термодинамический подход	1674
III. Кинетический подход	1682
IV. Влияние заместителей на реакционную способность лактамов	1688

I. ВВЕДЕНИЕ

Синтетические гетероцепные полиамиды представляют собой огромный по числу представителей и очень важный по своему научному и практическому значению класс высокомолекулярных соединений¹. Наряду с реакцией поликонденсации, большое значение для получения полиамидов имеет реакция полимеризации циклических амидов — лактамов. За последнее десятилетие в области полимеризации лактамов и их синтеза достигнуты значительные успехи: появились новые методы полимеризации, расширился круг лактамов, используемых для получения промышленных полиамидов (β -лактамы, α -пирролидон, α -пиперидон, ω -додекалактam).

В последние годы особенное развитие получила анионная полимеризация лактамов, на основе которой разработан способ получения полиамидных изделий методом химического формования²⁻³, что является большим достижением в области синтеза и переработки полимеров. Использование метода анионной полимеризации лактамов позволило расширить возможности синтеза полиамидов различного строения. На основе этого метода синтезированы как гомополиамиды (линейного, разветвленного и сшитого строения⁴⁻⁸), так и сополимеры (статистические⁹⁻¹², блок-¹³⁻¹⁴ и привитые¹⁵⁻¹⁹), свойства которых изменяются в широких пределах в зависимости от исходных мономеров и строения образующихся полимеров.

В связи с расширением круга лактамов, используемых для получения различных типов полиамидов, вопрос о зависимости их реакционной способности от строения приобрел важное значение. В литературе накоплен большой экспериментальный материал по реакционной способ-

ности лактамов, рассматриваемой как с термодинамических, так и с кинетических позиций, опубликован ряд обзоров по механизму и кинетике полимеризации в присутствии различных каталитических систем²⁰⁻²³. Однако до настоящего времени нельзя считать решенным вопрос о том, в какой мере различие реакционной способности лактамов является следствием термодинамических причин и в какой мере оно обусловлено кинетическими условиями, создающимися при протекании этих реакций.

Рассмотрение общих закономерностей процесса полимеризации циклических амидов, содержащих различное число членов в кольце, с термодинамических и кинетических позиций и послужило предметом данного обзора.

II. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОДХОД

Известно, что термодинамика полимеризации определяется только стадией роста, поскольку стадии иницирования и обрыва цепи являются единичными актами, тогда как на стадии роста цепи происходит большое число реакций присоединения. Резкое различие в поведении различных лактамов, по-видимому, объясняется прежде всего знаком и величиной изменения изобарно-изотермического потенциала в реакциях их полимеризации

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta G^0 + RT \ln K,$$

где ΔH — изменение теплосодержания системы или тепловой эффект реакции; ΔS — изменение энтропии системы; T — абсолютная температура; K — константа равновесия реакции; ΔG^0 — стандартное изменение изобарно-изотермического потенциала при полимеризации, отнесенное к чистому мономеру и полимеру. Если при полимеризации $\Delta G < 0$, т. е. свободная энергия системы уменьшается, то процесс термодинамически возможен.

Энтальпия полимеризации циклов связана с их напряженностью, зависящей от искажения валентных углов и взаимодействия атомов внутри цикла; она зависит как от размера цикла, так и от наличия заместителей. Для циклических амидов ΔH может зависеть также от: 1) разной резонансной стабилизации мономера и полимера из-за неодинакового сопряжения или гиперконъюгации; 2) различия энергий водородных связей или диполь-дипольных взаимодействий в мономере и полимере.

Энтропия полимеризации зависит от вероятности существования мономера в циклической форме или в форме элементарного звена линейного полимера.

1. Величина ΔH реакции полимеризации лактамов

Первая попытка термодинамического рассмотрения обратимой реакции цикл \rightleftharpoons полимер была сделана Стрехеевым²⁴ в 1950 г.; автор наметил правильный и строгий путь термодинамического рассмотрения вопроса о полимеризации циклических соединений. Аналогичное рассмотрение термодинамической устойчивости циклов было независимо проведено в 1955 г. Дайнтоном с сотр.²⁵ при оценке свободной энергии системы. Значения ΔH гипотетической реакции полимеризации циклоалканов находили как разность теплот образования звена полимера (эту теплоту рассчитывали по вкладам в теплоту образования соответствующих групп) и экспериментально определенных теплот образования циклоалканов.

Тепловой эффект процесса полимеризации можно найти различными путями:

1. Прямым калориметрированием процесса полимеризации, позволяющим определить значение ΔH . Однако процесс полимеризации затрудняет калориметрические измерения, что, естественно, сказывается на точности определения.

2. Расчетом ΔH из сравнения теплот сгорания мономера и полимера. Последняя величина рассчитывается на полимерное звено. Точность этого метода также невелика, так как малая величина ΔH вычисляется из больших величин.

3. Определением разности между экспериментально найденной теплотой горения лактамов и величинами теплот сгорания, рассчитанными аддитивно по инкрементам соответствующих групп: $\text{CH}_2(\text{ж})$ —155,85 ккал/моль; $\text{CONH}(\text{ж})$ —79,4 ккал/моль; $\text{CH}_2(\text{т})$ —156,3 ккал/моль; $\text{CONH}(\text{т})$ —77,2 ккал/моль.

Сначала рассмотрим термодинамическую устойчивость циклоалканов. Сравнение теплот сгорания на одну метиленовую группу в таких циклических соединениях и линейных алканах дает общую оценку термодинамической устойчивости циклов различных размеров²⁶. Как видно из табл. 1, разности между теплотами сгорания на метиленовую

ТАБЛИЦА 1

Теплоты сгорания и напряженность циклоалканов²⁸

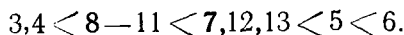
Число членов в цикле, n	Теплота сгорания на одну метиленовую группу, ккал/моль	Напряженность* на одну метиленовую группу, ккал/моль	Число членов в цикле, n	Теплота сгорания на одну метиленовую группу, ккал/моль	Напряженность* на одну метиленовую группу, ккал/моль
3	166,6	9,2	9	158,8	1,4
4	164,0	6,6	10	158,6	1,2
5	158,7	1,3	11	158,4	1,0
6	157,4	0,0	12	157,7	0,3
7	158,3	0,9	13	157,8	0,4
8	158,6	1,2	n -алкан	157,4	0,0

* За напряженность принимается разность между теплотой сгорания на одну метиленовую группу данного циклоалкана и n -алкана (157,4 ккал/моль).

группу циклоалканов и n -алканов показывают, что термодинамическая устойчивость уменьшается с увеличением напряженности кольца. Напряженность трех- и четырехчленных колец очень велика, затем она резко уменьшается при переходе к пяти-, шести- и семичленным циклам, снова увеличивается для 8—11-членных циклов, и наконец вновь уменьшается при переходе к циклам больших размеров.

Как известно, различают два типа напряжений в циклах: угловое напряжение и отталкивание из-за наличия заместителей. Циклы, содержащие менее пяти атомов, сильно напряжены вследствие высокого углового напряжения, а именно: больших искажений их валентных углов по сравнению с нормальным тетраэдрическим углом. В пятичленных циклах и кольцах большого размера искажения валентных углов отсутствуют, так как кольца могут существовать в неплоскостной форме. У колец с числом членов более 8 напряжения, вызванные искажениями валентных углов, практически отсутствуют, но они все-таки не являются термодинамически стабильными. Это связано с тем, что атомы водорода или другие заместители в них находятся внутри кольца на таких расстояниях, что они отталкивают друг друга. На основании этого можно

составить следующий ряд циклоалканов в зависимости от размера кольца в порядке увеличения термодинамической устойчивости:



В том же порядке располагаются циклы, содержащие вместо метиленовых групп некоторые другие атомы или группы атомов. Хотя данных для таких циклов, как простые эфиры, лактоны, лактамы, недостаточно, общие положения подтверждаются²⁷. Так, Смолл²⁸ предпринял попытку распространить расчеты, сделанные Дайнтоном²⁵ для циклоалканов, на некоторые ряды насыщенных гетероциклических соединений (циклические эфиры, имины). Он показал, что разница в величинах ΔS реакции полимеризации циклоалканов и соответствующих им циклических эфиров и иминов невелика. В величине ΔH реакции полимеризации наблюдаются большие различия.

Подтверждая правильность выводов Дайнтон²⁵, Смолла²⁸ и основываясь на собственном экспериментальном материале, Холл и Шнейдер²⁹ пришли к следующим заключениям относительно способности различных гетероциклических соединений к полимеризации:

1) наиболее легко полимеризуются 4-, 7- и 8-членные циклические соединения; способность к полимеризации 5- и 6-членных карбонилсодержащих мономеров зависит от класса соединений;

2) замещение гетероатомом в циклических углеводородах оказывает незначительное влияние на способность к полимеризации;

3) заместители (алкильные или арильные) всегда уменьшают способность циклических соединений к полимеризации.

Другими авторами³⁰ также было установлено, что замещение CH_2 -группы на О или NH мало изменяет способность циклических соединений к полимеризации. В этом случае замещение практически не влияет на валентные углы в циклических структурах. Напряженность цикла, вызванная отталкиванием заместителей, уменьшается при замене метиленовой группы на менее объемистую карбонильную группу или кислород, что приводит к увеличению термодинамической устойчивости цикла. Было также показано²⁷, что, в отличие от водорода, другие заместители в циклических структурах, как правило, повышают их стабильность, хотя величина этого не совсем понятна.

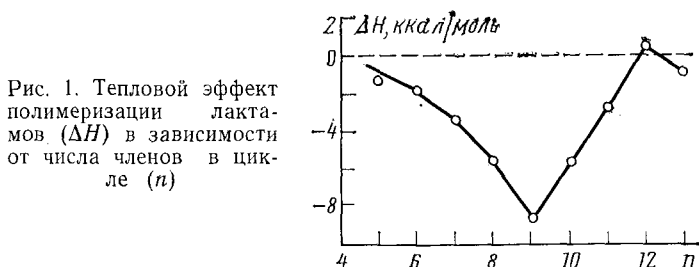
Рассмотрим теперь изменение теплового эффекта реакции полимеризации лактамов с различным числом членов в цикле. Ведущая роль в изучении данного вопроса принадлежит в первую очередь Скуратову и Стрехихееву с сотр.^{31-38, 43-45}. В табл. 2 приведены полученные различ-

ТАБЛИЦА 2

Тепловой эффект реакции полимеризации лактамов

Лактам	Число членов в цикле, n	$\frac{\Delta H, \text{ккал/моль}}{A}$	Ссылка на литературу	$\frac{\Delta H, \text{ккал/моль}}{B}$	Ссылка на литературу	$\frac{\Delta H, \text{ккал/моль}}{B}$	Ссылка на литературу
α -Пирролидон	5	—	—	+1,3 -1,3	32,33 41,42	-1,1	33
α -Пиперидон	6	—	—	-1,1	32,33	-2,2	33
ϵ -Капролактam	7	-3,3 -3,5	34 39	-3,0	32,33 38,39	-3,8	33
ζ -Энантолактam	8	-5,2	35	-5,7	32,33,38,42	-5,3	33
η -Каприллактam	9	-7,8	33	-9,6	38,42	—	—
Пеларгонлактam	10	—	—	—	—	-5,5	38
Каприллактam	11	—	—	—	—	-2,8	38
Ундеканлактam	12	—	—	—	—	+0,5	38
Лауриллактam	13	~0	33,38	-1,5	41,42	—	—

ными путями значения ΔH реакций полимеризации лактамов с числом членов в цикле от 5 до 13. В графе *A* приведены величины ΔH реакции полимеризации лактамов, экспериментально измеренные с помощью двойного калориметра с компенсационным методом измерения; в графе *B* — значения ΔH , оцененные вторым способом — путем сравнения экс-

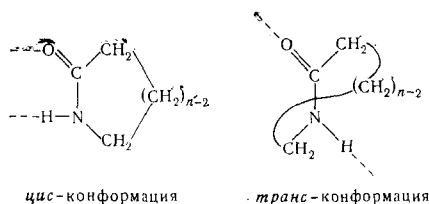


периментально измеренных величин теплот сгорания лактамов и соответствующих полимеров; в графе *B* — значения ΔH , рассчитанные по значениям энтальпии циклизации различных лактамов.

Следовало ожидать, что величины ΔH полимеризации лактамов, оцененные различными способами, должны быть разными в зависимости от того, к какой температуре и к какому фазовому состоянию мономеров и полимеров они относятся. Однако значения ΔH , как видно из табл. 2, близки между собой. Поэтому для вычисления ΔH полимеризации вполне допустимо принять средние значения этих величин (рис. 1). Таким способом были вычислены значения ΔH полимеризации лактамов в работе³⁸. Как видно из рис. 1, величина ΔH реакции полимеризации от 5- до 9-членного лактама уменьшается, а затем от 9- до 13-членного лактама возрастает до значений, близких к 0.

Сопоставление тепловых эффектов полимеризации лактамов и соответствующих циклоалканов указывает на понижение значений энтальпии циклообразования для лактамов по сравнению с их углеводородными аналогами (табл. 3).

Такое существенное различие в энтальпии полимеризации лактамов и циклоалканов объясняется, по мнению некоторых авторов⁴⁶⁻⁵⁰, наличием в лактамах межмолекулярных водородных связей*. Сравнительное изучение свободных и ассоциированных NH-групп с помощью ИК-спектроскопии позволило сделать вывод об изомерии и конформации циклов исследуемых соединений:



* В полимере межмолекулярное взаимодействие не играет заметной роли из-за стерических факторов²⁷.

ТАБЛИЦА 3
Сравнительные данные по энтальпии полимеризации циклоалканов и циклических амидов

Число членов в цикле, n	ΔH , ккал/моль	
	Циклоалкан ²⁸	Лактам ³⁸
5	5,2	1,4
7	5,2	3,8
8	8,3	5,3

Энергия образования межмолекулярных водородных связей выражается величинами того же порядка, что и теплота раскрытия циклов, и может меняться в широких пределах в зависимости от строения лактама (табл. 4).

Как видно из табл. 4, α -пирролидон существует исключительно в форме *цис*-изомеров. Лактамы с числом членов в цикле от 6 до 9 находятся как в *цис*-, так и в *транс*-формах; 10—13-членные лактамы находятся в термодинамически более устойчивой ($\Delta H_{\text{ср.}} = -4,0$ ккал/моль) *транс*-изомерной форме.

ТАБЛИЦА 4

Термодинамические характеристики водородных связей лактамов ⁴⁷

Число членов в цикле, <i>n</i>	— ΔH , ккал/моль	
	<i>цис</i> -	<i>транс</i> -
5	8,35	—
6	7,30	3,90
7	7,40	4,20
8	6,95	3,70
9	7,05	5,05
10	—	3,82
11	—	3,82
12	—	3,80
13	—	3,75
	Средн. 7,35	Средн. 4,00

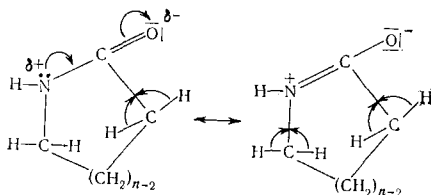
По данным Огата ⁵⁰, для 6—7-членных лактамов характерна *цис*-форма, ζ -энантиолактамы содержат эквивалентное число *цис*- и *транс*-изомеров, а 9-членный лактам находится преимущественно в *транс*-форме. Основываясь на данных Огата, можно с большим допущением, без учета резонансной стабилизации подсчитать максимальную степень ассоциации молекул лактама. Если условно допустить, что ΔH циклооктана приблизительно равна $\Delta H_{\text{общ.}}$ для ζ -энантиолактама, то степень

ассоциации молекул (x) может быть найдена как:

$$\Delta H_{\text{циклооктана}} \approx \Delta H_{\zeta\text{-энантиолактама}} + \frac{x}{2} (\Delta H_{\text{цис}} + \Delta H_{\text{транс}});$$

$x = 56,3\%$. Нам эта цифра представляется весьма завышенной.

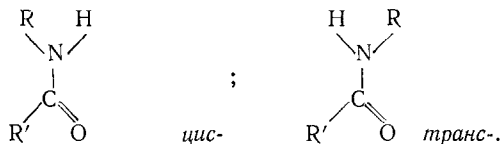
Таким образом, пониженное значение энтальпии полимеризации для лактамовых циклов по сравнению с их углеводородными аналогами нельзя полностью отнести за счет энергии образования межмолекулярных водородных связей в молекулах лактамов. Очевидно, уменьшение изотермического эффекта полимеризации (отрицательная ΔH) лактамов по сравнению с соответствующими циклами связано также и с резонансной стабилизацией лактама, так как резонанс возможен только в мономере ²⁷:



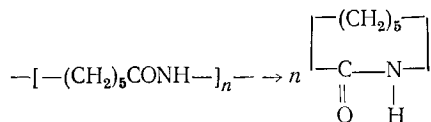
Этого же мнения придерживаются авторы ⁴⁸⁻⁵¹. Кроме того, из-за гиперконъюгации метиленовых групп с $C=O$ - и $C=N$ -связями ΔH полимеризации лактама понижается.

Оригинальный метод эмпирического расчета ΔH лактамов из изменения числа так называемых «*гош*-взаимодействий» бутанового типа при замыкании кольца обсуждается Куббоном ⁵² при оценке влияния заместителей на полимеризацию лактамов. При циклизации 7-членного лактама происходит, по мнению автора, образование четырех новых *гош*-взаимодействий (два по группам CH_2/CH_2 , одно по CH_2/CO и одно

по CH_2/NH). Энергия одного взаимодействия равна 0,8 ккал/моль, и таким образом общий вклад в энтальпию циклизации для ϵ -капролактама составляет 3,2 ккал/моль. Изучение ПМР метилацетамида показывает, что *транс*-форма амидной группы стабильнее, чем *цис*-форма, по меньшей мере на 1,4 ккал/моль³²:



Общее же изменение энтальпии для реакции



будет $\approx 4,6$ ккал/моль. Нам эта величина представляется не совсем правильной, так как трудно ожидать, что ϵ -капролактама существует исключительно в *цис*-форме (см. выше).

2. Оценка величины ΔS реакции полимеризации лактамов (в стандартных условиях)

Один из методов вычисления ΔS основан на определении константы равновесия в пределах некоторого интервала температур. Однако применить этот метод не всегда можно, поскольку величину

$$K = \frac{[M_{n+1}^-]}{[M_n^-] \cdot [M]}$$

часто трудно измерить; в связи с распределением по молекулярным весам число членов (n) изменяется в широких пределах.

Перспективен метод определения изменения энтропии при полимеризации по формуле

$$\Delta S^0 = \Delta H^0 / T_{\text{пр.}}$$

Возможности этого метода ограничены только точностью измерения теплоты полимеризации и предельной температуры ($T_{\text{пр}}$).

Другой, пожалуй наиболее широко применяемый способ вычисления основан на знании энтропии мономера и полимера:

$$\Delta S^0 = \frac{1}{n} \cdot S_{(n)}^0 - S_{(1)}^0,$$

где значения $S_{(n)}^0$ (полимеров) и $S_{(1)}^0$ (мономеров) рассчитываются из опытных данных по истинным теплоемкостям этих веществ при низких температурах.

Существует метод вычисления ΔS^0 с использованием соотношения

$$\Delta S^0 = R \cdot \ln \frac{k_p}{k_{p1}},$$

вытекающего непосредственно из выражения для констант скоростей реакции роста (k_p) и деполимеризации ($k_{p'}$).

Значение ΔS может быть получено также статистическим путем. В этом случае пользуются соотношением, согласно которому общее изменение энтропии при реакции складывается из $\Delta S_{\text{поступ.}}$, $\Delta S_{\text{вращ.}}$ и $\Delta S_{\text{колеб.}}$.

Данных об энтропии для лактамов с различным числом членов в цикле и соответствующих им полимеров в литературе очень мало, а для 9—13-членных лактамов их вообще нет.

В работах Скуратова^{32, 38, 44, 45}, которые являются наиболее системати-

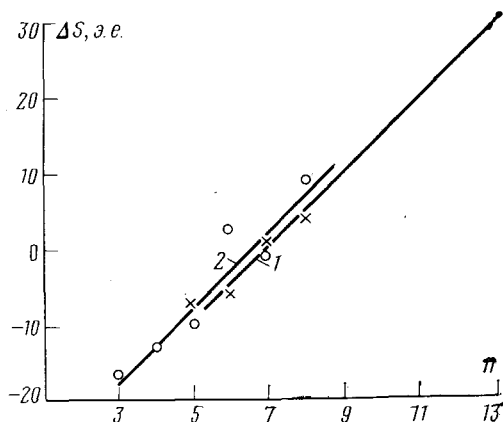


Рис. 2. Значение ΔS полимеризации лактамов и циклоалканов в зависимости от числа членов в цикле в стандартных условиях: 1 — лактамы³⁸; 2 — циклоалканы²⁵.

ческими по данному вопросу, оценивалось изменение энтропии в реакциях полимеризации 5-, 6-, 7- и 8-членных циклических амидов. Величины ΔS вычислены с использованием абсолютных значений энтропии $S_{298,16}$ по истинным теплоемкостям этих веществ в интервалах температур 63—328 К. Величины ΔS для 9—13-членных лактамов авторы³⁸ нашли линейной экстраполяцией значений для 5—8-членных лактамов (рис. 2), исходя из того, что полученные значения ΔS реакции полимеризации для 5—8-членных лактамов хорошо укладываются на прямую. Эти величины, разумеется, являются весьма приближенными.

Следует отметить, что и в случае циклоалканов с числом членов в цикле от 3 до 8 (кроме циклогексана) значения гипотетической реакции полимеризации также линейно зависят от числа членов в цикле (рис. 2, кривая 2).

3. Оценка ΔG реакции полимеризации лактамов (в стандартных условиях)

Изменение свободной энергии ΔG реакции полимеризации лактамов с числом членов в цикле от 5 до 13 представлено в табл. 5. Видно, что ΔG реакции полимеризации изменяются от положительного (для 5-членного) и близкого к 0 (для 6-членного лактама) до отрицательных величин, которые достигают максимального значения для 9—10-членных лактамов и затем несколько уменьшаются. Полимеризация α -пирролидона и α -пиперидона — экзотермический (отрицательная ΔH) и экзотропный (отрицательная ΔS) процесс. Отрицательное значение ΔS полимеризации 5- и 6-членных лактамов обусловлено, вероятно, тем, что при переходе от мономера к полимеру уменьшается число степеней свободы.

ТАБЛИЦА 5

Значения ΔG полимеризации лактамов с различным числом членов в цикле

Число членов в цикле, n	ΔH^* , ккал/моль	ΔS°	$T \cdot \Delta S_{298,15^\circ}$, ккал/моль	ΔG , ккал/моль
5	-1,1	-7,3	-2,2	1,1
6	-1,7	-6,0	-1,8	0,1
7	-3,3	1,1	0,3	-3,6
8	-5,4	4,0	1,2	-6,6
9	-8,4	10,0	3,0	-11,4
10	-5,6	15,0	4,5	-10,1
11	-2,8	20,0	6,0	-8,8
12	0,5	25,0	7,5	-7,0
13	-0,7	30,0	9,0	-9,7

* Приведены средние значения ΔH , полученные на основании результатов различных авторов (см. табл. 2).

Следовательно, полимеризация 5- и 6-членных лактамов благоприятна с точки зрения энтальпийного фактора, но не выгодна по энтропийным соображениям. Для 7- и 8-членных лактамов основной вклад в величину ΔG реакции полимеризации вносит энтальпийный член, для 9-, 10- и 11-членных лактамов вклады ΔH и ΔS примерно одинаковы по вели-

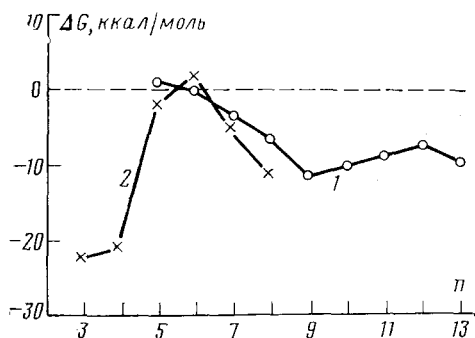


Рис. 3

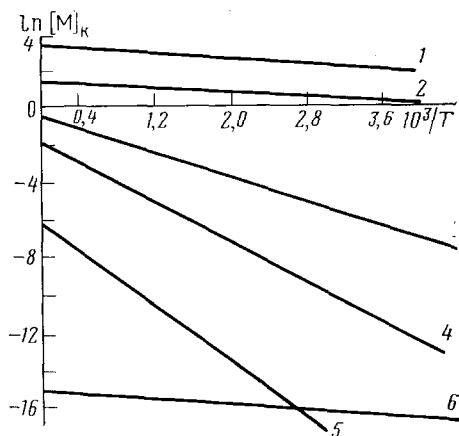


Рис. 4

Рис. 3. Значения ΔG полимеризации лактамов (1) и циклоалканов (2) в зависимости от числа членов в цикле (n)

Рис. 4. Зависимость $\ln [M]_k$ от $1/T$ при полимеризации лактамов с различным числом членов в цикле: 1 — α -пирролидон; 2 — α -пиперидон; 3 — ϵ -капролактam; 4 — ζ -энантолактam; 5 — η -каприллактam; 6 — лауриллактam

чине, а для 12- и 13-членных циклических амидов величина ΔH реакции полимеризации ничтожно мала, и полимеризация протекает в основном за счет изменения энтропии.

На рис. 3 представлены значения ΔG полимеризации лактамов и циклоалканов²⁵ в зависимости от числа членов в цикле. Как видно из рис. 3, характер изменения величины ΔG реакции полимеризации для лактамов и циклоалканов весьма близок. Величина ΔG для 5- и 6-член-

ных циклов имеют близкие к нулю значения и для больших циклов принимают отрицательные значения.

С помощью уравнения

$$\ln [M]_k = \frac{\Delta H^0}{R \cdot T_{\text{пр}}} - \frac{\Delta S^0}{R},$$

выражающего зависимость равновесной (критической) концентрации мономера $[M]_k$ от предельной температуры полимеризации²⁷, нами вычислены критические концентрации мономеров при 25°С (табл. 6);

ТАБЛИЦА 6

Равновесие «полимеризация — деполимеризация»

Лактам	$[M]_k$ при 25°С, моль/л	$T_{\text{пр}}$ для чистого мономера, °С
α -Пирролидон	6,3	—
α -Пиперидон	1,2	60 ⁶³
ϵ -Капролактam	$2,1 \cdot 10^{-3}$	254 ⁶⁴
ξ -Энантолактam	$1,4 \cdot 10^{-5}$	—
η -Каприллактam	$4,3 \cdot 10^{-9}$	—
Пеларгонлактam	$4,0 \cdot 10^{-8}$	—
Каприллактam	$3,6 \cdot 10^{-7}$	—
Ундеканлактam	$7,8 \cdot 10^{-6}$	—
Лауриллактam	$8,2 \cdot 10^{-8}$	—

приведены также предельные температуры для 6- и 7-членных лактамов.

Поскольку ΔH^0 — отрицательная величина, то с повышением температуры концентрация мономера в равновесии с полимером возрастает, и зависимость $\ln [M]_k$ от $1/T$ представляет собой прямую линию, характеризующуюся отрицательным наклоном ($\text{tg } \alpha = \Delta H^0/R$) и отсекающую на оси ординат отрезок $\Delta S^0/R$ (рис. 4). Приведенные в табл. 6 и на рис. 4 данные указывают на высокие критические концентрации в равновесии «полимеризация \rightleftharpoons деполимеризация» для 5- и 6-членных лактамов, что в конечном итоге предопределяет сравнительно невысокую равновесную степень полимеризации этих лактамов.

Таким образом, можно заключить, что полимеризация 7—13-членных лактамов является термодинамически возможной (ΔG отрицательная). Небольшие положительные величины ΔG реакций полимеризации α -пирролидона и α -пиперидона и весьма значительные погрешности определения термодинамических характеристик не позволяют сделать заключение о термодинамической способности к полимеризации 5- и 6-членных циклических амидов.

Принимая во внимание лишь термодинамический фактор, можно представить ряд реакционной способности лактамов в зависимости от размера цикла:

$$9 > 10 > 13 > 11 > 12 > 8 > 7 \gg 6,5.$$

III. КИНЕТИЧЕСКИЙ ПОДХОД

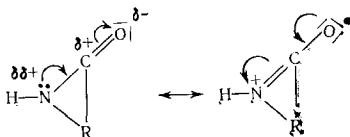
Отрицательная величина ΔG не означает, однако, что полимеризация возможна в любых условиях. Вероятность осуществления термодинамически разрешимой полимеризации зависит уже от ее кинетической разрешимости, т. е. от того, протекает ли данный процесс с заметной скоростью в выбранных условиях реакции. Кинетическая способность мономеров к полимеризации определяется подвижностью соответствующих связей в условиях реакции, поскольку термодинамически

неустойчивые соединения могут быть вполне устойчивы кинетически и не будут полимеризоваться, если не содержат лабильной связи.

В качестве примера можно привести циклоалканы, для которых, несмотря на значительную термодинамическую неустойчивость^{25, 55}, еще практически не найдены условия полимеризации.

1. Химическое строение мономера

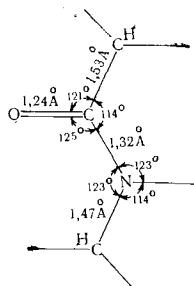
Гетероциклические соединения, к которым относятся лактамы, способны к избирательному раскрытию цикла по месту гетеросвязи. Однако этот факт связан не с тем, что гетеросвязь энергетически менее прочна, чем С—С-связь (энергия связи С—С составляет 63 ккал/моль, С—N—66 ккал/моль, и С—О—79 ккал/моль), а со способностью к поляризации под действием различных химических агентов. Схематически поляризуемость лактамового цикла можно представить следующим образом:



Электроноакцепторная карбонильная группа вызывает смещение электронной плотности (—M-эффект; индукционным эффектом N—H-связи можно пренебречь), вследствие чего амидная группа является поляризованной. Возможность гиперконъюгационного эффекта в молекуле лактама обсуждалась выше.

Наличие резонансного эффекта в амидной группе было доказано Полингом и Кори⁵⁶, которые провели весьма тщательное исследование NH—CO-группы с применением метода дифракции рентгеновских лучей. Данные об углах между связями и межатомных расстояниях для амидных соединений представлены на рис. 5.

Рис. 5. Амидные связи⁵⁶

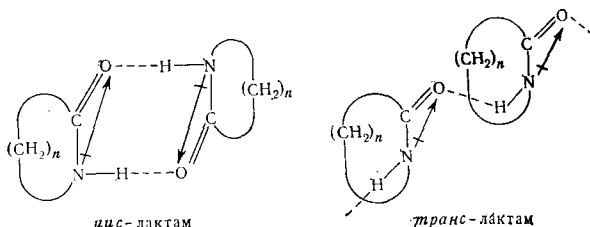


Из рассмотрения рис. 5 очевидно, что длина связи С—N в амидной группе короче нормальной величины для изолированной С—N-связи, равной 1,5 Å.

Этот результат является доказательством некоторой степени двое-связности этой связи. В этом случае группа NH—CO—плоская и все ее валентные связи, показанные на рис. 5, лежат в плоскости рисунка; это и делает возможным существование *цис*- и *транс*-форм (см. выше).

Существование *цис*- и *транс*-конфигураций лактамов можно обнаружить путем измерения диэлектрической постоянной бензольных растворов при переменной концентрации. *Цис*-лактамы, подобно ациклическому амиду, образует за счет водородных связей димер, в котором два элект-

рических момента (стрелки в формуле) взаимно уравниваются.



При повышении концентрации увеличивается ассоциация молекул, и в случае *цис*-лактама происходит уменьшение электрической проницаемости. *Транс*-лакта́м, напротив, может образовывать только линейный ассоциат, в котором электрические моменты аддитивно суммируются, и поэтому электрическая проницаемость в бензольном растворе увеличивается с повышением концентрации.

ТАБЛИЦА 7

Дипольные моменты лактамов ⁵⁷ (измеренные в бензоле)

Число членов в цикле, <i>n</i>	5	6	7	8	9	10	11	13
Дипольный момент, (<i>D</i>)	3,55	3,83	3,88	3,86	3,85	3,79	3,78	3,78

ТАБЛИЦА 8

Значения константы равновесия и теплоты реакции присоединения хлористого водорода к амидной группе ⁵⁹

Амидное соединение	<i>K</i>			—Δ <i>H</i> , ккал/моль
	20° С	40° С	55° С	
α-Пирролидон	159	68	—	7,64
α-Пиперидон	164	79	—	6,58
ε-Капролакта́м	177	124	91	3,15
ξ-Энантолакта́м	107	82	82	1,63
Капри́нлакта́м	83	45	45	3,70
N-Метил-α-пиперидон	49	38	—	2,34
N-Метил-ε-капролакта́м	35	20	12	5,12
N, N'-Дибутилацета́мид	35	22	—	4,14
N-Гексилацета́мид	58	48	—	2,16

Представленные в табл. 7 данные по дипольным моментам лактамов показывают, что величина дипольного момента мало зависит от числа членов в лактамном цикле, хотя для пятичленного лактама она несколько ниже.

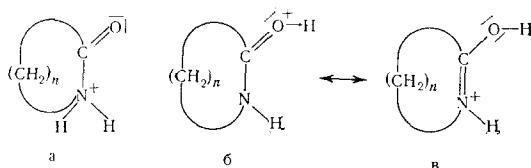
Здесь уместно рассмотреть работы Огата ⁴⁸⁻⁵⁰, посвященные влиянию резонансного эффекта амидной группы на способность лактамов к полимеризации. Автор исследовал реакцию присоединения хлористого водорода к некоторым циклическим, а также линейным амидам с помощью ИК-спектроскопии. Константа равновесия между амидной группой и HCl рассчитывалась по уравнению

$$K = \frac{[-\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2\text{CO}-]}{[-\text{NHCO}-] \cdot [\text{H}^+]}$$

Из наклона кривой, выражающей линейную зависимость между $\ln K$ и равновесными значениями абсолютной температуры, определены теп-

лоты реакции присоединения HCl к амиду. Табл. 8 показывает средние значения константы равновесия рассматриваемой реакции присоединения для некоторых амидных соединений. На основании полученных результатов автор делает заключение о сравнительной основности лактамного ряда. Наибольшей основностью, по мнению автора⁵⁰, обладают 7- или 8-членные лактамы. По мере увеличения лактамного цикла основность уменьшается, как это видно из табл. 8. Для 5-, 6-членных циклов способность к протонированию также ниже, чем для 7-членного лактама. По исчезновению характеристической частоты для >N—H поглощения и появлению новой частоты, характерной для поглощения >NH_2 , Огата делает заключение о присоединении протона к азотному атому амидной группы.

Заметим, что протонирование азота (а) приводит к исчезновению резонансной стабилизации, тогда как протонирование кислорода не привело бы к этому (структуры б и в),



и, следовательно, система с протонированным кислородом должна быть более устойчивой.

Тем не менее ряд авторов^{58, 59} разделяют мнение Огата о протонировании азота амидной группы лактама.

Выше уже указывалось, что, по мнению Огата^{49, 50}, 8-членный лактам содержит эквивалентное количество *цис*- и *транс*-формы. На основании этого автор заключает, что если количества двух конформаций амидной группы становятся равными, резонансный эффект амидной группы уменьшается и следствием этого является увеличение полимеризационной способности лактамов, что, как нам кажется, является маловероятным. Как было показано выше, резонансный эффект амидной группы лактама при оценке реакционной способности циклических амидов играет определенную роль, но далеко не определяющую.

Таким образом, кинетическая вероятность полимеризации лактамов в значительной степени определяется химическим строением мономера, а именно:

- 1) конформацией молекул (наличие *цис*- и *транс*-изомеров);
- 2) стабилизацией амидной группы за счет мезомерного, индукционного и гиперконъюгационного эффектов;
- 3) полярностью молекул (наличием водородных связей или диполь-дипольными взаимодействиями);
- 4) основностью мономера.

2. Полимеризуемость лактамов в зависимости от типа инициирования

От химического строения мономера зависит, какой тип инициатора — радикал, катион или анион — является наиболее подходящим в том или ином случае.

Сведений о радикальной полимеризации лактамов в литературе нет. По катионному механизму удалось запolyмеризовать практически все незамещенные лактамы, за исключением шестичленного цикла.

Использование метода анионной скоростной полимеризации лактамов позволило расширить круг мономеров, пригодных для получения полиамидов.

Так, ранее считавшиеся неспособными к полимеризации α -пиперидон и α -пирролидон^{28, 60, 61}, были заполимеризованы в присутствии анионных катализаторов⁶². Ней с сотр.⁶³⁻⁶⁵ осуществил анионную полимеризацию этих лактамов в присутствии N-ацильных соединений и натриевых солей соответствующих лактамов при нагревании реакционной смеси до температуры, несколько превышающей температуру плавления мономеров, но не выше 60°. Введение N-ацильного соединения (активатора) при проведении реакции полимеризации позволило резко повысить выход полимера по сравнению с теми же условиями, но в отсутствие активатора. Несколько позже полимеризация α -пирролидона была осуществлена Нейем в присутствии четвертичных аммонийных оснований⁶⁶.

Барнес, Ньюми и Ней⁶³, используя те же самые условия реакции, что и при полимеризации α -пирролидона⁶⁵, показали возможность полимеризации 6-членного лактама — α -пиперидона. Однако полимеризация α -пиперидона протекает значительно труднее, чем полимеризация 5-членного лактама. Приведенные выше работы Нейя с сотр. имеют большое теоретическое значение, так как на основании этих работ установлено, что 5- и 6-членные лактамы, считавшиеся ранее устойчивыми и неспособными к полимеризации, являются вполне реакционноспособными мономерами, образующими полиамиды в относительно мягких условиях. Несколько позже появился ряд других патентных сообщений, касающихся анионной полимеризации α -пирролидона⁶⁷⁻⁷⁸ и α -пиперидона⁷⁴⁻⁷⁸, подтверждающих способность этих соединений образовывать высокомолекулярные продукты.

Метод анионной полимеризации 5- и 6-членных лактамов в присутствии активирующих N-ациламидных соединений был успешно использован для полимеризации различных лактамов, содержащих больше 6 членов в цикле — ϵ -капролактама, ζ -энантолактама, η -каприллактама и других. Зависимость полимеризуемости мономеров от типа инициатора иллюстрируется данными табл. 9, из которой видно, в присутствии

ТАБЛИЦА 9

Примеры полимеризации лактамов в зависимости от типа иницирования

Число членов в цикле, <i>n</i>	Мономер	Тип иницирования			
		катионный	ссылка на литературу	анионный	ссылка на литературу
5	α -Пирролидон	+	50	+	85—93
6	α -Пиперидон	—	50	+	85—94
7	ϵ -Капролактam	+	50, 79—81	+	85—100
8	ξ -Энантолактam	+	81, 82	+	87—102
9	η -Каприллактam	+	79, 81	+	87—102
10	Пеларгонлактam	—	—	+	87—102
11	Каприллактam	+	50	+	87—102
12	Ундеканлактam	—	—	+	87—89, 91—102
13	Лауриллактam	+	83—84	+	87, 88, 91—102

каких инициаторов образуются полимеры высокого молекулярного веса. При этом, хотя термодинамически полимеризация 5- и 6-членных лактамов не разрешена, кинетически полимеризация α -пиперидона возможна только в присутствии инициаторов определенного типа.

При сопоставлении способности к полимеризации лактамов в зависимости от размера цикла показано, что наибольшей склонностью к полимеризации обладают 8- и 9-членные лактамы и несколько худшей — 7-членные; способность к полимеризации 5- и 6-членных лактамов значительно ниже, в особенности 6-членных (имеющиеся данные приведены в табл. 10).

ТАБЛИЦА 10
Способность лактамов к полимеризации в зависимости от размера цикла

Тип иницирования	Ряд реакционной способности циклов различного размера	Ссылка на литературу
Ацилирующий агент	$8,7 > 13 \gg 5,6$	53, 103
Вода	$8 > 7 > 11 \gg 5,6$	50
HCl	$7 > 8 \approx 9 \gg 5,6$	85

Порядок активности лактамов очень близок к ожидаемому по изменениям изобарно-изотермического потенциала, хотя и имеются определенные колебания. Так, по данным⁵⁰, при катионной полимеризации термодинамически менее устойчивый 11-членный лактам является менее реакционноспособным, чем 7-членный — термодинамически более устойчивый — лактам. Причина этой кажущейся аномалии может заключаться, по нашему мнению, не в том, что при 257°С ε-капролактam является более реакционноспособным, чем капринлактam, а в том, что в выбранных условиях реакции не было достигнуто термодинамического равновесия для 11-членного лактама и, следовательно, данные Ogata⁵⁰

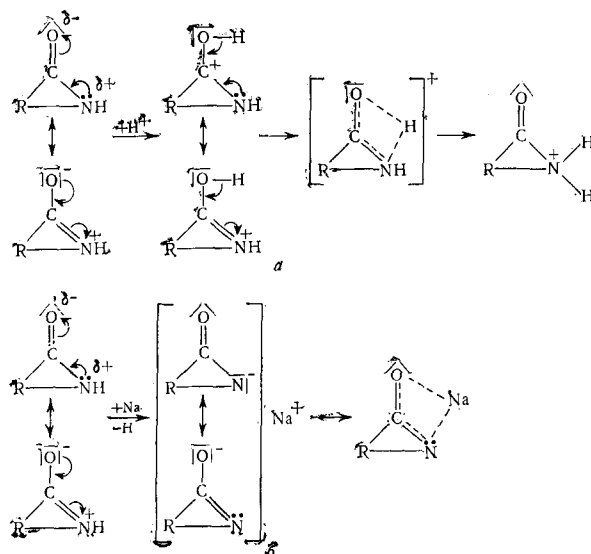


Рис. 6. Механизм иницирования катионной (а) и анионной (б) полимеризации лактамов

представляют собой кинетические закономерности полимеризации лишь в выбранных условиях проведения процесса. Вероятно, с увеличением температуры реакции сравнительные скорости полимеризации рассматриваемых лактамов будут выравниваться, и можно подобрать такие

условия проведения полимеризации, когда термодинамически менее выгодный лактам будет более реакционноспособным и с кинетических позиций по сравнению с лактамом, термодинамически более стабильным.

Интересно отметить, что 5- и 6-членные лактамы значительно более реакционноспособны в условиях анионной полимеризации, чем в условиях полимеризации, инициируемой соляной кислотой или водой. Это можно объяснить с точки зрения различия механизма реакции в этих условиях (рис. 6). При анионной полимеризации лактамное кольцо активируется нуклеофильным агентом. В случае полимеризации под влиянием воды или кислот имеет место электрофильная атака на лактамный цикл. Благодаря низкой электронной плотности амидной группы эта реакция протекает не столь легко, как в случае с сильным нуклеофилом. В результате анионная полимеризация является более быстрой и менее селективной реакцией, чем обе другие реакции.

Лактамы, неспособные к полимеризации в присутствии воды или кислот, легко полимеризуются по анионному механизму. Эти различия в реакционной способности проявляются также при сравнении необходимых для полимеризации температур. Так, для полимеризации, инициируемой водой или кислотой, так же, как и для других случаев катионной полимеризации, обычно необходимы температуры порядка 250°C . Анионная полимеризация протекает при значительно более низких температурах.

IV. ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ЛАКТАМОВ

Существует много данных о влиянии заместителей на реакционную способность лактамов, которая оказалась более низкой, чем реакционная способность незамещенных циклических амидов¹⁰⁴⁻¹¹¹.

Дайнтон с сотр.^{25, 28} показали на полуэмпирических расчетах свободных энергий гипотетических реакций полимеризации циклоалканов, что замещение всегда уменьшает реакционную способность (рис. 7).

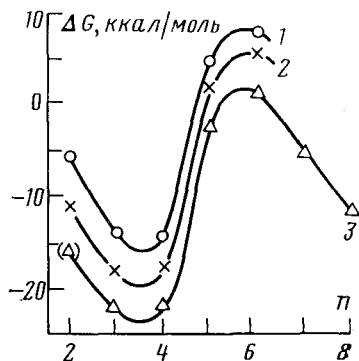


Рис. 7. Изменение свободной энергии полимеризации циклоалканов в стандартных условиях в зависимости от размера кольца (n). 1 — 1,1-диметилпроизводные циклоалканов; 2 — метилпроизводные циклоалканов; 3 — незамещенные циклоалканы

Вычисления показали, что заместитель в кольце циклопарафинов влияет на энтальпию и энтропию полимеризации кольца данной величины^{25, 28}. Авторы полагали, что результаты проведенных расчетов будут справедливы, по крайней мере качественно, для полимеризации гетероциклических соединений, что впоследствии было подтверждено на большом экспериментальном материале (табл. 11).

ТАБЛИЦА 11

Тепловые эффекты и полимеризационная способность замещенных лактамов

Число атомов в цикле, <i>n</i>	Лактам *	$-\Delta H$, ккал/моль	Ссылка на литературу	Полимеризационная способность	Инициатор	Ссылка на литературу
5	α -Пирролидон	1,3	32	+	вода, щелочь	50,103,113
	1-метил-	0,8	112	—	щелочь	113
	5-метил-	—	—	—	вода, щелочь	113
	4-карбоксих-	—	—	+	—	114
6	N-метил-	0,8	33,112	—	вода, к-та, щелочь	33,52
	α -Пиперидон	1,1	32	+	щелочь	52,53,103
	1-метил-	—	—	—	щелочь	113
	N-метил-	-0,5	33,112	—	щелочь	113
7	ϵ -Капролактam	3,3	38	+	вода, к-та, щелочь	50,79,103
	1-метил-	2,3	112	+	вода, щелочь	112,113
	5-метил-	3,8	33	+	6,6 соль **	52
	7-метил-	3,8	33	+	6,6 соль **	52
	7-этил-	4,5	115	+	вода, к-та	115
	7-пропил-	3,4	115	+	вода, к-та	115
	5- <i>n</i> -гептил-	—	—	—	6,6 соль **, вода	116
	5-фенил-	—	—	—	вода	113
	1,1-диметил-	4,8	117	+	вода, щелочь	117
	N-метил-	2,3	33,112	—	вода, щелочь	48,123
	ζ -Энантолактam	5,4	38	+	вода, щелочь	52,85
	1-метил-	3,9	33,112	+	вода, щелочь	52,113
8	8-этил-	6,8	115	+	вода, к-та	115
	8-пропил-	4,9	115	+	вода, к-та	115
	N-метил-	3,9	33,112	+	вода	52,123
	η -Каприллактam	7,8	34	+	вода, к-та, щелочь	34,79,118
	N-метил-	—	—	+	вода, щелочь	118
13	N- <i>n</i> -бутил-	—	—	+	вода, щелочь	118
	Лауриллактam	1,5	41,42	+	вода, к-та, щелочь	42,118
	N-метил-	—	—	+	вода, щелочь	118
	N- <i>n</i> -бутил-	—	—	+	вода, щелочь	118

* Положения в цикле авторы нумеруют от гетероатома.

** 6,6 соль — гексаметилендиаммонийадипинат

Как видно из приведенной таблицы, влияние заместителей на полимеризационную способность лактамов весьма различно и зависит как от размера заместителя, его положения в цикле и числа заместителей, так и от величины лактамного кольца.

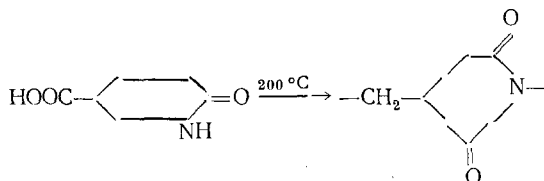
1. С-замещенные лактамы

5- и 6-Членные кольца. Известно ¹¹⁹, что заместители облегчают реакцию замыкания кольца, смещая тем самым равновесие реакции мономер \rightleftharpoons полимер в сторону мономера. Пяти- и шестичленные лактамы уже при наличии одного алкильного заместителя при атоме углерода теряют способность к полимеризации (см. табл. 11).

Изучение циклизации 4-бром-бутиламина показывает, что заместители могут в значительной степени увеличивать скорость образования 5-членного кольца ¹²⁰. Оценка влияния термодинамических характеристик на полимеризационную способность замещенных лактамов в настоящее время затруднительна, так как данные по энтропии полимеризации таких лактамов отсутствуют. По мнению Куббона ⁵², заместитель в цикле лактама незначительно меняет энтропию по сравнению с незамещенным лактамом, но заметно увеличивает энтропию циклизации лактама, и тем больше, чем более громоздким является заместитель.

Таким образом, можно заключить, что и энтропийный и энтальпийный эффекты заместителя делают свободную энергию реакции циклизации лактама более отрицательной по сравнению со случаем незамещенного аналога, в результате чего равновесие сдвинуто в сторону циклического соединения.

Описанное авторами¹¹⁴ легкое превращение 4-карбокси- α -пирролидона при нагревании выше его точки плавления в полиамид представляет собой значительное отступление от обычного поведения замещенных карбонильных циклических мономеров.



Такая способность к полимеризации, по всей вероятности, может быть объяснена наличием реакционной способности заместителя в лактаме, изомеризующегося при нагревании в циклический имид.

7- и 8-Членные кольца. Если тепловые эффекты полимеризации С-замещенных 5- и 6-членных лактамов уменьшаются по сравнению с незамещенными аналогами, то для 7- и 8-членных замещенных лактамов ΔH может быть как больше, так и меньше энтальпии соответствующих циклических амидов. Не имея данных об изменении энтропии полимеризации рассматриваемых соединений, можно лишь предположить, что и в данном случае термодинамические характеристики заместителя способствуют реакции циклизации, смещая равновесие полимер \rightleftharpoons мономер в сторону последнего. Это подтверждается данными по равновесным концентрациям, найденным при полимеризации замещенных лактамов с 7- и 8-членными кольцами (табл. 12).

ТАБЛИЦА 12
Равновесная концентрация мономеров при полимеризации 7-и 8-членных лактамов⁵²

Лактам *	Содержание лактама при равновесии, вес. %	T, °C	Инициатор, %
ϵ -Капролактam	7	260	6,6 соль, 5
5-метил	8,8	254	» , 10
7-метил	9,5	254	» , 7
Смесь изомеров 4-метил-и 6-метил-	12,2	254	» , 5
5-этил-	30,2	254	» , 10
5-н-пропил-	41	254	» , 10
5-изопропил-	37	254	» , 20
5-трет-бутил-	74	254	» , 20
5-циклогексил-	50	254	» , 20
ξ Энантолактam	0	260	вода, 4
8-этил-	3	260	вода, 2
8-н-пропил-	6	260	вода, 2
N-метил-	20	260	вода, 2

* Положения в цикле авторы нумеруют от гетероатома.

Приведенные в табл. 12 данные показывают, что введение заместителя в кольцо лактама приводит к увеличению равновесной концентрации мономера в системе мономер — полимер, причем влияние замести-

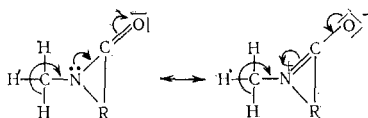
теля на процесс полимеризации лактамов сказывается тем больше, чем больше объем заместителя.

9-13-Членные кольца. Существуют противоречивые данные о влиянии заместителя на образование 9-членных лактамных колец^{121, 122}. Однако имеющиеся результаты по полимеризации различных лактамов указывают, что влияние заместителей на способность к полимеризации лактамов сказывается тем меньше, чем больше размер цикла.

2. N-замещенные лактамы

Как видно из табл. 11, напряженность циклов N-замещенных лактамов значительно меньше напряженности циклов незамещенных лактамов и соответственно значительно ниже их способность к полимеризации¹¹². Есть данные о способности к полимеризации N—CH₃- ζ -энантиолактама¹¹¹ и N—CH₃-лауриллактама¹¹⁸. Полимеризация N—CH₃- ϵ -капролактама исследовалась многими авторами^{48, 53, 106, 108} в условиях как гидролитической, так и анионной полимеризации. Возможность полимеризации N-метил- ϵ -капролактама, указанная в одной из работ¹²⁴, подвергается большим сомнениям^{48, 53, 110, 111}. Исследовалась также способность к анионной полимеризации N-ацетоацетил- ϵ -капролактама¹²⁵; оказалось, что N-ацетоацетил-замещенный лактам не только не вступает в реакцию полимеризации, но и ингибирует процесс полимеризации ϵ -капролактама.

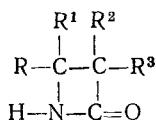
Прохазка¹⁰⁸ высказал предположение, что необходимым условием полимеризуемости лактамов является присутствие водорода в амидной группе. Того же мнения придерживаются Ямото¹⁰⁷ и Холл¹¹³. Огата⁴⁹, основываясь на данных ИК-спектроскопии 5-, 6- и 7-членных лактамов, пришел к выводу, что отсутствие способности к полимеризации является общим свойством для всех N-замещенных лактамов. Причиной, по мнению автора⁴⁹, является высокая устойчивость этих циклов, обусловленная увеличением резонансного эффекта в амидной группе в результате N-замещения, а не отсутствие атома водорода:



Увеличение резонансной стабилизации N-замещенных лактамов за счет индуктивного эффекта алкильных групп должно привести к увеличению дипольного момента молекулы. В самом деле, по данным¹¹⁰, дипольный момент для N—CH₃- ϵ -капролактама равен 4,23 (ср. с $\mu=3,89$ для ϵ -капролактама, табл. 7).

Способность к полимеризации N-замещенных 8—13-членных лактамов указывает на уменьшение влияния заместителя с увеличением размера кольца⁵².

Что же касается замещенных β -лактамов общей формулы



где R=H, алкил, арил, алкарил, аралкил; R¹, R², R³=H, CH₃, C₂H₅, то и в случае наиболее реакционноспособных четырехчленных цикличе-

ских амидов было найдено, что увеличение замещения уменьшает тенденцию к полимеризации^{12б}.

Таким образом, рассматривая влияние заместителей на реакционную способность лактамов, можно считать доказанным следующие положения.

1. Заместитель снижает реакционную способность лактамов.
2. Влияние заместителя тем больше, чем меньше размер лактамного кольца.

3. Увеличение размера заместителя в лактамном кольце также приводит к снижению реакционной способности циклического амида.

4. Реакционная способность лактамов зависит от положения заместителя в цикле.

По-видимому, можно систематизировать данные по полимеризации замещенных лактамов, исходя из легкости образования циклического мономера. Два фактора действуют при циклизации. Первый — энтальпийный эффект, величина которого является функцией размера кольца и наличия заместителей. Второй фактор — легкость, с которой группы на конце цепи могут сближаться на необходимое для циклизации расстояние, — это энтропийный эффект. Вероятность циклизации уменьшается с увеличением длины цепи, что, очевидно, приводит к уменьшению энтропии циклизации.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Синтетические гетероцепные полиамиды, Изд-во АН СССР, М., 1962.
2. J. Holmek, J. Vylet, Techn. Praca, 15, 600 (1963).
3. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. А. Сергеев, В. В. Курашев, Р. Б. Шлейфман, в сб. Госини машиноведение, «Наука», М., 1968, стр. 12.
4. В. В. Коршак, А. М. Коган, В. А. Сергеев, Р. Б. Шлейфман, Л. Б. Гуревич, Г. Б. Андрион, сб. Высокомолекулярные соединения. Гетероцепные высокомолекулярные соединения, «Наука», М., 1963, стр. 24.
5. М. А. Эль Азмири, В. В. Коршак, В. А. Сергеев, З. Ф. Сайкина, Высокомол. соед., А9, 944 (1967).
6. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, Р. Б. Шлейфман, Л. Б. Данилевская, Там же, 8, 519 (1966).
7. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. И. Зайцев, В. В. Курашев, Т. М. Бабчиницер, Там же, А12, 416 (1970).
8. J. Czerny, Plast mod. et élastomères, 21, 107 (1969).
9. О. П. Рокачевская, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, Высокомол. соед., 7, 1092 (1965).
10. J. Sebenda, P. Cefelin, D. Doskočilova, Collect. Czechosl. Chem. Commun., 29, 1138 (1964).
11. Ю. Л. Панкратов, Г. И. Кудрявцев, Высокомол. соед., 6, 1862 (1964).
12. А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, С. И. Мурашкина, А. А. Стрельцова, К. Е. Кузнецов, М. П. Лазарева, М. Н. Портнова, Там же, А9, 915 (1967).
13. Y. Yamashita, Y. Murase, K. Ito, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 11, 435 (1973).
14. Y. Yamashita, H. Matsui, K. Ito, Там же, 10, 3577 (1972).
15. O. Wichterle, V. Gregor, J. Polymer Sci., 34, 309 (1959).
16. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, Е. Л. Баранов, Пласт. массы, 12, 3 (1965).
17. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, Е. Л. Баранов, ДАН СССР, 160, 349 (1965).
18. T. Yamaguchi, J. Maezawa, E. Sasaki, M. Kawamoto, Kobunshi Kagaku, 30, 338 (1973); РЖХим, 1974, 4С199.
19. M. Matzner, D. L. Schober, J. E. McGrath, European Polymer J., 9, 469 (1973).
20. О. Вихтерле, Я. Шебенда, Я. Краличек, Химия и технология полимеров, 7, 39 (1961).
21. А. В. Волохина, Хим. волокна, 1, 3 (1966).
22. Х. Эскигути, Успехи химии, 38, 2075 (1969).
23. J. Sebenda, J. Macromol. Sci. Chem., A6, 1145 (1973).
24. А. А. Стренихеев, Докт. диссерт., МГУ, 1950.
25. F. S. Daiton, T. R. E. Delvin, P. A. Small, Trans. Faraday Soc., 51, 1710 (1955).
26. E. L. Eliel, Stereochemistry of Carbon Compounds. McGraw-Hill Book Company, N. Y., 1962, chap. 7.

27. Д. Оудиан, Основы химии полимеров, «Мир», М., 1974, стр. 66, 450.
28. P. A. Small, Trans Faraday Soc., 51, 1717 (1955).
29. H. K. Hall, Jr., Schneider A. K., J. Amer. Chem. Soc., 80, 6409 (1958).
30. D. H. Barton, R. C. Cookson, Quart. Rev., 10, 72 (1956).
31. А. А. Стрепихеев, Успехи химии и технологии полимеров, Госхимиздат, М., 1957, стр. 3.
32. В. П. Колесов, И. Е. Пауков, С. М. Скуратов, Ж. физ. химии, 36, 770 (1962).
33. А. А. Стрепихеев, С. М. Скуратов, О. Н. Качинская, Р. С. Муромова, Е. П. Брыкина, С. М. Штехер, ДАН СССР, 102, 105 (1955).
34. А. К. Бонецкая, С. М. Скуратов, Н. А. Лукина, А. А. Стрельцова, К. Е. Кузнецова, М. Н. Лазарева, Высокомол. соед., Б10, 75 (1963).
35. С. М. Скуратов, А. А. Стрепихеев, В. В. Воеводский, Е. Н. Канарская, ДАН СССР, 86, 1155 (1952).
36. С. М. Скуратов, В. В. Воеводский, А. А. Стрепихеев, Е. Н. Канарская, Р. С. Муромова, Н. В. Фок, Там же, 95, 591 (1954).
37. S. Skuratov, M. Kosina, B. Kalmikova, Bull. Chem. Thermodynamics, № 2, 30 (1959).
38. А. К. Бонецкая, С. М. Скуратов, Высокомол. соед., А11, 532 (1969).
39. O. Wichterle, J. Tomka, J. Sebenda, Collect. Czechosl. Chem. Commun., 29, 485 (1964).
40. Z. Bučač, B. Čefelin, D. Doskočilova, J. Sebenda, Там же, 29, 2615 (1964).
41. J. Brandrup, E. H. Immergut, Polymer Handbook, Intersci. Publ., John Wiley, N.Y., 1966, p. 11.
42. K. Dachs, E. Schwartz, Angew. Chem., Intern. Ed., 1, 430 (1962).
43. И. Е. Пауков, Канд. диссер., МГУ, 1960.
44. В. П. Колесов, И. Е. Пауков, С. М. Скуратов, ДАН СССР, 128, 130 (1959).
45. И. Е. Пауков, В. П. Колесов, С. М. Скуратов, Там же, 126, 325 (1959).
46. Н. В. Михайлов, М. В. Шаблыгин, Д. Н. Шигорин, ДАН СССР, 170, 1364 (1966).
47. М. В. Шаблыгин, Н. В. Михайлов, Ж. прикл. спектроскопии, 3, 56 (1965).
48. N. Ogata, Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 245 (1967).
49. N. Ogata, Там же, 34, 248 (1961).
50. N. Ogata, J. Polymer Sci., A1, 3151 (1963).
51. H. C. Brown, J. H. Brenster, H. Schechter, J. Amer. Chem. Soc., 76, 467 (1954).
52. R. C. P. Cubbon, Macromol. Chem., 80, 44 (1964).
53. N. Joda, A. Miyake, J. Polymer. Sci., 43, 117 (1960).
54. A. Tobolsky, A. Eisenberg, J. Amer. Chem. Soc., 81, 2302 (1959).
55. Б. А. Розенберг, Е. В. Людвиг, сб. Успехи химии полимеров, «Химия», М., 1966, стр. 222.
56. L. Pauling, R. B. Corey, Proc. Nat. Acad. Sci. Wash., 39, 263 (1953).
57. R. Huisgen, H. Walz, Ber., 89, 2616 (1956).
58. M. J. S. Dewar, The Electronic Theory of Organic chemistry, Oxford Univ. Press, London, 1949, 96.
59. E. H. White, J. Amer. Chem. Soc., 77, 6215 (1955).
60. W. H. Carothers, G. J. Berchet, Там же, 52, 5289 (1930).
61. F. S. Dainton, R. J. Ivin, Quart. Revs, 12, 82 (1958).
62. W. O. Ney, W. R. Nummy, CLE. Barnes, Пат. США 2638463 (1953); С. А. 47, 9624 (1953).
63. С. Е. Barnes, W. R. Nummy, W. O. Ney, Пат. США 2806841 (1957); С. А. 52, 3405 (1958).
64. С. Е. Barnes, W. O. Ney, W. R. Nummy, Пат. США 2711398 (1955); С. А. 49, 12851 (1955).
65. W. O. Ney, M. Croutner, Пат. США 2739959 (1956); С. А. 50, 13504 (1956).
66. Англ. пат. 976531 (1964); РЖХим, 1966, 21С302.
67. Пат. США 3069392 (1962); РЖХим, 1965, 23С238.
68. Пат. США 3210324 (1965); РЖХим, 1967, 1С388.
69. Японск. пат. 547 (1965); РЖХим, 1967, 1С305.
70. Пат. ФРГ 1134828 (1963); РЖХим, 1964, 1С172.
71. Пат. США 3060153 (1962); РЖХим, 1964, 12С173.
72. Пат. США 3075953 (1963); РЖХим, 1964, 18С205.
73. Пат. США 3213066 (1965); РЖХим, 1966, 12С326.
74. Пат. США 3036046 (1962); РЖХим, 1964, 5С151.
75. Пат. США 3158589 (1964); РЖХим, 1967, 3С260.
76. Пат. США 3016367 (1962); РЖХим, 1963, 10Т94.
77. Пат. США 3135719 (1964); РЖХим, 1966, 1С207.
78. Пат. США 3148174 (1964); РЖХим, 1966, 21С303.
79. О. Б. Соломатина, А. К. Бонецкая, С. М. Скуратов, Н. С. Ениколопан, Высокомол. соед., А11, 158 (1969).
80. S. Doubrawsky, F. Stelli, Makromolek. Chem., 113, 270 (1968).
81. А. К. Бонецкая, О. Б. Соломатина, Т. В. Сопова, Н. С. Ениколопан, Высокомол. соед., А14, 1414 (1972).

82. *Н. С. Ениколопан, А. К. Бонецкая, С. М. Скуратов*, Там же, 4, 1779 (1962).
83. Англ. пат. 1206422 (1970); РЖХим, 1971, 7С480.
84. Англ. пат. 1206423 (1970); РЖХим, 1971, 7С481.
85. *Н. Tani, Т. Konomi*, J. Polymer Sci., 4, 301 (1966).
86. *Т. Konomi, Н. Tani*, Там же, 7, 2255 (1969).
87. Японск. пат. 28315 (1969); РЖХим, 1970, 18С323.
88. Пат. США 345437 (1969); РЖХим, 1970, 16С355.
89. Японск. пат. 16956 (1970); РЖХим, 1971, 15С376.
90. Японск. пат. 16957 (1970); РЖХим, 1971, 15С377.
91. Пат. США 3216977 (1965); РЖХим, 1966, 8С270.
92. Пат. США 3138575 (1964); РЖХим, 1965, 22С201.
93. Пат. США 3696075 (1972); РЖХим, 1973, 14С351.
94. Англ. пат. 923450 (1963); РЖХим, 1964, 14С254.
95. Пат. США 3488325 (1970); РЖХим, 1971, 3С258.
96. Пат. США 3403135 (1968); РЖХим, 1969, 19С303.
97. Пат. ФРГ 1273195 (1969); РЖХим, 1970, 13С518.
98. Пат. США 3440227 (1969); РЖХим, 1970, 12С594.
99. Пат. США 3444142 (1969); РЖХим, 1970, 12С595.
100. Пат. США 3086962 (1963); РЖХим, 1965, 3С204.
101. Швейц. пат. 380952 (1964); РЖХим, 1966, 10С267.
102. Японск. пат. 29833 (1970); РЖХим, 1971, 17С466.
103. *Н. Sekiguchi, В. Coton*, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 11, 1601 (1973).
104. *З. А. Роговин, А. А. Стрепихеев, А. О. Прокофьева*, Ж. общ. химии, 17, 1231 (1947).
105. *A. Schaffler, W. Ziegenbein*, Chem. Ber., 88, 1374 (1955).
106. *Н. Jumoto, К. Ida, Н. Ogata*, Bull. Chem. Soc., Japan, 31, 249 (1958).
107. *J. Humoto*, J. Chem. Phys., 29, 1234 (1958).
108. *J. Prochaska*, Chem. Listy, 37, 202 (1943).
109. *W. Ziegenbein, A. Schaffler, R. Kaufould*, Chem. Ber., 88, 1906 (1955).
110. *Н. Ogata*, Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 813 (1959).
111. *А. В. Волохина, Б. П. Фабричный, И. Ф. Шалавина, Я. Л. Гольдфарб*, Высокомолек. соед., 4, 1829 (1962).
112. *М. П. Козина, С. М. Скуратов*, ДАН СССР, 127, 561 (1959).
113. *Н. К. Hall*, J. Amer. Chem. Soc., 80, 6404 (1958).
114. *К. Р. Klein, Н. К. Reimschuessel*, J. Polymer Sci., A9, 2717 (1971).
115. *О. Б. Саламатина, А. К. Бонецкая, С. М. Скуратов, Б. П. Фабричный, И. Ф. Шалавина, Я. Л. Гольдфарб*, Высокомолек. соед., 7, 485 (1965).
116. *L. E. Volinski, Н. R. Mighton*, J. Polymer Sci., 49, 217 (1961).
117. *J. Stehlicek, P. Cefelin, J. Sebenda*, Collect. Czechosl. Chem. Commun., 39, 539 (1974).
118. Англ. пат. 86079 (1961); Chem. Ab., 55, 27975 (1961).
119. *N. S. Alliger, V. Zalkov*, J. Org. Chem., 25, 701 (1960).
120. *R. F. Brown, N. van Gulick*, Там же, 21, 1046 (1956).
121. *A. T. Blomquist, E. S. Wheeler*, J. Amer. Chem. Soc., 77, 6307 (1955).
122. *A. T. Blomquist, С. J. Buck*, Там же, 81, 672 (1959).
123. *Р. С. Муромова, А. А. Стрепихеева, З. А. Роговин*, Высокомолек. соед., 5, 1096 (1963).
124. *А. С. Шпитальный, Е. А. Меос, А. Т. Серков*, Ж. общ. химии, 22, 1266 (1952).
125. *Г. И. Станченко, Г. А. Габриэлян, А. А. Конкин*, Высокомолек. соед., B9, 497 (1967).
126. *R. Graß, G. Lohaus, K. Börner, E. Schmidt, H. Bestian*, Angew. Chem., Internat. Ed., 1, 481 (1962).

Ордена Ленина Институт элементоорганических соединений АН СССР
Москва