

ческой плотности при  $\lambda_{\text{макс}}$  соответствующего радикала и его соли в видимой области спектра.

Если два компонента реагируют в мольных отношениях 2 : 1 = (R — V) : (M), то реакция не проходит до конца. Образовавшаяся соль I медленно превращается в неидентифицированный продукт зеленого цвета. Его возникновение связано, по-видимому, с протеканием медленных вторичных процессов с участием соли I. Поэтому для реакции необходимо брать по крайней мере четырехкратный избыток M по отношению к радикалу. При этом половина исходного радикала превращается в I. Фильтрат после отделения соли упаривался, избыток M и продукты реакции разделялись с помощью ТСХ в бензоле на силикагеле марки ЛС 5/40 (+13 % гипса) с люминесцентным индикатором. M идентифицировали по свидетелю. Полосу фиолетового цвета, относящуюся к продукту реакции, из силикагеля вымывали смесью спирта и ацетона. Остаток после упаривания растворителей в вакууме — грязнокоричневого цвета. При растворении его в бензоле и подкислении уксусной кислотой раствор становится красным и при хроматографировании в тонком слое бензолом дает количественно 1,3,5-трифенилформазан и нитромалонный эфир, идентифицированные по свидетелю («Silufol UV-254», бензол).

1. Розанцев Э. Г., Шолле В. Д. Органическая химия свободных радикалов.— М.: Химия, 1979.—343 с.
2. Томиленко Е. И., Станинец В. И., Вдовин Г. П. О реакции 1,3,5-трифенилвердазила с бромдицианметаном.— Химия гетероцикл. соединений, 1977, № 3, с. 417—418.
3. Взаимодействие стабильных вердазильных радикалов с соединениями, содержащими «положительный» галоген / Е. И. Томиленко, В. И. Станинец, В. П. Кухарь, И. П. Белецкая.— Докл. АН СССР, 1980, 252, № 1, с. 129—132.
4. Ингольд К., Робертс Б. Реакции свободнорадикального замещения.— М.: Мир, 1974.—255 с.
5. Willstätter R., Hottenrott V. Über Bromnitromalonsäureester.— Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1904, 37, N 2, S. 1775—1787.
6. Kuhn R., Trischman H. Über Verdasyale, eine neue klasse cyclischer N-haltiger Radikale.— Monatsh. Chem. 1964, 95, N 2, S. 457—479.
7. Schiele C., Halfer K., Arnold G. C<sub>3</sub>-Arylsubstituted triarylverdazyly.— Z. Naturforsch., 1967, 22b, N 2, S. 105.
8. Kuhn R., Neugebauer F. A., Trischmann H. Über Verdazyliumsalze.— Monatsh. Chem., 1966, 97, N 5, S. 1280—1289.
9. Лабораторная техника органической химии / Под ред. Б. Кейла.— М.: Мир, 1966.— 751 с.

Институт органической химии  
АН УССР

Поступила  
29 июля 1982 г.

УДК 541.127:547.785.5

## КИНЕТИКА СИНТЕЗА НЕКОТОРЫХ 2-АЛКИЛБЕНЗИМИДАЗОЛОВ

В. Р. Королева, Л. Е. Никулина, В. Г. Черненко

Имидазольные и бензимидазольные производные применяются в качестве термо- и светостабилизаторов, антистатиков различных полимеров, а в последнее время — катализаторов процесса отверждения эпоксидных смол и др. Нами исследуется процесс отверждения эпоксидных смол в присутствии 2-алкилбензимидазолов (АБИ).

Для синтеза АБИ предлагается несколько методов, но наиболее простым и удобным является синтез из *o*-фенилендиамина (*o*-ФДА) и карбоновых кислот при использовании различных катализаторов [1—4]. В работе [5] исследована кинетика синтеза 2-метилбензимидазола указанным способом в присутствии соляной кислоты как катализатора. Реакцию проводили в запаянной ампуле под давлением. Промышлен-

ное применение этого катализатора затруднено вследствие его большой летучести и агрессивности, а также необходимости проведения реакции под повышенным давлением.

Для использования АБИ в качестве ускорителей процесса отверждения эпоксидных смол необходимо было отыскать простой способ его синтеза, который можно широко применить в промышленности. Следует отметить получение 2-метилбензимидазола в присутствии полифосфорной кислоты [4], которая, однако, является дефицитным реагентом.

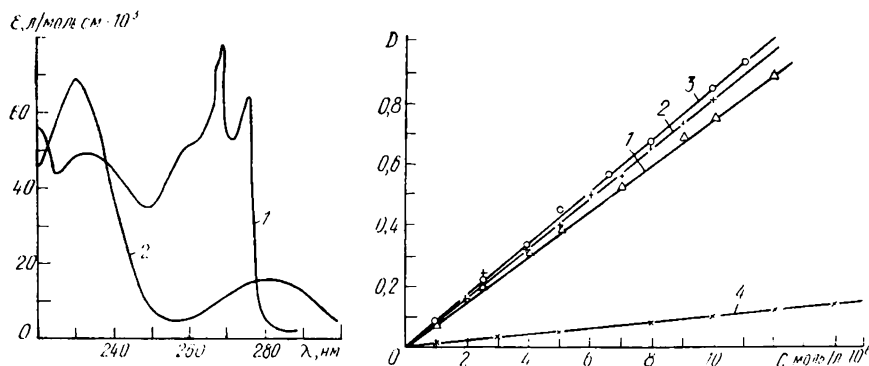


Рис. 1. Электронные спектры МБИ (1) и *o*-ФДА (2).

Рис. 2. Проверка соблюдения закона Бугера — Ламберта — Бера: 1 — МБИ,  $\epsilon = 77240$  л/моль·см; 2 — ПБИ,  $\epsilon = 89966$  л/моль·см; 3 — ЭБИ,  $\epsilon = 82344$  л/моль·см; 4 — *o*-ФДА,  $\epsilon = 10000$  л/моль·см.

Нами разработан простой метод синтеза АБИ в присутствии *o*-фосфорной кислоты как катализатора.

Цель настоящей работы — исследовать кинетику синтеза 2-метилбензимидазола (МБИ), 2-этилбензимидазола (ЭБИ) и 2-пропилбензимидазола (ПБИ) из *o*-ФДА и уксусной, пропионовой, а также масляной кислот в присутствии *o*-фосфорной кислоты как катализатора путем моделирования на ЭВМ.

Для экспериментального изучения кинетики синтеза АБИ использовали товарный *o*-ФДА, очищенный вакуум-сублимацией, и кислоты, очищенные вакуум-разгонкой. В качестве растворителя применяли диметилформамид, также очищенный вакуум-разгонкой. Катализатором служила реактивная 83—85 %-ная *o*-фосфорная кислота. Чистоту *o*-ФДА проверяли по температуре плавления, а жидких реагентов — методом мольной рефракции.

Исследования проводили при концентрации *o*-ФДА 2,4—2,5 моль/л и соотношении *o*-ФДА: кислота, равном 1 : 1 и 1 : 2. Реакцию осуществляли в трехгорлой колбе с мешалкой и обратным холодильником (без отгонки реакционной воды) в атмосфере инертного газа ( $\text{CO}_2$ ). Для поддержания постоянной температуры использовали ультратермостат УТ-15У-4.2, заполненный глицерином. Точность регулирования температуры составляла  $\pm 0,5^\circ$ .

Кинетику реакции изучали по изменению концентрации *o*-ФДА и АБИ в реакционной смеси. Концентрацию определяли фотометрическими методами: *o*-ФДА — по методике, описанной в работе [6], АБИ — по нашей.

Для разработки методики определения АБИ были сняты электронные спектры всех реагентов. Спектры снимали на спектрофотометре СФ-16 при толщине слоя 1 см, концентрации реагентов  $1 \cdot 10^{-5}$  моль/л в интервале длин волн 220—300 нм. В качестве растворителя использовали 5 %-ную ортофосфорную кислоту. Найдено, что все три производные бензимидазола имеют идентичные спектры (рис. 1), в которых наблюдаются четко выраженные максимумы при длине волн от 265 до 280 нм. *o*-ФДА имеет максимумы при 230 и 283 нм.

Для определения концентрации АБИ была выбрана длина волны 268 нм (первый максимум), при которой ошибка от поглощения *о*-ФДА наименьшая. Указанную ошибку устраняли введением соответствующей поправки в расчетную формулу. При данной длине волны проверяли соблюдение закона Бугера — Ламберта — Бера в области используемых концентраций для всех реагентов (рис. 2). Все экспериментальные точки удовлетворительно ложатся на прямую. Следовательно, оптическая плотность изменяется пропорционально изменению концентрации реа-

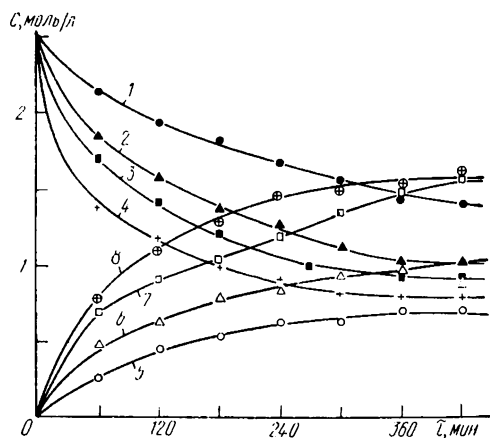


Таблица 1

Оценки дисперсии, соответствующие образованию определенного АБИ

| $T, ^\circ\text{C}$ | $S_1 \cdot 10^3$ | $S_2 \cdot 10^3$ | $S_3 \cdot 10^3$ |
|---------------------|------------------|------------------|------------------|
| 90                  | 2,46             | 1,89             | 1,63             |
| 100                 | 1,98             | 1,75             | 2,14             |
| 110                 | 2,16             | 2,01             | 1,76             |
| 120                 | 2,27             | 3,13             | 2,03             |

Рис. 3. Зависимость изменения концентрации *о*-ФДА (1, 2, 3, 4) и МБИ (5, 6, 7, 8) от времени при 70, 80, 90, 100°.

гентов и спектрофотометрический метод может быть использован для определения содержания в реакционной смеси АБИ. Ошибка определения составляет  $\pm 2\%$ .

Через определенные промежутки времени из реакционной смеси отбирали пробу (0,02—0,06 г с точностью  $\pm 0,0002$  г) и помещали в откалиброванную мерную колбу емкостью 50 мл. Проба растворялась в 5 %-ной фосфорной кислоте. Из полученного раствора отбирали 2 мл для определения *о*-ФДА по цветной окраске с ацетилацетиленом [6] и 1 мл для определения АБИ. 1 мл отобранной пробы разбавляли в 10 раз 5 %-ной фосфорной кислотой. На спектрофотометре СФ-16 при толщине слоя 1 см и длине волны 268 нм измеряли оптическую плотность приготовленного раствора и рассчитывали содержание АБИ в реакционной смеси. Таким образом определяли изменение концентрации *о*-ФДА и АБИ в зависимости от времени реакции при различных температурах.

При исследовании кинетики синтеза выбирали механизм реакции и оценивали кинетические параметры. Эту наиболее трудоемкую часть работы выполняли с помощью ЭВМ.

Для того, чтобы кинетические параметры были близки к реальным, а механизм — истинным, необходима аппроксимация большого числа экспериментальных данных. В соответствии с этим модель процесса синтеза АБИ проверяли на адекватность эксперименту в широком диапазоне условий.

Реакцию синтеза МБИ, ЭБИ и ПБИ изучали при соотношении *о*-ФДА: кислота, равном 1 : 1 и 1 : 2, и температуре 70, 80, 90, 100, 110 и 120°. Массив экспериментальных данных составил 320 опытных точек. На рис. 3 показано изменение концентрации *о*-ФДА и МБИ в зависимости от времени и температуры. Очевидно, что степень превращения увеличивается с повышением температуры и составляет в пределах указанных температур 45,0—70,0 %. Состояние равновесия наступает тем быстрее, чем выше температура.

Предполагаемую гипотезу о механизме реакции проверяли с помощью системы кинетических дифференциальных уравнений. Уравнения модели выражали суммарную скорость стадий по каждому

компоненту:

$$\frac{dC_i}{dt} = \sum_1^n k_q C_1 C_2 \dots, \quad (1)$$

где  $C_i$  — концентрация  $i$ -го вещества;  $n$  — количество стадий, в которых участвует описываемый реагент;  $k_q$  — константа скорости  $q$ -й стадии.

Одновременно с решением уравнения (1) на ЭВМ для получения интегральных кривых находили и константы скоростей стадий синтеза.

Результаты моделирования опытных данных показали, что наилучшим образом им отвечает такая схема процесса:



где А — о-ФДА; В — карбоновая кислота; С — ацилпроизводное; D — АБИ.

При моделировании в качестве критерия соответствия была выбрана сумма квадратов отклонений расчетных концентраций от экспериментальных по контролируемым реагентам А и D:

$$S = \sum_1^N [(C_{A_i}^3 - C_{A_i}^p)^2 + (C_{D_i}^3 - C_{D_i}^p)^2], \quad (3)$$

где  $N$  — число опытов;  $C_{A_i}^3$  и  $C_{D_i}^3$  — опытные концентрации в  $i$ -м опыте;  $C_{A_i}^p$  и  $C_{D_i}^p$  — рассчитанные по модели (1).

Значения оценок дисперсий отклонений, полученные в результате моделирования, приведены в табл. 1. Константы скорости отдельных стадий, соответствующие принятому механизму (2), представлены в табл. 2. Энергии активации  $W$  вычисляли на ЭЦВМ МИР-1 с использованием метода наименьших квадратов. Найденные константы скоростей подчиняются закону Аррениуса.

Таблица 2

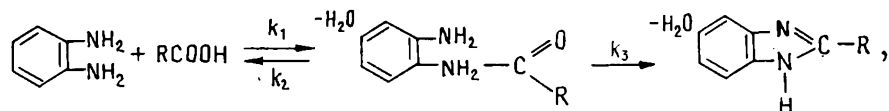
Константы скоростей и энергии активации отдельных стадий в процессах образования АБИ

| Соединение           | $T, \text{ }^\circ\text{C}$ | $k_1 \cdot 10^{-4}$<br>м <sup>3</sup> /кмоль·с | $\frac{W_1}{\text{кДж}}$<br>кмоль | $k_3 \cdot 10^{-4}$<br>с <sup>-1</sup> | $\frac{W_3}{\text{кДж}}$<br>кмоль | $k_2 \cdot 10^{-4}$<br>с <sup>-1</sup> | $\frac{W_2}{\text{кДж}}$<br>кмоль |
|----------------------|-----------------------------|--|-----------------------------------|--|-----------------------------------|--|-----------------------------------|
| 2-Метилбензимидазол  | 70                          | 2,21   | 42100                             | 2,18                                   | 39800                             | 4,05                                   | 43600                             |
|                      | 80                          | 3,34   |                                   | 5,02                                   |                                   | 7,35                                   |                                   |
|                      | 90                          | 5,11   |                                   | 7,44                                   |                                   | 11,2                                   |                                   |
|                      | 100                         | 8,43   |                                   | 10,91                                  |                                   | 17,4                                   |                                   |
| 2-Этилбензимидазол   | 90                          | 2,62   | 47300                             | 6,95                                   | 44000                             | 10,8                                   | 48200                             |
|                      | 100                         | 5,08   |                                   | 9,06                                   |                                   | 16,6                                   |                                   |
|                      | 110                         | 6,97   |                                   | 19,80                                  |                                   | 30,7                                   |                                   |
|                      | 120                         | 11,64  |                                   | 28,40                                  |                                   | 46,9                                   |                                   |
| 2-Пропилбензимидазол | 90                          | 1,76   | 52600                             | 5,43                                   | 51100                             | 9,78                                   | 54300                             |
|                      | 100                         | 3,65   |                                   | 8,01                                   |                                   | 15,4                                   |                                   |
|                      | 110                         | 6,02   |                                   | 15,2                                   |                                   | 26,5                                   |                                   |
|                      | 120                         | 9,34   |                                   | 24,2                                   |                                   | 42,4                                   |                                   |

Исходя из энергий активации, можно заключить, что реакция синтеза АБИ затрудняется с ростом радикала карбоновой кислоты, то есть МБИ образуется сравнительно легко, ЭБИ и ПБИ — труднее.

Средние отклонения величин концентраций, вычисленных по модели, от опытных составляют 4,2—5,4 %, что свидетельствует об адекват-

ности найденной модели процесса синтеза АБИ. Следовательно, реакция синтеза АБИ может быть представлена схемой



где R — CH<sub>3</sub>, —C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, —C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>.

Таким образом, нами путем моделирования на ЭВМ изучена кинетика синтеза МБИ, ЭБИ и ПБИ в среде диметилформаида в присутствии катализатора — фосфорной кислоты. Найдены кинетические параметры процесса.

1. *Hoffman K.* Imidazole and its derivatives.— New York, 1953.
2. *Порай-Кошиц Б. А., Гинзбург О. Д., Эфрос Л. С.* О механизме образования производных БИ и роли соляной кислоты в этой реакции.— Журн. общ. химии, 1947, 17, вып. 10, с. 1768.
3. *Исагулянц В. И., Ануфриева Н. М.* Синтез 2-замещенных бензимидазолов с применением катионообменной смолы КУ-2.— Журн. прикл. химии, 1971, № 5, с. 1195—1197.
4. *Пожарский А. Ф., Гарновский А. Д., Симонов А. М.* Успехи химии имидазола.— Успехи химии, 1966, 35, вып. 2, с. 261—302.
5. *Математическая модель процесса синтеза 2-метилбензимидазола / Л. С. Кирьянова, Н. С. Цивина, Б. В. Пассет, П. А. Кулле.*— В кн.: Математическое моделирование в химии и химической технологии. Л.: Ленингр. технол. ин-т, 1974, с. 18—22.
6. *Коренман Н. М.* Фотометрический анализ, методы определения органических соединений / Под ред. А. К. Бабко.— М.: Химия, 1970.—461 с.

Черниговский филиал  
Киевского политехнического института

Поступила  
27 октября 1982 г.