

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.

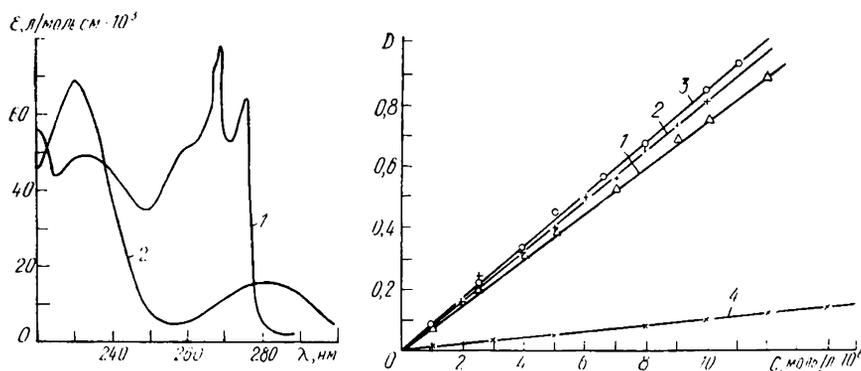


Рис. 1. Электронные спектры МБИ (1) и *о*-ФДА (2).

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 — *о*-ФДА,  $\epsilon = 10000$  л/моль·см.

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

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

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

Исследования проводили при концентрации *о*-ФДА 2,4—2,5 моль/л и соотношении *о*-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 *о*-ФДА и АБИ в реакционной смеси. Концентрацию определяли фотометрическими методами: *о*-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. *о*-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-

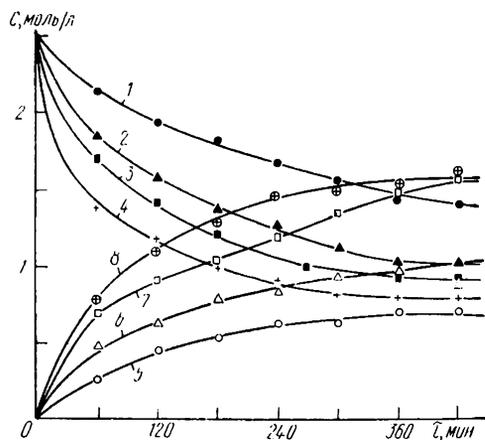


Таблица 1

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

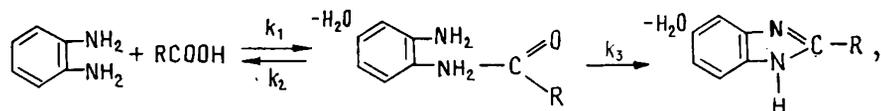
Константы скоростей и энергии активации отдельных стадий в процессах образования АБИ

Соединение	$T, \text{ }^\circ\text{C}$	$k_1 \cdot 10^{-4}$ м <sup>3</sup> /кмоль·с	$\frac{W_1}{\text{кДж}}$ кмоль	$k_3 \cdot 10^{-4}$ с <sup>-1</sup>	$\frac{W_3}{\text{кДж}}$ кмоль	$k_3 \cdot 10^{-4}$ с <sup>-1</sup>	$\frac{W_3}{\text{кДж}}$ 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.