

5. Сендега Р. В., Визгерт Р. В., Михалевиц М. К. Сольволиз аллиловых и *n*-пропиловых эфиров замещенной бензолсульфокислоты в чистых спиртах.— Реакц. способность орган. соединений, 1970, 7, № 3, с. 512—535.
6. Семенюк Г. В., Литвиненко Л. М., Федорова Л. Ф. Кинетика взаимодействия галогенангидридов карбоновых кислот с 1-бутанолом в неполярном растворителе.— Журн. орган. химии, 1974, 10, № 10, с. 2150—2153.
7. Петров К. А., Нифантьев Э. Е., Никитина Р. Ф. Синтез диарилфосфатов и арилфосфонатов и их некоторые свойства.— Журн. общ. химии, 1961, 31, № 5, с. 1705—1709.

Институт физико-органической химии и углехимии
АН УССР

Поступила
21 декабря 1981 г.

УДК 547.883 632

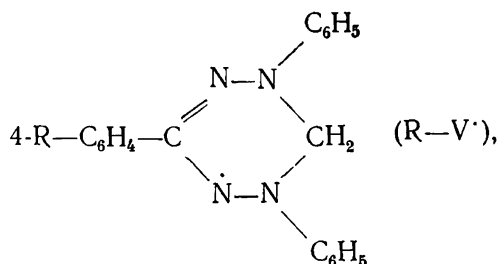
РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ТРИАРИЛВЕРДАЗИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ В РЕАКЦИИ С НИТРОБРОМДИМЕТИЛМАЛОНАТОМ

Е. И. Томиленко, В. И. Станинец

Вердазильные радикалы относятся к обширному классу стабильных гидразиладельных радикалов. В одних реакциях они могут выступать как электронодоноры, в других — проявляют электроноакцепторные свойства [1].

Соединения с «положительным» галогеном реагируют с 2, 4, 6-трифенилвердазильным радикалом в бензольном растворе уже при комнатной температуре [2, 3]; были обсуждены особенности данного типа реакций.

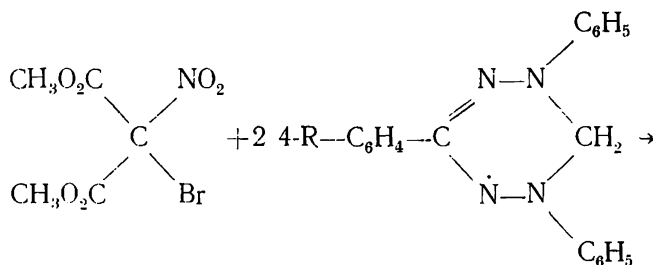
Настоящая работа является продолжением этих исследований. На примере реакции триарилвердазильных радикалов

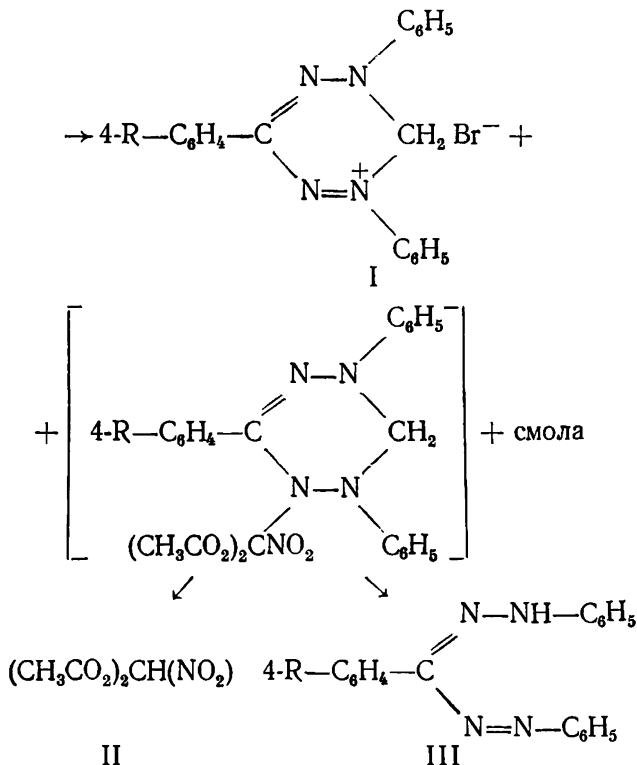


где R = CH₃O, CH₃, H, Cl, NO₂, с нитробромдиметилмалонатом — (CH₃CO₂)₂C(NO₂)Br (M) — в бензоле мы хотели выяснить, как влияют заместители в параположении фенильного кольца при C-6 кольца вердазила на его реакционную способность.

В препаративных опытах были выделены продукты вторичных превращений: бромид 2, 4, 6-трифенилвердазилия (R—V+Br⁻) (I), нитродиметилмалоновый эфир (II), 1, 3, 5-трифенилформаза (III).

Расход двух молей R—V[•] в реакции с M и образование одного моля I подтверждается как спектрально, так и весовым методом. Результаты препаративных опытов согласуются со следующей схемой реакции:





В таблице и на рис. 1 представлены результаты кинетических опытов в бензоле при 295 К. Поскольку кинетика реакции изучалась при двадцатикратном и более избытке М, с достаточной степенью точности ($\ll 1\%$) данная реакция описывается уравнением псевдомолекулярной реакции. Этот вывод подтверждается также линейностью логарифмической анаморфозы (рис. 1) для случая 3 (см. таблицу) в координатах $\lg D_0/D$ — время (D_0 — начальная оптическая плотность радикала при $\lambda_{\text{макс}}$, D — текущая). Истинную константу уравнения второго порядка определяли из соотношения $k_2 = k_1/M$, где k_1 — константа псевдомолекулярной реакции, а M — аналитическая концентрация субстрата.

Константы скоростей и активационные параметры реакции нитробромдиметилмалоната с триарилвердазильными радикалами в бензоле при 295 К

Номер соединения	R-V	моль/л		$(k_2 \pm \delta) \cdot 10^3$, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	E, кДж/моль	-ΔS*, э. е.	λ _{макс} (R-V), нм	ε (R-V)	λ _{макс} (R-V ⁺ Br ⁻), нм	ε (R-V ⁺ Br ⁻)
		[R-V]·10 ⁵	[M]·10 ³							
1	CH ₃ O	19—39	14,7—20,2	210±6	29,3	40,4	740	4170	575	7 800
2	CH ₃	21—30	8,8—16,3	170±6	28,5	41,0	730	4270	553	8 000
3	H	15—32	7,2—20,0	133±6	33,0	37,5	720	4330	550	12 000
4	Cl	19—38	7,3—18,0	83±5	33,0	44,6	730	4550	545	12 000
5	NO ₂	15—33	11,0—21,0	28±1,7	34,3	42,8	740	3490	540	8 500

Таким образом, найденные кинетические отношения в области начальных концентраций R-V·(15—40)·10⁻⁵ и M(7—25)·10⁻³ моль/л соответствуют следующему уравнению скорости изучаемой реакции:

$$-\frac{d[\text{R}-\text{V}^{\cdot}]}{dt} = k_2 [\text{R}-\text{V}^{\cdot}] [\text{M}].$$

Результаты препаративного и кинетического изучения данной реакции свидетельствуют о сложном характере изучаемого процесса. При их сопоставлении с данными работы [3] естественно предположить, что реакция протекает в две стадии. В первой лимитирующей стадии триарилвердазил с М образует комплекс. Далее этот переходный комплекс распадается быстро с образованием I и радикала, который рекомбинирует со второй молекулой R—V. Этот продукт неустойчив и при его выделении разлагается на II и III. Других продуктов выделить не удалось.

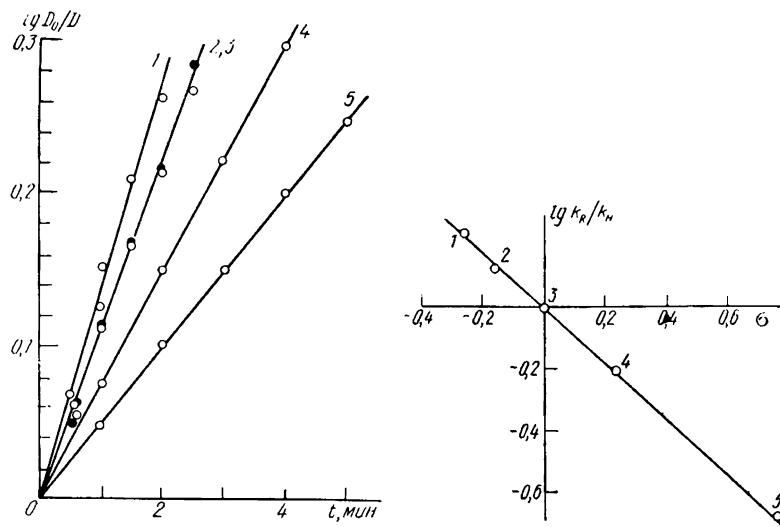


Рис. 1. Логарифмическая анаморфоза константы скорости реакции 2, 4, 6-трифенилвердазила с нитроброммалонатом в бензоле при 295 К. [H—V·]; 1— $28 \cdot 10^{-5}$; 2— 32×10^{-5} ; 3, 5— $30 \cdot 10^{-5}$; 4— $15 \cdot 10^{-5}$ моль/л. [M]: 1— $20 \cdot 10^{-3}$; 2, 3— $15 \cdot 10^{-3}$; 4— $11,6 \cdot 10^{-3}$; 5— $7,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Рис. 2. Корреляционная зависимость между константами скоростей триарилвердазолов и σ -константами заместителей уравнения Гаммета. (Цифры соответствуют номерам соединений, приведенных в таблице.)

Из всех замещенных триарилвердазолов в данной реакции наиболее активен радикал с метоксигруппой и наименее активен нитрозамещенный. Порядок возрастания активности следующий: $\text{CH}_3\text{O} > \text{CH}_3 > \text{H} > \text{Cl} > \text{NO}_2$. Электроноакцепторные заместители в параположении бензольного кольца при С-6 кольца триарилвердазила замедляют реакцию, а электронодонорные ускоряют. Однако эти эффекты не очень велики (см. таблицу).

Константы скорости реакции триарилвердазолов хорошо коррелируют ($r=0,99$) с σ -константами заместителей уравнения Гаммета (рис. 2). Небольшое отрицательное значение константы $\rho = -0,8$ уравнения Гаммета свидетельствует о том, что триарилвердазолы в этой реакции выступают в качестве электронодоноров, а в переходном состоянии имеет место небольшое разделение зарядов.

Из таблицы видно, что природа заместителя в реагенте не оказывает сильного влияния на величины энергии активации и энтропии. Сравнительно малое значение энергии активации, по-видимому, свидетельствует о том, что переходное состояние ближе к исходному. Довольно высокое значение $-\Delta S^*$, вероятно, указывает на то, что переходное состояние высоко упорядоченно, реакция чувствительна к пространственным эффектам.

Невысокое значение ρ в неполярном растворителе позволяет отнести изучаемую реакцию к $S_{\text{N}}2$ типу (см. [4]).

$(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{C}(\text{NO}_2)\text{Br}$ синтезировали по [5], H—V— [6], Cl—V; $\text{CH}_3\text{—V}$ — [7], $\text{CH}_3\text{O—V}$; $\text{NO}_2\text{—V}$ — [8]. Бензол очищали по методу [9], затем перегоняли над фосфорным ангидридом и металлическим натрием. Скорость реакции контролировали по изменению опти-

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. C₃-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*-фенилендиамин (*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-