

О МЕХАНИЗМЕ ОКИСЛЕНИЯ БЕНЗИЛАМИНА ПЕРЕКИСЬЮ  
 БЕНЗОИЛА В БЕНЗОЛЕ

Ф. О. КАРАПЕТЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

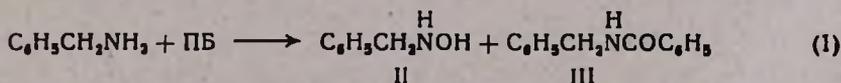
Ереванский государственный университет

Поступило 10 VII 1979

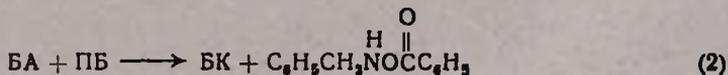
Установлено, что реакция перекись бензоила (ПБ)—бензиламин (БА) в бензоле автокаталитическая. Автокатализ вызван одним из конечных продуктов реакции—бензойной кислотой (БК). Каталитической активностью обладают два аддукта—1 БК : 1 БА и 2 БК : 1 БА. Первый вызывает несимметричный, а второй—кинетически более активный, симметричный распад ПБ. В обоих случаях затрагивается связь N—N амина. Когда  $[ПБ]_0 \cong [БА]_0$ , реакция начинается несимметричным расщеплением ПБ, но как только в системе образуется аддукт 2 БК : 1 БА, механизм распада ПБ меняется. Оба аддукта изучены ИКС, а продукты реакции—ТСХ. Реакция эта нерадикальная.

Рис. 1, табл. 2, библиографических ссылок 14.

Окисление БА перекисью бензоила впервые изучено Гамбаряном, Чалтыкяном, Бабалян [1] и де Паолини [2]. В работе [1] в качестве основных конечных продуктов реакции изолированы БК и производное гидроксиламина:  $C_6H_5COONH-CH_2C_6H_5$ , наряду с небольшими количествами бензилгидроксиламина и бензилбензамида. Проводя реакцию в растворе хлороформа, де Паолини изолировал только два последних продукта. На основании полученных результатов де Паолини предложен несимметричный распад ПБ



а Гамбаряном — симметричный распад



Образование II и III авторы [1] объяснили аминлизом I



Из этих двух представлений следует, что суммарная скорость реакции ПБ + БА должна описываться уравнением второго порядка. Однако нами было показано, что реакции ПБ с БА и дибензиламинном имеют самоускоряющийся характер [3, 4]. Выявлена автокаталитическая роль

БК, являющейся продуктом обеих реакций. На основании кинетических данных в работе [3] показано, что после индукционного периода расход ПБ при условии  $[ПБ]_0 \ll [BA]_0$  описывается уравнением

$$-\frac{d[ПБ]}{dt} = k_{эф.} [ПБ] [BA] [БК]^n \quad (4)$$

где  $0 < n < 1$  при  $[BA]_0 \gg [ПБ]_0$ .

В наших работах [5, 6] показано также, что, кроме БК, реакцию ПБ-БА катализируют также кислоты со значением  $RK_a$  порядка 5.

Рассмотрение литературных данных убедило нас в том, что кислотный катализ наблюдается только при окислении БА перекисью бензоила. В работе [7] показана применимость уравнения Тафта к реакции  $ПБ + БА + HA$  ( $\rho < 0$ ). Исключение составляет тиоуксусная кислота, которая Литвиненко [8] отнесена к числу двухцентровых катализаторов. Таким образом, кислоты HA катализируют окисление перекисью бензоила лишь тех аминов, которые содержат бензильную группу. Реакции же ПБ с другими аминами замедляются кислотами [9—12]. Интересно отметить также, что скорости окисления небензильных аминов ПБ располагаются в следующий ряд:

$$W_{(ПБ+R_2N)} > W_{(ПБ+R_2NH)} \gg W_{(ПБ+RNH_2)}$$

а в случае бензиламинов—

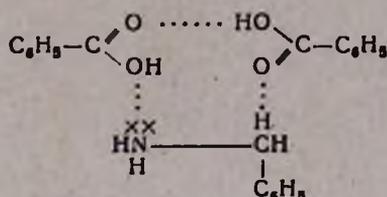
$$W_{(ПБ+BA)} > W_{(ПБ+диBA)} \gg W_{(ПБ+триBA)}$$

Приведенные факты указывают на коренное различие в механизме окисления этих двух классов аминов ПБ. Ввиду того, что амины вообще, а бензиламины в частности, образуют аддукты с карбоновыми кислотами, в том числе с БК, считалось необходимым сначала изучить природу аддуктов, затем их влияние на механизм распада ПБ.

#### Изучение состава и структуры аддуктов БА с БК и кинетики распада ПБ под их действием

Установлено, что при условии  $[ПБ]_0 = 0,1$  и  $[BA]_0 = 0,2$  моль/л по ходу реакции образуется осадок. Его химический анализ показал необычный состав 2 БК : 1 БА. Этот результат подтвердился также спектрофотометрически (применялся метод изомолярных серий). Однако при наличии большого избытка БА образуется аддукт иного состава — 1 БА : 1 БК. Сравнение кинетических кривых распада ПБ в присутствии двух аддуктов (состава 1 БА : 1 БК — аддукт (А) и 1 БА : 2 БК — аддукт (Б)) приводит к выводу, что они по-разному реагируют с ПБ. Если в бензоле при взаимодействии с БА ПБ распадается с самоускорением, то под действием аддукта (Б) она распадается без самоускорения и с большей скоростью. Ввиду своеобразного кинетического поведения аддукта (Б) он детально изучен нами методом ИКС. Показано, что в его образовании участвуют связи  $—CH_2—$  и  $N—H$  бензиламина и

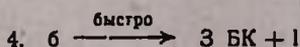
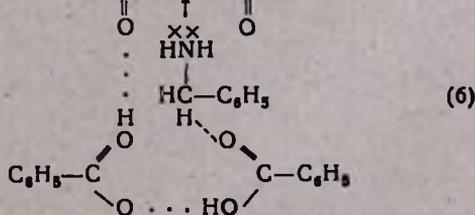
связи С=О и ОН димера БК. К этому приводят нас также следующие данные: для фрагмента—СН<sub>2</sub>— БА характерно поглощение в области 790, 1460 и 2930 см<sup>-1</sup>. Под действием димера БК эти полосы смещаются примерно на 20 см<sup>-1</sup> (770, 1450 и 2910). Кроме того, полоса поглощения в области 1500 см<sup>-1</sup>, характерная для связи N—H, смещается на 20 см<sup>-1</sup> (1520). В свою очередь, наблюдается определенное смещение полос поглощения димера БК под действием БА. Для димера характерны поглощения в областях 937, 1420 и 1690 см<sup>-1</sup>, для аддукта — 915, 1450 и 1730 см<sup>-1</sup>. На 40 см<sup>-1</sup> смещается характерное поглощение связи ОН 3460 см<sup>-1</sup> (в аддукте 3500 см<sup>-1</sup>). Нам представляется вероятной следующая структура аддукта (Б):



Предполагается, что взаимодействие этого аддукта с ПБ связано с особенностями строения ПБ.

С целью выяснения роли группы С=О ПБ на спектрометре ИКС-14 изучено взаимодействие аддукта как с ПБ, так и с перекисью трет.бутила, не содержащей карбонильных групп. Полученные данные показывают, что при отсутствии группы С=О в молекуле перекиси аддукт (Б) не реагирует с перекисью трет.бутила, тогда как в отсутствие БК БА окисляется ею. Таким образом, С=О группа перекиси играет важную роль при ее реакции с аддуктом (Б). Можно полагать, что структурное различие аддуктов (А) и (Б) должно привести к отличию в механизме их действия на ПБ. Действительно, под воздействием аддукта (А) самоускорение не снимается и в качестве конечных продуктов образуются только II и III, а при реакции ПБ с аддуктом (Б) образуется только I и БК (табл. 1). В этом случае в продуктах отсутствуют II и III. На основании приведенных фактов реакцию ПБ + аддукт (Б) можно представить так:

1. 2БК  $\rightleftharpoons$  димер (быстро) (а)
2. димер + БА  $\rightleftharpoons$  аддукт (Б) (быстро)
3. аддукт (Б) + ПБ  $\rightleftharpoons$   $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$  (медленно)



Из этой схемы следует, что

$$-\frac{d[\text{ПБ}]}{dt} = k_1 \cdot [\text{ПБ}] [\text{аддукт}] \quad (5)$$

Таблица 1

Анализ, вес. %			*R <sub>f</sub> про- дуктов	R <sub>f</sub> извест- ных ве- ществ	Полоса поглощения, см <sup>-1</sup>	
С	Н	N			продукты	чистые вещества
68,0	6,0	—			1100, 1195, 1330 1375, 1422, 1600 1680, 1705,	Бензойная кислота 1100, 1190, 1332, 1380, 1420, 1600, 1685, 1700, 3400—3460
68,2	6,27		0	0	3400—3460  705, 725, 760 800, 840, 850, 900, 925, 980, 1030, 1070, 1120, 1175, 1220, 1260, 1315, 1380, 1420, 1530, 1620, 1695, 1730, 1780, 1815, 1905, 1780, 1815, 1905, 1965 2180—3330	Продукт Гамбаряна 3330 (N—H) 1530—1620 (N—H) ароматика 1175—1380 (C—N) 1220, 1260, 1315 1695, 1730 (C=O, N—O) 1780—? 2180 (N—O)
75,00	5,9	6,4				

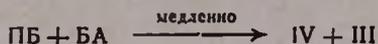
\* R<sub>f</sub> — хроматографическое поведение веществ.

Таблица 2

Анализ, вес. %			R <sub>f</sub> продук- тов	R <sub>f</sub> извест- ных ве- ществ	Полоса поглощения, см <sup>-1</sup>	
С	Н	N			продукты	чистые вещества
68,2	5,98	—	0	0	1100, 1195, 1315 1375, 1422, 1600, 1680, 1720, 3400—3460	Бензойная кислота 1100, 1190, 1332, 1380, 1420, 1600, 1700, 3400—3460
67,9	6,31	—			705, 730, 790, 810 910, 930, 990, 1030, 1060, 1080, 1155, 1200, 1265, 1320, 1360, 1420, 1490, 1555, 1640, 1740, 2930, 3036, 3070, 3090, 3300	Бензилбензамид 700, 730, 785, 810, 910, 990, 1035, 1060, 1080, 1200 1315, 1360, 1420, 1490, 1555, 1640, 1740, 2930, 3035, 3070, 3090, 3300
79,3	6,18	6,4	0,5	0,51		
80,3	6,23	6,87				
68,6	7,5	11,2			680, 755, 980, 1040, 1080, 1185, 1360, 1455, 1480, 1610 1810, 2860, 2930 3040, 3080, 3610	680, 755, 980 (C—H) 1080, 1185, 1360 (C—N) 1455, 1480 (C—N) 1610 (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) 2860, 2930, 3080 (CH <sub>2</sub> ) 3610 (OH)
68,2	7,23	10,8	0,7	—		
		Бензиламин	0,34	0,35		

\* R<sub>f</sub> — хроматографическое поведение веществ.

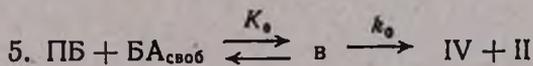
Из данных табл. 2 следует, что при  $[BA]_0 \gg [PB]_0$  в продуктах реакции не оказывается I, были найдены только II и III. Согласно предположению Гамбаряна, образование II и III могло бы быть результатом аминлиза I. Однако, добавляя БА в 10-кратном избытке в присутствии БК в количестве, почти равном количеству I, к продуктам реакции ПБ-аддукт (Б), в течение трех суток аминлиза практически не происходило. Это говорит о том, что при  $[BA]_0 \gg [PB]_0$  реакция протекает по схеме де Паолини: аддукт (А) вызывает несимметричный распад ПБ со скоростью большей, чем скорость реакции ПБ—БА. В этом случае имеется ввиду не только распад ПБ, но также распад пербензойной кислоты (IV), образовавшейся в результате реакции



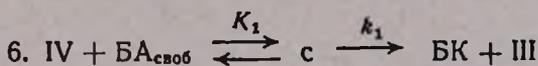
Дальше



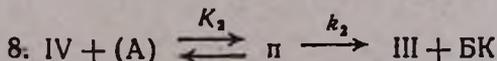
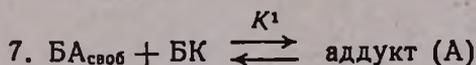
Пербензойная кислота нами непосредственно не идентифицирована, но ее наличие установлено косвенно. Индукционный период, наблюдаемый при иодометрическом определении убыли концентрации перекиси в реакционной смеси, является следствием того, что в количестве, эквивалентном израсходованной ПБ, образуется IV. Методом ИКС показано, что в течение индукционного периода не изменяется интенсивность поглощения связи —О—О—. Кроме того, по методу [13] синтезирована IV. Установлено, что в бензоле при температурах ниже 40° она довольно устойчива. Однако добавки БА вызывают ее быстрый распад с образованием III. Реакцию ПБ с БА в бензоле при  $[PB] \ll [BA]_0$  можно представить следующим образом:



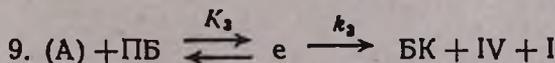
$$W_{0(IV)} = k_0 \cdot \text{в} = k_0 \cdot K_0 [PB] [BA]_{\text{своб}} \quad (6)$$



$$W_{-1(IV)} = +k_1 \cdot \text{с} = +k_1 \cdot K_1 [IV] [BA]_{\text{своб}} \quad (7)$$



$$W_{-2(IV)} = +k_2 \cdot \text{с} = +k_2 \cdot K_2 [IV] [A] = +k_2 K_2 K^1 [IV] [BA]_{\text{своб}} \quad (8)$$



$$W_{3(IV)} = k_3 \cdot \text{е} = k_3 \cdot K_3 [(A)] [PB] = k_3 K_3 K^4 [PB] [BA]_{\text{своб}} \quad (9)$$

В начале реакции

$$-\frac{d[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]}{dt} = -\frac{d[\text{ПБ}]}{dt} + \frac{d[\text{IV}]}{dt} = 0 \quad (10)$$

Однако с увеличением концентрации IV увеличивается скорость расходования IV по актам (7) и (8). Естественно, что для IV устанавливается стационарность  $W_{\text{образ. IV}} = W_{\text{расх. IV}}$ . Отсюда получается:

$$[\text{IV}]_{\text{ст.}} = \frac{k_0 K_0 + k_2 K_2 K^1 [\text{БК}]}{k_1 K_1 + k_2 K_2 K^1} [\text{ПБ}] \quad (11)$$

Стационарная концентрация IV мала, поэтому после иодометрически установленного индукционного периода тиосульфатом определяется количество непрореагировавшей ПБ.

Из вышеприведенной схемы следует, что

$$-\frac{d[\text{ПБ}]}{dt} = k_0 K_0 + k_2 K_2 K^1 [\text{БК}] \cdot [\text{БА}]_{\text{своб.}} [\text{ПБ}] \quad (12)$$

Обозначим через  $[\text{A}]_{\Sigma}$  суммарную концентрацию БА. Очевидно, что

$$[\text{A}]_{\Sigma} = [\text{БА}]_{\text{своб.}} + [\text{БА}]_{\text{связ.}} = [\text{БА}]_{\text{своб.}} + K^1 [\text{БК}] [\text{БА}]_{\text{своб.}}$$

Отсюда

$$[\text{БА}]_{\text{своб.}} = \frac{[\text{A}]_{\Sigma}}{1 + K^1 [\text{БК}]}$$

Следовательно,

$$-\frac{d[\text{ПБ}]}{dt} = \frac{k_0 K_0 + k_2 K_2 K^1 [\text{БК}]}{1 + K^1 [\text{БК}]} [\text{A}]_{\Sigma} \cdot [\text{ПБ}] \quad (13)$$

В этом уравнении  $[\text{A}]_{\Sigma}$  можно заменить на начальную концентрацию БА  $[\text{BA}]_0$ , т. к. согласно условиям опыта БА взят в большом избытке.

Из наших кинетических измерений следует, что

$$\frac{k_0 K_0}{k_2 K_2 K^1} = \frac{8 \cdot 10^9 \exp(-16000/RT)}{3,7 \cdot 10^8 \exp(-12210/RT)} = 0,02$$

Таким образом, после индукционного периода скорость расходования ПБ описывается уравнением

$$-\frac{d[\text{ПБ}]}{dt} = k_{\text{эф}} [\text{A}]_0 [\text{ПБ}] \quad (14)$$

где  $k_{\text{эф}} = \frac{k_0 [\text{БК}]}{1 + K^1 [\text{БК}]}$ .

Если в систему внесена какая-либо кислота — НА, то получится следующее обобщенное уравнение:

$$-\frac{d[\text{ПБ}]}{dt} = \frac{\sum k_i [\text{НА}]_i}{1 + \sum K_i^1 [\text{НА}]_i} [\text{A}]_0 [\text{ПБ}] = k_{\text{эф}}^1 [\text{A}]_0 [\text{ПБ}] \quad (15)$$

Из (15) получается

$$\frac{1}{k_{эф}} = \frac{\sum k_i^2}{\sum k_i} + \frac{1}{\sum k_i} + \frac{1}{[HA]_i} \quad (16)$$

что хорошо выполняется для изученных нами различных кислот (рис.).

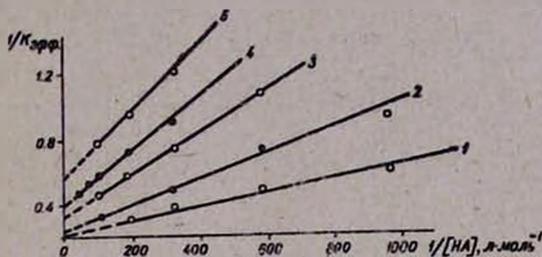


Рис. Зависимость обратных величин эффективной константы скорости от концентрации взятой кислоты катализатора. 1 — ТиОУК, 2 — ТМУК, 3 — УК, 4 — ФУК, 5 — БК.

Из сказанного следует, что БА и (А) приводят к несимметричному распаду ПБ с образованием IV и III (схема де Паолини), а под действием (Б) ПБ распадается симметрично по схеме Гамбаряна с образованием I и БК. Таким образом, если в реакционной смеси не имеется избытка БА, то его окисление ПБ начинается по схеме де Паолини. Как только в результате расходования БА и образования БК в реакционной смеси достигается соотношение  $[БК] : [БА] \gg 2$ , механизм реакции меняется и процесс продолжается только по схеме Гамбаряна.

При изучении реакции ПБ—БА в хлороформе оказалось, что в этой среде она протекает только по схеме де Паолини. Это обусловлено тем, что в хлороформе образуется только аддукт (А) [14].

Таким образом, можно заключить, что механизм реакции ПБ—БА зависит от природы аддукта БА—кислота.

## ԲԵՆԶՈՒԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՈՒՄ ԲԵՆԶՈՒԼ ՊԵՐՕՔՍԻԴՈՎ ԲԵՆԶԻԼԱՄԻՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՄԱՍԻՆ

Յ. Հ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՑԼԵՐՅԱՆ

Պարզված է, որ բենզոլի պերօքսիդ (PՊ)-բենզիլամին (PԱ) ռեակցիան ինքնակատալիզվում է կայուն վերջնանյութերից մեկով՝ բենզոլական ββվով (PԲ): Հաստատված է, որ կատալիտիկ ակտիվությամբ օժտված են երկու ազոկտեներ. 1 PԲ, 1 PԱ և 2 PԲ, 1 PԱ. Առաջինի ներկայությամբ PՊ-ն ենթարկվում է ոչ սիմետրիկ ճեղքման, իսկ երկրորդի ազդեցության տակ PՊ-ն քայքայվում է սիմետրիկորեն: Երկու դեպքում էլ ռեակցիան ռադիկալային չէ և PԱ-ն օքսիդանում է ամինային N—H կապի հաշվին: Երբ (PԱ)<sub>0</sub> = (PՊ)<sub>0</sub>, ապա ռեակցիան սկսվում է PՊ-ի ոչ սիմետրիկ ճեղքումով: Ռեակտորող հա-

մակարդում ԲԱ-ի սպառման և ԲԲ-ի կուտակման շնորհիվ սկսում է գոյանալ 2 ԲԲ:1 ԲԱ ադուկտ, որը և փոխում է ռեակցիայի մեխանիզմը՝ ԲՊ-ն սկսում է քայքայվել սիմետրիկ, ԲԱ-ի օքսիդացման արդասիրենբրի բնույթը կախված է ռեակցիայի մեխանիզմից:

## ON THE MECHANISM OF BENZYLAMINE OXIDATION BY BENZOYL PEROXIDE IN BENZENE

F. H. KARAPETIAN and N. M. BEYLERIAN

The autocatalytic character of benzoyl peroxide (BP)-benzylamine (BA) reaction in benzene solutions has been established. The autocatalysis is due to the action of benzoic acid (BAc) on the reaction kinetics. Apparently two kinds of adducts, viz. 1BAc·1BA and 2BAc·1BA exhibiting different kinetic activities on BP decomposition rate and mechanism are formed.

BP is subjected to asymmetrical decomposition by the de Paolini scheme in the presence of the former, while this decomposition takes place symmetrically under the action of the latter. In the case of  $[BP]_0 \geq [BA]_0$  the reaction starts with the de Paolini mechanism and it continues by the Gambarian mechanism when the ratio  $(BA_c)/(BA)$  in the reaction medium becomes  $\geq 2$ .

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Гамбарян, О. Чалтыкян, А. Бабян, Изв. Ин-та наук Арм.ССР, 1931, 265.
2. I. de Paolini, *Gibbt*, Gazz. chem. Ital., 62, 104 (1932); [С. А., 27, 2420 (1933)].
3. Н. М. Бейлерян, Ф. О. Карапетян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 19, 128 (1966).
4. Н. М. Бейлерян, Ф. О. Карапетян, О. А. Чалтыкян, ДАН Арм.ССР, 43, 108 (1966).
5. Н. М. Бейлерян, Ф. О. Карапетян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 19, 143 (1966).
6. Н. М. Бейлерян, Ф. О. Карапетян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 19, 828 (1966).
7. I. Hine, *Phys. Organic. chem.*, 97 (1962). 2-ое изд. NY-Tokyo.
8. Л. Литвиненко, Укр. хим. ж., 30, 317 (1964).
9. О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Изв. АН Арм.ССР, 11, 13 (1958).
10. О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Изв. АН Арм.ССР, 14, 7 (1961).
11. О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Э. Р. Саруханян, Изв. АН Арм.ССР, 17, 21 (1964).
12. Б. Н. Согомонян, О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, ДАН Арм.ССР, 34, 201 (1962).
13. Органические реакции, Сб. 7, 476, 1956.
14. I. Ithaya, *Tai-ichi, Shibusya*, Bull. Chem. Soc., Japan, 38, 1144 (1965).