

МЕТАЛЛУРГИЯ ВА МАВОДШИНОСӢ - МЕТАЛЛУРГИЯ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ - METALLURGY AND MATERIALS SCIENCE

УДК 665.64

DOI: 10.65599/MVMJ8019

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ НЕКОТОРЫХ РЕАКЦИЙ БЕНЗОЛА И ИХ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ СОГЛАСНО КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ НАСЛЕДСТВЕННОСТИ В НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ПРИРОДЕ

Т.Д. Джураев, Э.Р. Газизова, М.Т. Тошев, М.А. Иzzатуллоев

Таджикский технический университет имени академика М.С. Осими

Галогенирование, алкилирование и ацилирование, например, бензола проводят в присутствии так называемых катализаторов Фриделя-Крафтса. Чтобы уяснить роль катализатора необходимо познакомиться с механизмом реакции, который хорошо изучен, однако, многое в его действии до конца остается неясным. Что происходит при этом с реагентами, и их поведение в реакциях интерпретируется по-разному. Для более правильного понимания механизма этих реакций в представленной работе применена кристаллохимическая теория наследственности в неорганической природе (КХТН). Таким образом, рассмотрение в реакциях замещения бензола при галогенировании, алкилировании и ацилировании с участием химических соединений FeBr_3OE и AlCl_3OE , которые согласно КХТН в неорганической природе являются XCEH с устойчивой ОЭ конфигурацией с КЧ = 6, предсказывают их катализитическую активность, подтверждается. Также подтверждается катализитическая активность образующихся во время этих реакций менее устойчивых комплексных ионов-интермедиатов с ТЭ конфигурацией и КЧ = 4.

Ключевые слова: галогенирование, алкилирование, ацилирование, бензол, кристаллохимическая теория наследственности.

МЕХАНИЗМИ КАТАЛИТИКИИ БАЪЗЕ РЕАКТСИЯҲОИ БЕНЗОЛ ВА ТАФСИРИ ОНҲО АЗ РӮИ НАЗАРИЯИ КРИСТАЛЛО-ХИМИЯВИИ ИРСИЯТ ДАР ТАБИАТИ ҒАЙРИОРГАНИКӢ

Т.Д. Джураев, Э.Р. Газизова, М.Т. Тошев, М.А. Иzzатуллоев

Галогенизатсия, алкилизатсия ва ацилизатсия бензол дар ҳузури катализаторҳои ба ном Фридел-Крафтс анҷом дода мешаванд. Барои фаҳмидани нақши катализатор ва механизми реаксия, ки хуб омӯхта шудааст, аммо бисёр ҷизҳо норавшан бокӣ мондаанд. Бо реактивҳо ва катализаторҳо чӣ рӯй медиҳанд ва рафтори онҳо дар реакцияҳо чи гуна мебошанд ба таври гуногун тафсир дода мешаванд. Барои беҳтар шарҳ додани механизми ин реакцияҳо дар ин кори пешниҳодшуда назарияи кристалло-химиявии ирсият дар табиати ғайриорганикӣ (НКХИ) истифода шудааст. Ҳамин тариқ, таҳлили реакцияҳои ивазқуни бензол ҳангоми галогенизатсия, алкилизатсия ва ацилизатсия бо иштироқи пайвастагиҳои кимиёвии FeBr_3OE ва AlCl_3OE , ки мувофиқи НКХИ дар табиати ғайриорганикӣ воҳиди химиявии структуравии ирсӣ бо конфигуратсияи устувори ОЭ бо АК = 6 мебошанд, ғаъолияти катализитикии онҳоро пешгӯй менамояд. Ғаъолияти катализитикии ионҳо-интермедиатҳои мураккаби камтар устувор, ки ҳангоми ин реакцияҳо бо конфигуратсияи ТЭ ва АК = 4 ташкил шудаанд, низ тасдиқ карда шудааст.

Калимаҳои калидӣ: галогенизатсия, алкилизатсия, ацилизатсия, бензол, назарияи кристалло-химиявии ирсият.

CATALYTIC MECHANISM OF SOME REACTIONS OF BENZENE AND THEIR INTERPRETATION ACCORDING TO THE CRYSTAL-CHEMICAL THEORY OF HEREDITY IN INORGANIC NATURE

T.D. Juraev, E.R. Gazizova, M.T. Toshev, M.A. Izzatulloev

Halogenation, alkylation, and acylation of benzene, for example, are carried out in the presence of so-called Friedel-Crafts catalysts. To understand the catalyst's role, it is necessary to understand the reaction mechanism, which is well studied, yet much about its operation remains unclear. What happens to the reactants and their behavior in the reactions are interpreted differently. To better understand the mechanism of these reactions, the crystal chemical theory of heredity in inorganic nature (CCHI) is applied in this work. Thus, the analysis of benzene substitution reactions during halogenation, alkylation, and acylation involving the chemical compounds FeBr_3OE and AlCl_3OE , which, according to the KHTN, are inorganic compounds with a stable OE configuration with an AN = 6, predicts their catalytic activity. The catalytic activity of the less stable complex ion intermediates formed during these reactions with a TE configuration and an AN = 4 is also confirmed.

Keywords: halogenation, alkylation, acylation, benzene, crystal chemical theory of heredity.

Введение

Бензол C_6H_6 относится к простейшим циклическим молекулам ароматических соединений (аренам) с делокализованными электронами. Эти электроны придают бензолу специфические свойства – обладает низкой реакционной способностью. Бензол не вступает в реакции присоединения по двойной связи, когда бензольное кольцо описывают как одну из структур Кекуле (рис.1, а) или с делокализованными электронами, которые простираются на всю плоскость гексагонального цикла (рис.1, б и в) [1-4]:

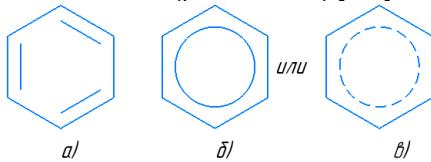


Рисунок 1 – Распределение электронов в бензольном кольце

Предположим, что молекула бензола имеет структуру (рис. 1, а). Согласно этому описанию бензол имеет шесть простых связей C-H, три простые связи C-C и три двойные связи C=C. Расчеты энталпии образования на 1 моль газообразного бензола, приводимые в работе [1], показали, что стандартная теплота образования бензола по экспериментальным данным составляет только 83 кДж·моль⁻¹, а расчетные данные показывают 249 кДж·моль⁻¹. При этом устойчивость молекулы бензола оказывается на 166 кДж·моль⁻¹ выше, чем это предсказывается для молекулы со структурой Кекуле. Оказывается, неверное предположение заключается в том, что структура Кекуле не позволяет объяснить равную длину всех шести связей между атомами углерода в бензольном цикле. Поэтому удовлетворительное описание химической связи в нем должно основываться на теории делокализованных молекулярных орбиталей, т.к. делокализация обуславливает повышение устойчивости молекулы бензола (рис. 1, б и в). В связи с этим типичной реакцией для циклических ароматических соединений является замещение, а не присоединение. Заметим, что при схематических изображениях молекулы бензола и их производных обычно не указываются атомы водорода, присоединенные к атомам углерода бензольного кольца.

Например, галогенирование ароматических углеводородов происходит в обычных условиях, способствующих образованию свободных радикалов, т.е. на свету или при высокой температуре. Совершенно иначе галогены реагируют в присутствии катализатора.

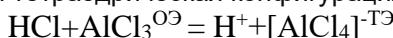
Методика исследований и их результаты

Недавно [5] на основе кристаллохимической теории наследственности (КХТН) в неорганической природе была предложена методика прогнозирования каталитической активности химических веществ. Было установлено, что каталитическую активность могут проявлять как простые, так и сложные неорганические и органические химические вещества, представляющие собой химико-структурные единицы наследственности (ХСЕН) с устойчивой октаэдрической (ОЭ) или тетраэдрической (ТЭ) конфигурациями гибридных орбиталей с координационными числами (КЧ) КЧ = 6 и КЧ = 4, соответственно [5-13].

Галогенирование, алкилирование и ацилирование, например, бензола проводят в присутствии так называемых катализаторов Фриделя-Крафтса: AlCl₃, AlBr₃, GaCl₃, GaBr₃, SbCl₅, SnF₅, SnCl₄ и FeBr₃, которыми могут служить аprotонные кислоты или их также называют кислотами Льюиса.

Чтобы уяснить роль катализатора необходимо познакомиться с механизмами реакций [1-4]. В одном случае при рассмотрении реакций с галогеналканами, электрофил представляет собой активированный центр (АЦ) или комплекс галогеналкана с кислотой Льюиса, или свободный ион карбения. В другом случае при использовании спиртов или алкенов на первой стадии также образуется АЦ - ионы карбения.

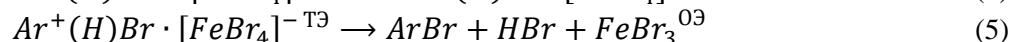
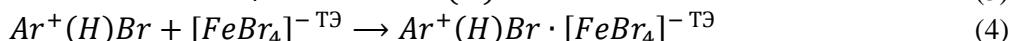
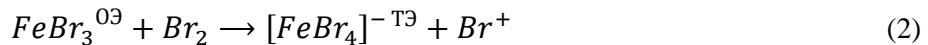
Согласно нашим данным [5-12], кислоты Льюиса действуют катализитически только тогда, когда они превращаются в протонные кислоты. В структурной химии соединение AlCl₃^{ОЭ} (катализатор Фриделя-Крафтса) реализуется через устойчивую октаэдрическую конфигурацию (ОЭ) гибридной орбитали с КЧ = 6, а в ионе [AlCl₄]^{-ТЭ} осуществляется менее устойчивая тетраэдрическая конфигурация (ТЭ) с КЧ = 4:



Для более правильного понимания механизма этих реакций применим кристаллохимическую теорию наследственности в неорганической природе (КХТН) [5-12]. Согласно КХТН вышеупомянутые аprotонные кислоты, например, AlCl₃^{ОЭ} и ион [AlCl₄]^{-ТЭ}, представляющие собой катализаторы, являются ХСЕН с устойчивой ОЭ и ТЭ конфигурациями гибридных орбиталей с КЧ = 6 (шесть сигма связей) и КЧ = 4 (четыре сигма связей), соответственно. Поэтому ОЭ конфигурация является устойчивее, чем ТЭ конфигурация.

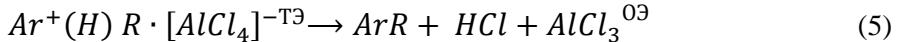
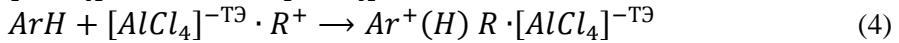
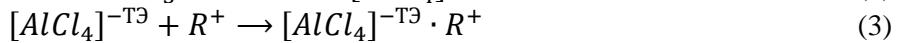
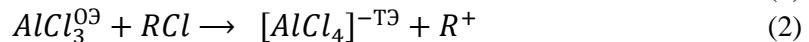
Известно, что ароматические циклы восприимчивы к атаке электрофильными группами, которые имеют большое сродство к электронным парам. Например, в реакции галогенирования (1) бензола молекулами брома (Br₂) или хлора (Cl₂) они не могут быть электрофильными агентами. В отсутствии катализаторов FeBr₃^{ОЭ} и AlCl₃^{ОЭ} эти реакции (1) не протекают даже за прохождение достаточного большого времени. Однако молекула катализатора FeBr₃^{ОЭ}, являющаяся ХСЕН с устойчивой ОЭ конфигурацией и КЧ = 6, согласно положению КХТН, способна присоединить еще один ион Br, акцептируя его электронную пару железом. Для этого в первой стадии катализатор FeBr₃^{ОЭ} взаимодействует с одним из субстратов - молекулой брома и разрывает её на ионы Br⁻ и Br⁺ и, взаимодействуя с отрицательным ионом Br⁻, акцептируя его электронную пару, образует по реакции (2) АЦ в виде комплексного иона [FeBr₄]^{-ТЭ} с менее устойчивой ТЭ конфигурацией и КЧ = 4 на поверхности катализатора, включающей появляющуюся электрофильную частицу Br⁺. Далее, во второй стадии, положительный ион Br⁺ атакует другой субстрат – ароматическое кольцо бензола по реакциям (3) и (4), притягивая одну электронную пару. Формируя связь C-Br, присоединяется к АЦ [FeBr₄]^{-ТЭ} и образует неустойчивое промежуточное соединение Ar⁺(H)Br·[FeBr₄]^{-ТЭ} в виде иона интермедиата с ТЭ конфигурацией и КЧ = 4 по реакции (4):



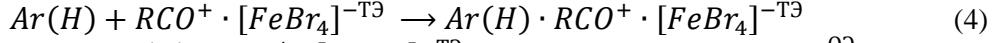
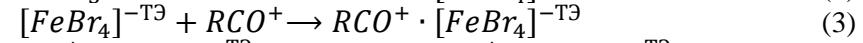
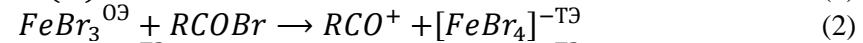
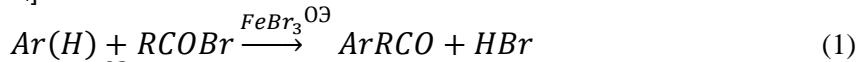


Возникающее неустойчивое комплексное промежуточное соединение интермедиат $Ar^+(H)Br \cdot [FeBr_4]^{-T\ominus}$ диссоциируется по реакции (5), отщепляя ион H^+ . Высвобождающийся ион H^+ реагирует с АЦ $[FeBr_4]^{-T\ominus}$ и образует HBr . Одновременно регенерируется исходная молекула $FeBr_3^{0\ominus}$ катализатора – ХСЕН с устойчивой ОЭ конфигурацией и КЧ = 6.

Рассмотрим алкилирование бензола также как типичную реакцию электрофильного замещения (1). В катализитических реакциях с участием аprotонных кислот электронная пара передается кислоте Льюиса. При этом также передается атом, входивший в состав субстрата. Алкилирование ароматических соединений алкингалогенидами в присутствии безводного катализатора $AlCl_3^{0\ominus}$, который представляет собой ХСЕН с ОЭ конфигурацией и КЧ = 6, происходит как при галогенировании арена - бензола. Первая стадия этой реакции осуществляется при взаимодействии катализатора $AlCl_3^{0\ominus}$ с реагентом молекулы алкингалогенида хлорида алкила RCl , (где R-алкил) по реакции (2). В результате гетеролитического разрыва связи $R-Cl$ и переноса электронной пары вместе с анионом Cl^- на вакантную атомную орбиталь атома алюминия, т.е. молекулы катализатора $AlCl_3^{0\ominus}$, происходит образование АЦ $[AlCl_4]^{-T\ominus}$ – иона, представляющего собой ХСЕН с ТЭ конфигурацией и КЧ = 4, также включающего положительную электрофильную частицу алкила R^+ или (карбкатиона). На второй стадии по реакциям (3) и (4) происходит образование менее устойчивого ионного комплекса $Ar^+(H) R \cdot [AlCl_4]^{-T\ominus}$ с бензолом ArH (интермедиатом), который распадается по реакции (5) с образованием конечных продуктов алкилбензола ArR с выделением HCl . Одновременно регенерируется катализатор $AlCl_3^{0\ominus}$ – ХСЕН с устойчивой ОЭ конфигурацией и КЧ = 6.



Ацилирование. В первой стадии ацилирования катализатор $FeBr_3^{0\ominus}$ реагирует как кислота Льюиса. Он по реакции (2) взаимодействует с ацилгалогеном и образует АЦ $[FeBr_4]^{-T\ominus}$, включающий ацил-катион RCO^+ . Электрофильным агентом, атакующим бензольное кольцо, по реакции является комплекс $RCO^+ \cdot [FeBr_4]^{-T\ominus}$, образованный по реакции (3). Второй стадией, определяющей скорость реакции, является образование связи по реакции (4) между группой комплекса АЦ $RCO^+ \cdot [FeBr_4]^{-T\ominus}$ и кольцом бензола с образованием промежуточного соединения интермедиата $Ar(H) \cdot RCO^+ \cdot [FeBr_4]^{-T\ominus}$.



Затем, образующийся менее устойчивый комплексный ион интермедиат $Ar(H) \cdot RCO^+ \cdot [FeBr_4]^{-T\ominus}$ диссоциируется по (5) на продукты реакции ацилбензол $ArRCO$ с выделением бромоводорода HBr . При этом также одновременно регенерируется катализатор $FeBr_3^{0\ominus}$ – ХСЕН с ОЭ устойчивой гибридной конфигурацией и КЧ равным 6.

Заключение

Таким образом, рассмотрение в реакциях замещения бензола при галогенировании, алкилировании и ацилировании с участием химических соединений $FeBr_3^{0\ominus}$ и $AlCl_3^{0\ominus}$, которые, согласно КХТН в неорганической природе являются ХСЕН с устойчивой ОЭ конфигурацией с КЧ = 6, предсказывают их катализитическую активность, подтверждается. Также подтверждается катализитическая активность образующихся во время этих реакций менее устойчивых комплексных ионов-интермедиатов с ТЭ конфигурацией и КЧ = 4. Нами установлено, что активный центр образуется в первой стадии катализитической реакции (2) при взаимодействии катализатора с одним из реагентов. АЦ состоит из комплекса с отрицательным ионом, представляющим собой ХСЕН с менее устойчивой ТЭ конфигурацией и КЧ = 4, включающим положительные электрофильные Br^+ , R^+ ,

RCO⁺ частицы. Во второй стадии АЦ, взаимодействуя со вторым реагентом, например, при ацилировании образует активную катализическую фазу - промежуточное соединение, представляющее собой неустойчивый комплекс ион интермедиат - ХСЕН с ТЭ конфигурацией и КЧ = 4, с помощью которого происходит ускорение химической реакции. Именно активные центры катализатора с исходными реагентами участвуют в образовании специфической связи, которая приводит к образованию промежуточного соединения (интермедиата), за счет чего рассмотренные реакции протекают быстрее.

Рецензент: Бандаев С.Г. — д.х.н., профессор кафедры "Органическая и биологическая химия" ТГПУ имени С. Айни

Литература

1. Гауптман, З. Органическая химия / З. Гауптман, Ю. Грефе, Х. Ремане // М.: Химия, 1970. – 831с.
2. Диккерсон, Р. Основные законы химии / Р. Диккерсон, Г. Грей, Дж. Хейт // М.: Мир, 1982. – Т.1. – 656 с.
3. Рэмден, Э.Н. Начала современной химии / Э.Н. Рэмден // Л.: Химия, 1989. – 784 с.
4. Романовский, Б.В. Основы катализа / Б.В. Романовский // М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. – 175 с.
5. Джураев, Т.Д. Применение кристаллохимической теории наследственности в неорганической природе для прогноза катализаторов химических реакций / Т.Д. Джураев, Э.Р. Газизова, М.А. Иззатуллоев, Б.С. Сафаров // Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования, 2025. – № 1 (69). – С.32-37.
6. Джураев, Т.Д. О химико-структурных единицах, выполняющих роль элементов структуры расплава / Т.Д. Джураев, Э.Р. Газизова, М.Т. Тошев // Литейное производство, 2012. – № 5. – С. 24-28.
7. Джураев, Т.Д. О кристаллохимической модели расплава / Т.Д. Джураев, Э.Р. Газизова // Литейное производство, 2015. – № 2. – С. 14-16.
8. Джураев, Т.Д. Физико-химические основы наследственности в неорганической природе / Т.Д. Джураев, Э.Р. Газизова, М.М. Хакдодов // Германия: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co KG, 2011. – 128 с.
9. Джураев, Т.Д. Проявление физической наследственности в неорганической природе / Т.Д. Джураев, Э.Р. Газизова, М.Т. Тошев // ДАН РТ, 2012. – Т.55, №5. – С. 398-402.
10. Джураев, Т.Д. Дефекты кристаллов как носители наследственных признаков в твердых телах / Т.Д. Джураев, Э.Р. Газизова, М.Т. Тошев, Ф.Т. Мухамедов // ДАН РТ, 2013. – Т.56, №7. – С. 564-569.
11. Джураев, Т.Д. Элементы создатели наследственных признаков и их влияние на свойства металлов и сплавов / Т.Д. Джураев, М.Т. Тошев, Э.Р. Газизова, М.М. Хакдод // Душанбе: ИО ТТУ, 2020. – 132 с.
12. Джураев, Т.Д. Генетический код в аморфных сплавах / Т.Д. Джураев, Э.Р. Газизова, М.Т. Тошев // Машиноведение. Научно-технический журнал. Бишкек.: 2022. – №1 (15). – С. 83-93.
13. Уэллс, А.Ф. Структурная неорганическая химия / А.Ф. Уэллс // М.: Мир, 1988. – Т.1-3. – 405; 565; 783 с.

МАЪЛУМОТ ДАР БОРАИ МУАЛЛИФОН-СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ-INFORMATION ABOUT AUTHORS

TJ	RU	EN
Чураев Тухтасун Чураевич	Джураев Тухтасун Джураевич	Juraev Tukhtasun Juraevich
доктори илмҳои химия, профессор	доктор химических наук, профессор	doctor of chemical sciences, professor
Донишгоҳи техникии Тоҷикистон ба номи академик М.С. Осими		
	Таджикский технический университет имени академика М.С. Осими	Tajik Technical University named after Academician M.S. Osimi
	E-mail: mcm45@mail.ru	
TJ	RU	EN
Газизова Эльвира Рашидовна	Газизова Эльвира Рашидовна	Gazizova Elvira Rashitovna
номзади илмҳои техникӣ, дотсент	кандидат технических наук, доцент	candidate of technical sciences, associate professor
Донишгоҳи техникии Тоҷикистон ба номи академик М.С. Осими	Таджикский технический университет имени академика М.С. Осими	Tajik Technical University named after Academician M.S. Osimi
	E-mail: mcm45@mail.ru	
TJ	RU	EN
Тошев Мансур Толибҷоновиҷ	Тошев Мансур Толибҷоновиҷ	Toshev Mansur Tolibjonovich
номзади илмҳои техникӣ, дотсент	кандидат технических наук, доцент	candidate of technical sciences, associate professor
Донишгоҳи техникии Тоҷикистон ба номи академик М.С. Осими	Таджикский технический университет имени академика М.С. Осими	Tajik Technical University named after Academician M.S. Osimi
	E-mail: toshev1102@mail.ru	
TJ	RU	EN
Иззатуллоев Мубориз Акрамхонович	Иззатуллоев Мубориз Акрамхонович	Izzautulloev Muboriz Akramkhonovich
номзади илмҳои техникӣ	кандидат технических наук	candidate of technical sciences
Донишгоҳи техникии Тоҷикистон ба номи академик М.С. Осими	Таджикский технический университет имени академика М.С. Осими	Tajik Technical University named after Academician M.S. Osimi
	E-mail: muboriz88@bk.ru	