

**Sh.Nurullayev, D.Xandamov,
S.Turobjonov**

ORGANIK MODDALAR SINTEZI

Toshkent – 2018

**O‘ZBEKISTON RESPUBLIKASI OLIY VA O‘RTA
MAXSUS TA’LIM VAZIRLIGI**

TOSHKENT KIMYO – TEXNOLOGIYA INSTITUTI

**SH.P.NURULLAYEV, D.A.XANDAMOV,
S.M.TUROBJONOV**

ORGANIK MODDALAR SINTEZI

(Oliy ta’lim muassasalari talabalari uchun darslik)

**«Sano-standart» nashriyoti
Toshkent – 2018**

UO'K: 547.05(075.8)

KBK: 35.514ya73

N 87

Organik moddalar sintezi / darslik: Sh.P.Nurullayev,
D.A.Xandamov, S.M.Turobjonov, T.: «Sano-standart»
nashriyoti, 2018-yil. – 312 bet.

Ushbu darslik kimyoviy texnologiya, organik sintez jarayonlari mahsulotlarini ishlab chiqarish va neft-gazni qayta ishlash texnologiyasi va shu kabi boshqa turdosh ta'lim yo'nalishlari va tegishli magistratura mutaxassisliklarida tahsil olayotgan universitet hamda institut talabalari, magistrari, shuningdek, ushbu sohalarda ilmiy-tadqiqot ishlarini olib boruvchi ilmiy xodimlar, sanoat ishiab chiqarishida faoliyat olib borayotgan mutaxassislar foydalanishlari uchun tavsiya qilinadi.

Darslikda organik sintez texnologiyasidagi kimyoviy reaksiyalarning borishini fizik-kimyoviy asoslari, amalda borish nazariyalari va miqdoriy jihatdan atroflicha tahlil qilish, o'rganish va asosli ravishda xulosalar chiqarish, reaksiyalarning kimyoviy muvozanati, organik reaksiyalar kinetikasi, gomogen va geterogen-katalitik reaksiyalar, zanjir hosil bo'lishi bilan boruvchi jarayonlar va kimyoviy jarayonlarni olib borishda kinetik modellarni qo'llanishi xususidagi hamda organik sintezning rivojlanishi, organik birikmalardagi kimyoviy bog'lar, kimyoviy bog'larning hosil bo'lishi va turlari, kovalent bog' tabiati va xarakteristikasi shuningdek, Kovalent bog'ning qutblanuvchanligi. Mazkur fan mavzularining nazariy asoslarini chuqur o'zlashtirish va mustahkamlash maqsadida har bir bobga tegishli misol va mashqlar keltirilgan.

Taqrizchilar:

kimyo fanlari doktori, professor Q.M.Axmerov

kimyo fanlari doktori, professor U.M. Azizov

UO'K: 547.05(075.8)

KBK: 35.514ya73

ISBN: 978-9943-5336-8-4

© Sh.P.Nurullayev va boshqalar, 2018

© «Sano-standart» nashriyoti, 2018

I BOB. ORGANIK BIRIKMALARNI KIMYOVIY TUZILISHI

1.1. Organik sintez sohasini rivojlanishi va istiqbollari

Tuzilishi birmuncha oddiy organik yoki noorganik moddalardan kimyoviy reaksiyalar vositasida murakkabroq tuzilishli va yangi xossalarga ega bo'lgan organik moddalar hosil qilish organik sintez deb ataladi.

Birinchi organik sintezni F. Vyoler amalga oshirgan. U dislandan oksalat kislotasi va ammoniy sianatdan mochevina sintez qilgan. 1864- yilda A. M. Butlerov istalgan organik moddani sintez qilish mumkin degan xulosaga keldi va keyingi izlanishlar bu fikrning to'g'riligini tasdiqladi.

Organik sintez rivojlanish xronologiyasini keltiramiz:

1852-y	• Alkohollar va galogen alkanlarning o'zaro ta'siridan efirlar hosil qilish reaksiyasi • A.V. Dyancon
1885-y	• Natriy metalli va alkil galogenuidlardan uglevodorodlar sintez qilish • A.V. Vurs
1877-y	• Aromatik uglevodorodlarni atvarmiy galogenuidlari ishtirokida alkilol reaksiyalarining topilishi • Sh. Fridel va D. Krafts
1881-y	• Asetilenni ikki valentli simob tuzlari ishtirokida gidratlanishi «Kucherov reaksiyasi» • M.G. Kucherov
1882-y	• Qo'shibog'lar sonini va ularning molekulasidagi o'rinni aniqlash usulining topilishi • J.L. Vagner

Yuqoridagi va boshqa olimlar organik sintezning tez rivojlanishiga sababchi bo'ldilar. 1900- yillarga kelib sintez qilingan organik birikmalar soni bir necha o'n mingga yetdi. Bu, o'z navbatida, bir talay muhim moddalarni sanoat miqyosida ishlab chiqarishga imkoniyat yaratdi.

O'zbekistonda organik sintez sohasini vujudga kelishi va rivojlanishi O'zbekiston Milliy universiteti va respublikamizdagi ko'pgina ilmiy tadqiqot institutlari jumladan, O'zbekiston Fanlar akademiyasi O'simlik moddalari kimyosi, Bioorganik kimyo instituti laboratoriyasi, TKTI dagi mavjud kafedralarda organik sintez bo'yicha izlanishlar olib borilmoqda. Bu tadqiqotlardan ko'zda tutilgan asosiy maqsad xalq xo'jaligi va qishloq xo'jaligi uchun zarur bo'lgan organik moddalarni sintez qilishdan iboratdir.

Respublikamizda organik sintez texnologiyalari bilan ishlayotgan bir qator kimyoviy ishlab chiqarish korxonalari faoliyat ko'rsatmoqda. Ular xalq xo'jaligini va barcha tarmoqlarni zarur mahsulotlar bilan ta'minlamoqda. Navoiy va Olmaliq tog'-metallurgiya kombinatlari, Chirehliq elektrokimyo, Farg'ona, Buxoro neftni qayta ishlash hamda Farg'ona, Navoiy organik o'g'itlar, sun'iy tolalar ishlab chiqarish, Sho'rtan gaz kimyo, zamonaviy Ustyurt gaz kimyo majmualarida tabiiy gazdan polietilen granulasi va hozirda qurilishi davom etayotgan kimyo korxonalari shular jumlasidandir.

1.2. Bog' energiyasi. Kovalent bog' uzunligi. Kovalent bog' radusi. Valent burchak

Kovalent bog' tabiati va xarakteristikasi. Har qanday kimyoviy modda atomlar va ularning tartibli birikishidan hosil bo'lgan kristallar, molekulalar va ionlardan tashkil topgan materiyadir.

Kimyoviy bog'lanishlarga va ularning hosil bo'lishiga atomlarning elektron tuzilishi nuqtai nazaridan qarash lozim. Chunki kimyoviy bog'lanishlarning hosil bo'lishida ishtirok etuvchi asosiy vosita bu elektronlardir. Umuman, har qanday kimyoviy bog'lanish o'zaro birikuvchi atomlarning tashqi elektron qavatidagi elektron bulutlarining yadrolar o'rtasida qayta taqsimlanishi natijasida hosil bo'luvchi ko'p yadroli va ko'p elektronli sistemadir.

Yuqoridagilardan kovalent bog'lanishga quyidagicha ta'rif berish mumkin: *Kovalent bog'lanish – elektron juftlari vositasida hosil bo'ladigan bog'lanishdir.*

Kovalent bog'lanishlarning asosiy tavsifiga kimyoviy bog'lanish energiyasi, bog'lanish uzunligi, bog'lar orasidagi burchak, qutbliligi, qutblanuvchanligi, to'yinuvchanligi va fazoda yo'nalishi kabilar kiradi.

Bog' energiyasi, uzunligi, qutblanuvchanligi additiv kattaliklar hisoblanadi. Biror sistemaning xossasini shu sistemani tashkil etuvchi elementlar xossalarining yig'indisidan iborat to'g'ridan-to'g'ri bir-biriga qo'shishi deb qarash mumkin bo'lsa, buni additivlik deyiladi. Molekuladagi atomlarning o'zaro ta'siri bir xil bo'lganda kovalent bog'ning ko'pchilik xossalari – hosil bo'lish energiyasi, qutbliligi, qutblanuvchanligi o'zgarmas miqdor deb olinib, boshqa xossalari ular asosida hisoblab topiladi. Jumladan, molekulaning refraksiyasi undagi atomlar yoki bog'lar refraksiyalarining yig'indisiga yoki molekuladagi ikkita atom o'rtasidagi bog'ning uzunligi shu atomlar kovalent radiuslarining yig'indisiga teng.

Bog'lanish energiyasi. *Modda tarkibidagi kimyoviy bog'ni uzish uchun zarur bo'lgan eng kam energiya miqdoriga bog'lanish energiyasi deb ataladi.*

Bog'lanish energiyasi YE-bilan belgilanib, birligi kJ/mol va kkal/mol da o'lchanadi. Kimyoviy bog' hosil bo'lganda ko'pincha energiya ajraladi. Bog' hosil bo'lishi sistema energiyasining kamayishi bilan sodir bo'ladi. Bog' hosil bo'lganda qancha energiya ajralib chiqsa, shu bog'ni uzish uchun ham shuncha energiya sarflanadi. Shu bois bog' energiyasi deganda uni uzish uchun zarur bo'lgan energiya miqdori nazarda tutiladi. Moddada bir xil bog'lardan bir nechta bo'lsa, bitta bog' energiyasini topish uchun molekulaning hosil bo'lish yoki dissotsiasiyalanish energiyasini bog'lar soniga bo'lish zarur.

Bog'lanish energiyasi qancha katta bo'lsa, kimyoviy bog' shunchalik barqaror bo'ladi. Bog'lanish energiyasining qiymati o'zaro birikuvchi atomlarning tabiatiga, bog'lanish turi va tartibiga bog'liq. Molekula hosil qilayotgan atomlarning elektrimanfiyligi bir-biridan qancha ko'p farq qilsa, bog' energiyasi shuncha katta bo'ladi. Masalan: 1.1-jadvalda

kislorodning oltinchi va yettinchi guruh elementlari bilan hosil qilgan birikmalarida O-X bog' energiyasi quyidagicha:

1.1.-jadval

Molekulalar	H ₂ O	H ₂ S	H ₂ Se	H ₂ Te
Bog' energiyasi, kJ/mol	460.5	229.4	174.8	140.5
Molekulalar	HF	HCl	HBr	HI
Bog' energiyasi, kJ/mol	565	431	364	217

Bundan tashqari, bog' energiyasi boshqa omillar, masalan, bog' hosil qilayotgan atomlar bilan bog'langan o'rinbosarlarning tabiatiga ham bog'liq. Qo'shbog' energiyasi oddiy bog'nikidan katta, lekin ikkita oddiy bog' energiyasi yig'indisidan kichik. 1.2-jadvalda oddiy bog'dan, qo'sh bog'ga undan uch bog'ga o'tish tartibida bog'lanish energiyasi ham ortib boradi:

1.2-jadval

Kimyoviy bog'	Bog' energiyasi, kJ/mol	Kimyoviy bog'	Bog' energiyasi, kJ/mol
C-C	343	C-O	351
C=C	615	C=O	711
C≡C	812	C≡O	1096

Bog'ning uzunligi. Bog'ning uzunligi deb – kimyoviy bog'lanish hosil bo'lishida ishtirok etgan atomlar yadrolari orasidagi masofaga aytiladi. Kimyoviy bog'ning uzunligi r-harfi bilan belgilanib, u nm (nanometr), Å⁰ (angstrom) yoki sm(santimetr) da ifodalanadi.

Agar ikkita bir xil atom molekula hosil qilgan hollarda bog' uzunligi shu atomlar kovalent radiuslarining yig'indisiga teng. Masalan: Vodorod molekulasidagi H-H bog'ning uzunligi $r_{(H-H)} = 0.074$ nmga teng.

Kimyoviy bog'lanishlar soni ortishi bilan bir xil element atomlari hosil qilgan bog'ning uzunligi qisqarib boradi. Oddiy C-C bog'dan murakkab qo'sh C=C va uchbog' C $\equiv$ C ga o'tilganda bog' uzunligi kamayadi: Masalan 1.3-jadvalda alkanlardan, alenlarga va undan alkinlarga o'tish tartibida kimyoviy bog' quyidagicha o'zgaradi:

1.3-jadval

Molekula nomi	Molekula tuzilishi	Bog' uzunligi, nm
Etan	$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_3$	0.154
Etilen	$\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2$	0.135
Atsetilen	$\text{HC} \equiv \text{CH}$	0.121

Bundan tashqari, bog' uzunligi boshqa omillar, masalan, bog' hosil qilayotgan atomlar bilan bog'langan o'rinbosarlarning tabiatiga ham bog'liq bo'lib, har xil molekulalardagi bitta bog'ning uzunligi turlichadir. Masalan, metil spirt (CH_3OH) dagi C-O bog'ning uzunligi 1.42A, karbon kislotalarda esa 1.39 A⁰ ga teng. Bu kimyoviy bog' uzunligi bog'ni qurshab turgan atomlar tabiatiga qarab o'zgarishini ko'rsatadi.

Kimyoviy bog' uzunligi bir elementning turli element bilan hosil qilgan birikmalarida atomlar radiusi ortib borish tartibida o'zgaradi. Masalan 1.4-jadvalda vodorod galenidlarda:

1.4-jadval

Bog'lanish turi	Bog' uzunligi, nm	Bog'lanish turi	Bog' uzunligi, nm
H - F	0,092	H - Cl	0,128
H - Br	0,142	H - I	0,162

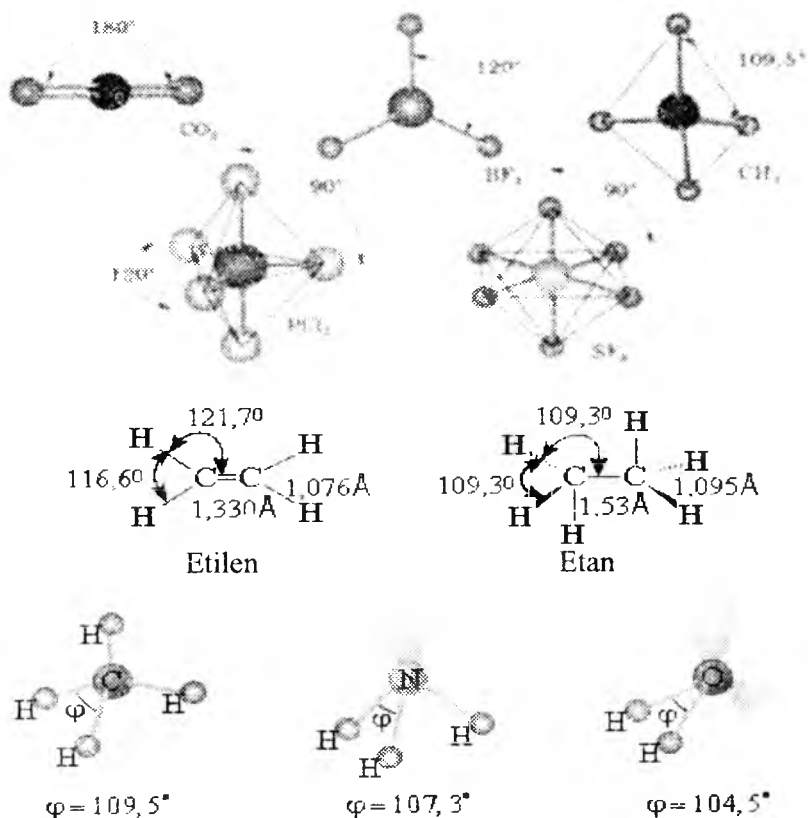
Bog' uzunligini bilish organik sintezda juda muhim bo'lib, uni rentgen nurlari va elektronlar difraksiyasi yordamida aniqlanadi.

Kimyoviy bog‘lanish uzunligi va bog‘lanish energiyasi o‘rtasida quyidagicha qonuniyat mavjud, ya’ni bog‘ uzunligi ortgan sari bog‘ energiyasi kamayib boradi va aksincha, masalan: 1.5-jadvalda moddalarda kimyoviy bog‘ va uzunligi o‘rtasidagi bog‘lanish berilgan.

1.5-jadval

Modda	Bog‘ uzunligi, nm	Bog‘ energiyasi, kJ/mol	Modda	Bog‘ uzunligi, nm	Bog‘ energiyasi, kJ/mol
N ₂	0,109	941	NaCl	0,236	408
CO	0,113	949	CO ₂	0,131	347
HF	0,092	559	Br ₂	0,228	190
H ₂	0,074	443	H ₂	0,392	50

Valent burchak. Molekuladagi kimyoviy bog‘lanishlar, ya’ni atomlar yadrolarini birlashtiruvchi to‘g‘ri chiziqlar orasidagi burchak valent burchak debataladi.. Kimyoviy birikmalarda valent burchaklari 90°, 109°, 120° va 180° ga teng bo‘lgan birikmalar ko‘proq uchraydi. H₂O molekulasida O–H bog‘lar o‘rtasidagi burchak 104°5’ ga teng. Ammiakda esa u 107°28’ ni tashkil qiladi. Metan molekulasida bog‘lar orasidagi burchak 109°5’ ga teng. Quyidagi rasmda ba’zi molekulalarning shakli va ulardagi valent burchaklar o‘rtasidagi munosabat, shuningdek, turli bog‘larning valent burchaklari keltirilgan. Valent burchaklar ham bog‘ uzunligiga o‘xshab spektroskopik va difraksion usullar yordamida aniqlanadi (1.1-Rasm).



1.1-Rasm. Kimyoviy birikmalarda valent burchaklari

1.3. Molekulalarni ionlanish potentsiali va elektronga moyillik

Ionlanish potentsiali. Ionlanish potentsiali deganda atomdan bitta elektronni cheksiz masofaga uzoqlashtirish uchun zarur bo'lgan energiya miqdori tushuniladi. Bunda elektron ham, ion ham qo'shimcha kinetik energiya olmaydi deb qaraladi. Sarflangan energiya, odatda, elektron volt/mol yoki kJ/mol larda o'lchanadi. Atomlar ikkita, uchta elektronlar chiqarishi mumkinligidan birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi ionlanish potentsiallari mavjud bo'lishi mumkin.

Elektronga moyillik. Odatda, atom (molekula) elektron qabul qilganda energiya ajraladi. Ana shu energiya miqdori moddaning elektronga moyilligini ifodalaydi.

Ionlanish potensialidan farq qilib, elektronga moyillikni miqdoriy aniqlash mumkin bo'lgan usul hozircha mavjud emas. Biz ko'rib chiqqan ionlanish potentsiali va elektronga moyillik atom, molekula yoki ionning elektron biriktirib olishga bo'lgan intilishi – elektrmanfiyligini to'la tavsiflay olmaydi. Shu boisdan Malliken elektrmanfiylikning o'lchovi sifatida ionlanish potentsiali bilan elektronga moyillik yig'indilarining yarmini qabul qilishni taklif qildi:

$$E = \frac{J+E}{2}$$

bunda: J – birlamehi ionlanish potentsiali, E – elektronga moyillik. Tenglamadagi E ning qiymatini aniq topish usuli mavjud bo'lmaganidan Poling elementlarning nisbiy elektrmanfiyliklari (NEM) tushunchasini kiritdi. U tavsiya etgan shkalada litiy atomining elektrmanfiyligi birga teng deb qabul qilinadi. Hisoblashlar natijasida ling vodorod uchun bu qiymat 2,2 ga tengligini aniqladi. Elektrmanfiyligi 2,2 va undan kichik elementlar elektrmushbat, 2,2 dan katta qiymatga ega bo'lganlari esa elektrmanfiy deb qabul qilindi.

Organik kimyoda asosan vodorodga nisbatan olingan shu elektrmanfiylik shkalasidan foydalaniladi. Uglerod (2,5) va vodorodning (2,2) elektrmanfiyliklari bir-biriga juda yaqin bo'lganligidan ular elektrmanfiylik qatorida yonma-yon joylashgan. Elementning elektrmanfiyligi uning atomi o'lchamiga ham bog'liq. Atom o'lchami qancha kichik bo'lsa, uning elektrmanfiyligi shuncha yuqori va aksincha. Shunga ko'ra $F > Cl > Br > I$ o'rinlidir.

Organik moddalar molekulalaridagi elementlarning elektromanfiyligi juda ko'p omillarga ta'sir ko'rsatadi. Jumladan, bog'ning tabiati uning energiyasi va qutblanishi kabi kattaliklar bog' hosil qilib turgan elementlarning elektrmanfiyligi bilan bog'liq. Organik reaksiyalarning mexanizmi ham qutblanishi bilan bog'liq.

1.4. Kovalent bog'ning qutblanuvchanligi

Kovalent bog'ning to'yinuvchanligi. Kovalent bog'ning eng muhim xususiyatlaridan biri uning to'yinuvchanligidir. Gaytler va London $H+H_2$ sistema vodorod molekulasining uchinchi vodorod atomi bilan ta'sirlashish energiyasini ko'rib chiqib, kvant kimyoviy hisoblashlar asosida H_2 ga vodorodning uchinchi atomi tortilmasligini, H_3 molekulaning hosil bo'lishi energetik jihatdan qulay emasligini va uning mavjud bo'la olmasligini isbotlashdi. Natijalar ko'rsatishicha, $H_2 + H$ sistemada uchta elektron o'rtasidagi itarilish kuchlari elektronlar – yadro tortilish kuchlaridan katta. Shu yo'l bilan kovalent bog'lanishning to'yinuvchanlik xossasi nazariy asoslandi. Haqiqatan, vodorod molekulasiga uchinchi atom yaqinlashsa, undagi yagona elektron spinini molekuladagi ikkita elektron spinidan bittasini bilan bir xil bo'lib qoladi. Bu Pauli prinsipiga ziddir. Bir xil spinli elektronlarning bir-biridan itarilishi ma'lum. Demak, uchinchi atomining elektron huluti boshqa ikkitasini bilan qoplangan olmaydi. Kovalent bog'lanish toq elektronlarning juftlanishi natijasida hosil bo'lganligi uchun atomda nechta toq elektron bo'lsa, u shuncha kovalent bog' hosil qiladi. Yuqorida ko'rilganidek, vodorod atomida 1 ta toq elektron bor, shuning uchun u bitta kovalent bog' hosil qiladi, kislorodda 2 ta toq elektron – 2 ta kovalent bog', azotda 3 ta toq elektron – 3 ta kovalent bog' hosil qiladi. Demak, kovalent bog'lanishda ishtirok etuvchi atomlar o'z toq elektronlari soniga teng bog' hosil qilib, valentliklarini to'yintiradi.

Kimyoviy bog'ning to'yinuvchanligi sababli moddalar o'zgarish tarkibga ega bo'ladi. Birikmalardagi atomlarga stexiometrik koeffitsiyentlar qo'yilishiga sabab ham kovalent bog'ning to'yinuvchanligidir. Molekulalar atomlarning istalgan turkumlaridan xohlagan miqdorda olingan qandaydir konglomeratlar emas, muayyan tuzilishga ega bo'lgan diskret zarrachalardir. Kovalent bog'lanishlar donor-akseptor mexanizm bo'yicha ham hosil bo'ladi. Shuning uchun azotning maksimal valentligi to'rtga teng. Bunga atomlarning **kovalentligi** deb ataladi. Ion bog' to'yinuvchanlik xususiyatiga ega emas. Biron

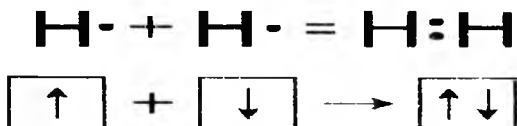
musbat ion ikkita, uchta va undan ko'p manfiy ionga tortilishi mumkin. U holda ion birikmalarda stexiometrik koeffitsiyentlar qo'yilmasligi kerak. Lekin koeffitsiyentlar qo'yiladi. Chunki sof ion birikmalar mavjud emas. Har qanday ion bog' ma'lum darajada kovalent bog' deb qaraladi.

1.5. Kimyoviy bog'larning hosil bo'lishi va turlari

Kovalent bog'lanish. Atomlarni o'zaro biriktiruvchi va ularni molekulada birga tutib turuvchi kuchlar tabiati to'g'risidagi masala nafaqat organik, balki butun kimyo tarixida bosh masala bo'lib keldi. Atomlarning murakkab tuzilganligi aniqlangandan keyingina kimyoviy bog' to'g'risida birmuncha mukammal nazariyalar yaratildi.

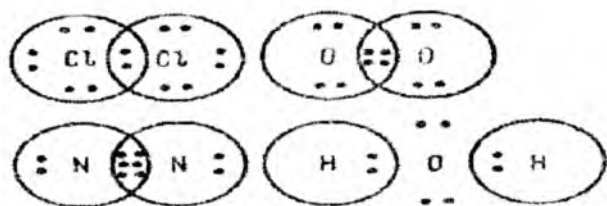
Kovalent bog' tavsifiga uning energiyasi, uzunligi, qutbliligi, qutblanuvchanligi, to'yinuvchanligi va fazoda yo'nalishi kiradi. Bog' energiyasi, uzunligi, qutblanuvchanligi additiv kattaliklar hisoblanadi. Biror sistemaning xossasini shu sistemani tashkil etuvchi elementlar xossalari yig'indisidan iborat to'g'ridan-to'g'ri bir-biriga qo'shishi deb qarash mumkin bo'lsa, buni additivlik deyiladi. Bunday nazariya deyarli bir vaqtda Kossel va Lyuis tomonidan yaratildi (1916-y.). Kossel va Lyuis fikricha, atomlar kimyoviy bog' hosil qilganda sirtqi elektron qavatlarini barqaror dublet yoki oktet holatga yetkazishga intiladi. Bu qanday amalga oshirishini tushuntirishga kelganda, Kossel va Lyuis nazariyalaridagi farq ko'rinadi. Kossel elementlar barqaror qavat hosil qilish uchun elektron qabul qiladi yoki chiqaradi deb qaraydi.

Lyuis nazariyasiga ko'ra, barqaror elektron qavat valent elektronlarning umumlashuvi natijasida hosil bo'ladi. Masalan, vodorod atomlaridan vodorod molekulalarining hosil bo'lishida har bir atom bittadan elektronni «o'rta» qo'yadi:



Hosil bo'lgan elektron jufti har ikkala atom uchun ham umumiy bo'lib, geliy atominiki singari barqaror dublet qavat hosil bo'ladi. Sirtqi qavatida bittadan ortiq elektron bo'lgan atomlar o'zaro birikkanda esa elektron juftining umumlashuvi natijasida har qaysi atomning sirtqi qavat elektronlari geliydan boshqa inert gazlarnikidek sakkiztaga yetadi. Shuning uchun ham hosil bo'ladigan molekula inert gazlar kabi barqaror.

Umumiy juftlar soni ikkita va undan ortiq bo'lishi ham mumkin. Nega elektronlar juftlashadi? Chunki bunda ikkita atom o'rtasida manfiy zaryad miqdori ortadi. Yadrolarning unga tortilishi kuchayadi:



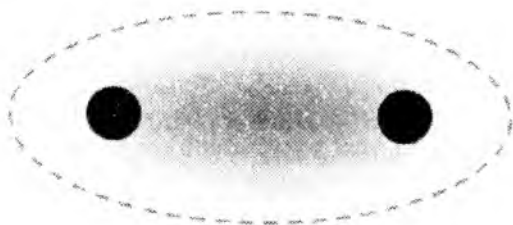
Bu tipdagi kimyoviy bog' kovalent, goho gomeopolyar bog' deyiladi. Kovalent so'zi «teng valentli» degan ma'noni anglatadi. Demak, Lyuis nazariyasiga ko'ra bog' hosil bo'lishi uchun elektronlar jufti zarur. Ikkita elektron bunda umumiy orbitalga ega bo'ladi. Pauli prinsipiga muvofiq ularning spinlari qarama-qarshi bo'ladi. **Lyuis nazariyasining zaif tomoni ikki bir xil zaryadli zarracha – elektronlarning bir-biridan qochish o'rmiga o'zaro yaqinlashib juftlashishi sababini asoslash bera olmasligidadir.**

1.6. Kovalent (qutbli va qutbsiz) bog'lar

Qutbsiz kovalent bog'lanish. Elektromanfiylik qiymatlari bir-biriga yaqin yoki bir xil bo'lgan atomlar o'rtasida vujudga keladi.

Elektrmanfiyliklari farq qilmaydigan atomlar orasida hosil bo'ladigan bog'ni qutbsiz kovalent bog'lanish deb ataladi.

Quyidagi molekular qutbsiz kovalent bog'lanishga misol bo'ladi: O₂, N₂, Cl₂



Qutbsiz kovalent bog'lanishda elektronlarning taqsimlanishi.

Qutbsiz kovalent bog' hosil qilishda *nisbiy elektromanfiylik* (NEM) qiymatlari bir-biriga yaqin ($AX < 0,4$) bo'lgan elementlarga qatnashadi. Bu holda bog' hosil qiluvchi elektronlarning maksimal zichligi ikki yadro oralig'ida simmetrik holda joylashadi deb tasavur etiladi.

Elektronlarning bitta yadro maydonidagina bo'lishiga qaraganda ularning ikki yoki undan ko'proq yadrolar maydonida bo'lishi sistema energiyasini pasaytiradi, bu vaziyat sistemani energetik afzallikka olib keladi.

Agar bog' hosil qilishda qatnashayotgan atomlarning NEM lari har xil bo'lsa, elektron bulutining zichligi NEM lik qiymati kattaroq bo'lgan atom tomon siljiydi. NEM lik qiymati kichik bo'lgan atomga yaqin bo'lgan fazo qismida musbat zaryad paydo bo'ladi va natijada atomlarda qarama-qarshi zaryadli qutblar yuzaga keladi.

Elektromanfiyliklari oz farq qiladigan atomlar orasida hosil bo'ladigan bog'ni qutbli kovalent bog'lanish deb ataladi.

Masalan, HCl molekulasida elektron bulutining zichligi xlor atomi tomon siljigan va bu vaziyatni H^+-Cl^- ko'rinishi aks

ettiriladi. Bunday molekulalar *qisman qutbli* yoki *qisman ionli* bog'ga ega bo'ladi.

Qutbli kovalent bog'lanish. Bir davrdagi elementlar atomlari birikmalarida elektron juft zichligi jadvalda o'ng tomonda joylashgan atom tomon siljigan bo'ladi, bir guruhda joylashgan elementlar orasidagi bog'lovchi elektron juftlar gruppada yuqoriroqda joylashgan element tomonga siljigan bo'ladi. Demak, ikki xil NEM qiymatiga ega bo'lgan molekulalar qutbga ega bo'ladi

Kimyoviy bog'ning nisbatan to'la ionli holatdan kovalent bog'ga o'tishini davriy sistemadagi 3-davr elementlarining xlor bilan birikmalari misolida kuzatish mumkin:



Ionli, qutbli kovalent bog'li, qutbsiz kovalent

Bu qatorda bog'ning qutbliligi kamayib boradi.

Kimyoviy bog hosil qilishda qatnashayotgan elementlar NEM qiyatlari farqi kimyoviy bog'ni qutbliligiga proporsional bo'ladi.

Bog'da qatnashuvchi atomlarning NEM qiymatlari orasidagi farq 2,0 dan katta bo'lsa, molekuladagi bog' tabiati *ionli* xususiyatga, farq 0,4–2,0 gacha bo'lganda qutbli kovalent tabiatli va 0,4 dan kichik bo'lgan holda bog' deyarli qutbsiz *kovalent* xususiyatga ega deb hisoblash tavsiya etiladi.

1.7. Vodorod (ichki va molekulalararo) bog'lar

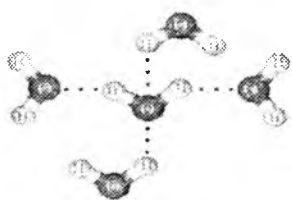
Vodorod bog'lanish. Bunday bog'lanish ikkinchi darajali bog'lanish bo'lib, vodorod vositasida bo'lganidan shunday deb ataladi. Ma'lumki vodorodning ionlari faqat yadrodan iborat bo'lib, u esa 1-ta protondir. Boshqa elementlarning ionlari bir yoki undan ortiq elektronlar yo'qotgan bo'lsa ham, ularning yadrolari atrofida yana elektronlar qolgan bo'ladi. Shu sababli vodorod ionlari boshqa elementlarning ionlaridan ancha kichikroqdir. Vodorod ionlari juda kichik bo'lganidan va elektronlari bo'lmaganligidan, uni ma'lum sharoitda boshqa elementlarning atomlari yoki ionlari o'ziga tortadi va ba'zan xatto biriktirib ham oladi.

Vodorod ioni boshqa molekulalar tarkibidagi atomlarning elektron qavatlariga juda yaqinlashishi mumkin. Ion o'lchamining kichikligi bunga yordam beradi. Vodorod kationining boshqa molekuladagi atomlarning elektron qavatlariga bunday tortishishi tufayli o'ziga xos vodorod bog' hosil bo'ladi. Vodorod bog' nuqtalar bilan ifodalanadi.

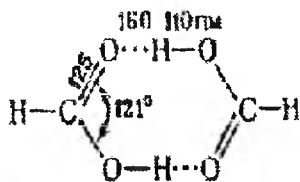
Vodorod bog'larni 4 xilga bo'lish mumkin:

- 1) ko'p molekulalarni birlashtiruvchi (suvdagi kabi) turi;
- 2) faqat dimerlar hosil qiladigan (karbon kislotalarga xos) turlari;
- 3) vodorod atomi ikkita molekula anionini bog'lashi (ikkita HF_2^- fluoroniy ioni hosil bo'lishi);
- 4) ichki molekular vodorod bog'lanish (orto-xlorfenol, salisil DNK va RNK molekulalarining qo'sh spirali hosil bo'lishi).

Ikkita bir xil yoki ikkita har xil molekulalar o'rtasida vujudga keluvchi bog' molekulalararo vodorod bog' deyiladi. Molekulalararo vodorod bog'ga misollar keltiramiz (*1.2-Rasm. Molekulalararo vodorod bog'*):

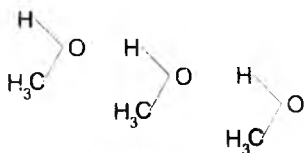


Suvning vodorod bog' hosil qilishi

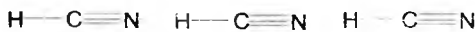


Dimerlar hosil bo'lganda yuzaga keluvchi vodorod bog'lar.

Masalan, chumoli kislota dimeri.



Metil spirti



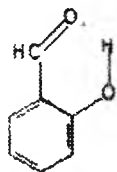
Sianid kislota

1.2-Rasm. Molekulalararo vodorod bog'lar

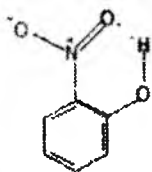
Ammiak, suv, vodorod florid, birlamchi va ikkilamchi aminlar, spirtlar, fenollar, mineral va karbon kislotalar vodorod bog' hosil qilgani tufayli ularda ba'zan kutilmagan fizik-kimyoviy xususiyatlar kuzatiladi.

Suv va chumoli kislotaning qaynash haroratini dietilefirmiki bilan taqqoslab, vodorod bog' molekulaning fizik xossalariga qanchalik ta'sir ko'rsatishiga ishonch hosil qilish mumkin. Chumoli kislotaning molekulyar massasi 46, suvniki 18, dietilefirmiki 74 u.b. ga teng. Chumoli kislota va suv molekullari dietilefir molekulasidan muvofiq ravishda 1,5 (74/46=1,5) va 4 (74/18=4) marta engil. Vaholanki, chumoli kislota (100,5°C va suvning (100°C) qaynash haroratlari dietilefirmiki 35°C) dan 3-marta yuqori. Bunga vodorod bog'lar sababchidir.

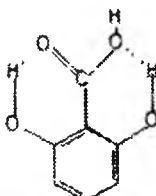
Ichki molekulyar vodorod bog'lanish quyidagi moddalarda uchraydi:



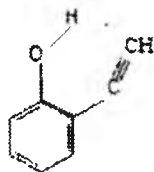
salitsil aldegid



o-nitrofenol



2,6-digidrokisbenzoy
kislota



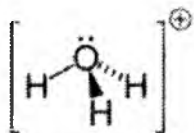
o-etinulfenol

Vodorod bog' hosil qiluvchi elementlarning elektrmanfiyliklari juda katta bo'lganda u yuzaga keladi. F-H, N-H, O-H guruhlardagi vodorod atomlari vodorod bog' hosil qiladi. P-H, S-H bog'larda oltingugurt, fosfor bilan vodorod atomi elektrmanfiyliklaridagi farq zarur bo'lganidan kichik va ular vodorod bog' hosil qilmaydi.

Vodorod bog' energiyasi 20,92 kJ/molga teng. Taqqoslash uchun H-H bog' energiyasi 446,0 kJ/mol; C-C bog'niki esa 340,80 kJ/mol ekanligini ko'rsatib o'tamiz. Vodorod bog'ning ahamiyati katta. Birikmalarning eruvchanligi, uchuvchanligining kamayishi, qovushqoqligining ortishi, kimyoviy reaksiyalar tezligi kabi kattaliklar vodorod bog' hosil bo'lishi bilan bog'liq.

1.8. Donor-akseptor bog'lar va molekularning dipol momenti

Donor-akseptor bog'. Ba'zi atomlarda bog' hosil qilishga sarflanmagan elektron juft mavjud. Ayrim atomlarda elektronlar tanqis; Masalan, NH_3 molekulasida azot atomi bitta, H_2O molekulasidagi kislorod atomida ikkita umumlashmagan elektron juft bor. Vodorod ioni (H^+) esa elektronini yo'qotgan zarrachadir. Agar H^+ suv yoki ammiak molekulasini bilan to'qnash kelib qolsa, ular o'rtasida bog' hosil bo'ladi.

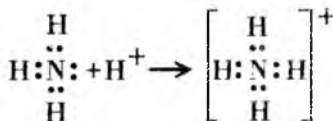
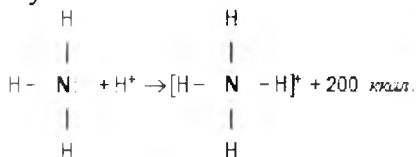


Oksoniy ioni



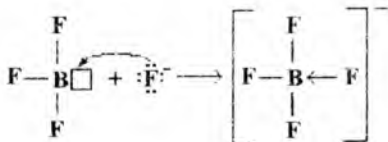
Oksoniy ioni

Azot yoki kislorod umumlashmagan elektron juftini H^+ ga beradi. Natijada bu juft har ikkala atomga ham umumiy bo'lib qoladi. Elektron juft faqat bitta atomdan sarflanishi bilan hosil bo'ladigan bunday bog' *donor-akseptor* yoki *koordinasion bog'* deyiladi.



Ammoniy ionida donor-akseptor bog'ning hosil bo'lishi

Donor-akseptor bog' ammiak va bor florid molekulari o'rtasida ham mavjud bo'ladi:

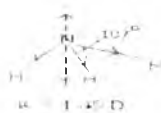


Molekulaning dipol momenti. Qutbli kovalent bog'lanish molekulalarda musbat va manfiy zaryadlarning asimmetrik taqsimlanishini miqdoriy tavsiflovchi vektor kattalikka molekulaning **dipol momenti** deyiladi.

Dipol momenti $\mu = q \cdot l$ bo'lib,
bunda l – dipolning uzunligi, m, sm;
 q – elektron zaryadi.

Agar kimyoviy bog'ning dipol momenti noldan farqli bo'lsa, bog' qutblangan deb ataladi. Molekulalarda bog'lar dipol momentining vektor yig'indisi hisobga olinadi.

Shunga ko'ra CO_2 molekulasida har bir $\text{C}=\text{O}$ bog' qutbli, lekin CO_2 – molekulasida qutbsiz molekula, chunki unda ikkita uglerod kislorod bog'i bo'lib, ular bir-biriga nisbatan 180° burchak ostida joylashgan. $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ simmetrik tuzilishli molekula bo'lganligi uchun o'zaro qarama-qarshi yo'nalgan ikkita vektorning yig'indisi nolga teng. Shu singari CH_4 metan molekulasidagi $\text{C}-\text{H}$ bog'i ham qisman qutbli, CCl_4 molekulasida $\text{C}-\text{Cl}$ bog'i qutbli, ammo molekular simmetrik (tetraedrik) bo'lganligi uchun molekulalar qutbsiz va dipol momenti nolga teng.



Dipol momentining o'lchov birligi $q = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ Kl}$ (kulon) va bog' uzunligi $l = 1 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ ekanligidan foydalanib, $\mu = q \cdot l = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ Kl} \cdot 1 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 1.6 \cdot 10^{-29} \text{ Kl} \cdot \text{m}$ da o'lchanadi.

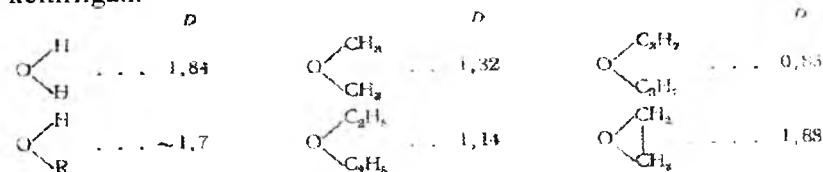
Dipol momenti Debay nomiga "Debay"larda o'lchanadi va "D" harfi bilan belgilanib, $1 \text{ D} = 3.33 \cdot 10^{-30} \text{ Kl} \cdot \text{m}$ ga tengdir.

**Ayrim molekularning dipol momenti qiymatlari quyidagi
jadvalda keltirilgan**

1.6-jadval

Modda	Dipol momenti, μ	Modda	Dipol momenti, μ
Suv	1.83	Benzol	0.0
Ammiak	1.41	Toluol	0.37
Dixlormetan	1.55	Propan	0.085
Atseton	2.83	Propilen	0.364
Atsetonitril	3.51	Propin	0.78
Xloroform	1.86	Trixlor metan	1.15
Brombenzol	1.57	Piridin	2.20

Molekulaning dipol momenti qiymatiga molekula tarkibidagi radikallarning tabiati ham ta'sir ko'rsatadi va ma'lum qonuniyatga ega. Masalan suv tipidagi organik moddalarda uglevodorod rakikallaridagi uglerod atomlar sonining oshib borish tartibida molekulaning dipol momenti qiymati kamayishi quyida keltirilgan:



Molekula tuzilishi, konformatsiyasi, izomeriyasini aniqlashda moddalarning dipol momenti qiymalaridan foydalaniladi.

1.9. Organik birikmalarda gibridlanish va ularning turlari

Organik moddalarda gibridlanish. Agar metan molekulasi uglerod vodorod bog'lar uchasi *p*- orbitallardan bittasi *s*-orbitaldan iborat bo'lsa, bu holda bu orbitallar bir-biridan energiyasi bilan farq qilishi lozim edi, ammo to'rtala uglerod

vodorod bog' bir xil qiymatga ega. Bu hodisani gidriblanish orqali tushuntirish mumkin.

Bog'lanishlarning puxtaligi bir xil ekanligi orbittallar (elektron bulutlar)ning gibridlanishi, ya'ni ularning aralashuvi hamda shakl va energiyalarning tenglashuvi bilan tushuntiriladi.

Gibridlanish tushunchasini fanga Amerikalik mashhur olim, ikki marta Nobel mukofoti nishondori Laymus Poling kiritgan. Masalan, uglerod atomining bitta *s*- va uchta *p*-orbitali qo'shilib, to'rtta bir xil gibrid orbital hosil bo'ladi. Gibrid so'zi **qo'shilish, chatishish** degan ma'noni anglatadi. Uglerod atomidagi bitta *s* va uchta *p*-orbitalning qo'shilishidan hosil bo'lgan to'rtta gibrid orbital aynan bir xil shakl va energiyaga ega. Ularning energiyasi *s* va *p*-orbitallar energiyalari oralig'idagi qiymatga ega. Gibrid orbitalda uni hosil qilgan dastlabki orbitallarning shakli ma'lum darajada saqlanib qoladi.

*Ko'rinishi va energiyasi biri-biridan farq qiluvchi (*s* va *p*) orbitallarning o'zaro qo'shilib ketib, energiyasi va ko'rinishi bir xil bo'lgan yangi elektron orbitallarning hosil bo'lish hodisasi atom orbitallarining gibridlanishi deyiladi.*

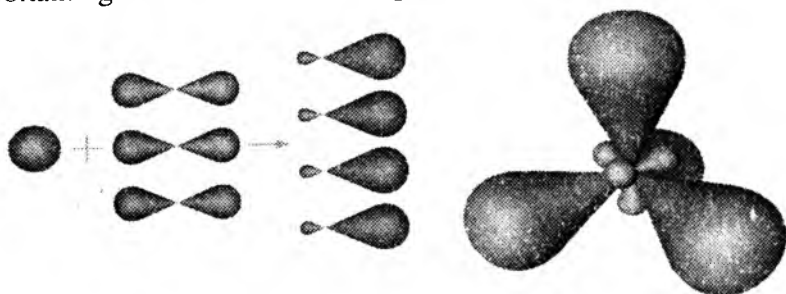
Gibridlanish natijasida hosil bo'lgan orbitallar nosimmetrik-bir tomoni katta, ikkinchi tomoni kichik bo'lib gibrid orbital boshqa orbital bilan ana shu elektron bulut hajmi katta tomoni bilan qoplaydi. Natijada maksimal qoplanish vujudga keladi. Gibridlanishda nechta orbital ishtirok etsa, shuncha gibrid orbitallar hosil bo'ladi.



1.3-Rasm. Uglerodning *s* va *p* orbitallaring gibridlanishi

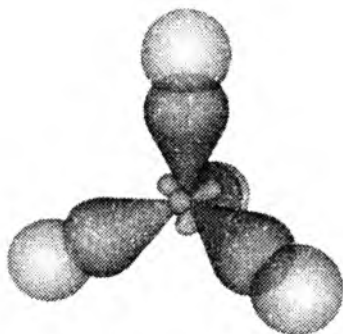
Organik moddalarda gibridlanishning asosan quyidagi turlari ko'p uchraydi. *sp*-gibridlanish, *sp*²-gibridlanish, *sp*³-gibridlanish ularning har biri to'g'risida to'xtalib o'tamiz.

Gibridlanish natijasida yadrolar o'rtasida elektron bulut zichligi ortib, yuzaga keladigan bog' ham barqaror bo'ladi. Uglerodning bitta s va uchta p - orbitalaridan to'rtta gibrid orbitalning hosil bo'lishi ko'rsatilgan (**1.3-Rasm**).



1.3-Rasm. Uglerodning bitta s va uchta p - orbitalaridan to'rtta gibrid orbitalning hosil bo'lishi

To'rtta gibrid orbitallar tetraedr markazidan uning uchlari tomon yo'nalgan holatda joylashadi. Gibrid orbitallar va s -orbitaldan metan hosil bo'lganda gibrid orbitallarning tetraedrik joylashishi metan molekulasidagi vodorod atomlarining, aniqrog'i elektron juftlarning bir-biridan maksimal uzoqlikda turishini ta'minlaydi. Bu natijada ularning o'zaro itarilish energiyasi juda kichik. Gibrid orbitallarning yo'nalishlari orasidagi burchaklar metanda $109,5^\circ$ ga teng.



1.4-Rasm. Metanda gibrid orbitallarning yo'nalishlari

Ammiak va suv molekulasida N–H va O–H bog‘lar orasidagi burchak 90° dan katta. Buni azot va kislorod atomlarining tetraedrik gibridlanishi bilan tushuntiriladi. $2s$ -elektron $2p$ -elektronga nisbatan energiyani kam tutishi ma‘lum. Azot atomining elektron konfiguratsiyasi $2s^2 2p_x 2r_y 2p_z$ kabidir. Hatto kimyoviy bog‘ hosil qilganda ham u umumlashmagan elektron juftini saqlab qolishga intiladi. Azot atomining sirtqi qavatidagi bitta s va uchta p -orbitallar qo‘shilib, to‘rtta gibrid orbital hosil bo‘ladi. Bu to‘rtta gibrid orbital ekvivalent emas. Ammiak molekulasi yuzaga kelganda uchta gibrid orbitalda umumlashgan elektron juftlar, to‘rtinchisida esa azot atomining umumlashmagan jufti joylashadi.

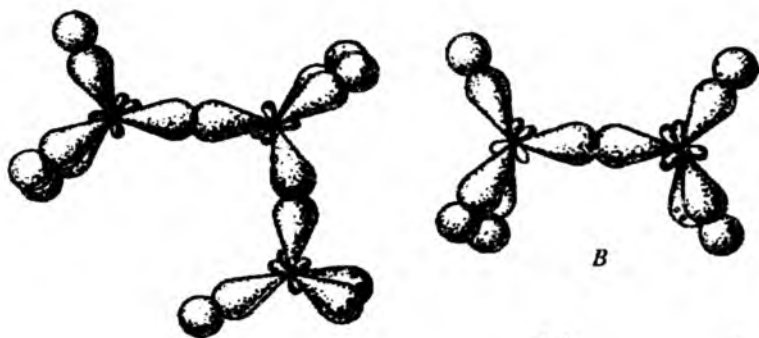
To‘rtta gibrid orbital tetraedrik ko‘rinishda joylashgani uchun ammiak molekulasidagi N–H bog‘lar o‘rtasidagi burchak $109^\circ 28'$ bo‘lishi zarur. Kuzatiladigan kattalik $107^\circ 3'$ ga teng.



1.5-Rasm. Suv va ammiak molekulasida gibrid orbitallarning yo‘nalishlari

Azot va kislorod atomlarining tetraedrik gibridlanishi natijasida suv *A* va ammiak *B* molekulasining hosil bo‘lish undagi O–H bog‘lar orasida burchak tetraedrik qiymat – 109° dan kichik va $104,5^\circ$ ni tashkil etadi.

Etil spirt, metilamindagi kislorod va azot atomlari ham tetraedrik gibridlangan.

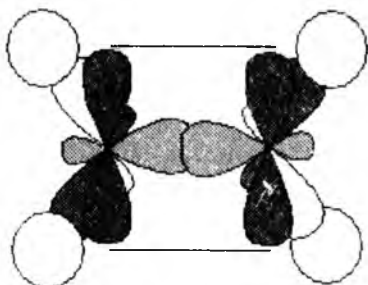
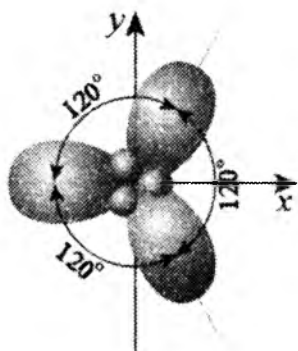


1.6-Rasm. Etil spirt A va metilamin B molekularining elektron tuzilishi

Etan molekulasining elektron tuzilishi etan molekulasida qoplangan gibril orbitallar orasidagi burchaklar $109^{\circ}28'$ ga teng. Propan va undan keyingi gomologlarda ham C–H bog'lar orasida burchak $109^{\circ}28'$ ga teng.

Yuqoridagi gibrilalanishning bu turida gibril orbitallar fazoda 109° burchak ostida joylashadi va ular asosan tetradrik molekular hosil qiladilar. Bular qatoriga to'yingan uglevodorodlar, ularning boshqa organik birikmalardagi radikallari, sikloparafinlar, organik moddalar tarkibidagi uglerodning to'rt valentli (hammasi sigma bog') birikmalarini kiritish mumkin.

Trigonal yoki sp^2 - gibrilalanish. sp^2 -gibrilalanishda 2 ta p va 1 ta s - orbital qatnashadi. Bitta p -orbital o'zgarishsiz qoladi. Natijada uchta bir xil gibril orbital hosil bo'ladi. Gibril orbitallar o'zaro 120° burchak ostida joylashsagina ularning bir-biridan itarilishi minimal bo'ladi. Bu shart orbitallar yassi joylashganda amalga oshiradi. Gibrilalanishning bu turiga sp^2 -gibrilalanish, shu holatdagi uglerod atomi esa «**ikkilamchi valentlik holatida**» deyiladi. sp^2 -Gibrilangan ikkita uglerod atomi o'zaro bog'langanda gibril orbitallar bir-birini qoplaydi.



1.7-Rasm. Etilen molekulasida gibridd orbitallarning hosil bo'lishi

Demak, etilen molekulasida $C=C$ bog'ning bittasi σ , ikkinchisi π – bog'dir. Etilenda jami beshta σ – va bitta π - bog' mavjud va orbitallarning yuqorida ko'rsatilgandek qoplanishiga ikkilimchi qoplanish deyiladi.

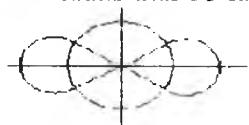
Odatdagi sharoitda σ -bog' barqaror. Qo'sh bog' tutuvchi birikmalarda $C-C$ bog' atrofida erkin aylanishning mavjud emasligidan geometrik yoki sis-trans izomeriya kelib chiqadi. Propilenda 1-uglerod atomi sp^3 , 2 va 3 uglerod atomlari esa sp^2 -gibridlanish holatida. Ikkinchi va uchinchi uglerod atomlari hosil qiluvchi $C-C$ hamda bog'lar orasidagi burchak etilendagiday 120° . Birinchi uglerod atomidagi $C-H$ bog'lar o'rtasidagi burchak esa $109^\circ28'$ ga teng. Butadiyen molekulasida barcha uglerod atomlari sp^2 - gibridlangan, benzol molekulasidagi hamma uglerod atomlari ham sp^2 - gibridlangan.



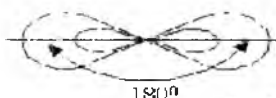
1.8-Rasm. Benzol molekulasidagi sp^2 - gibridlanishi

Digonal yoki sp - gibridlanish. Agar gibridlanish bitta s va bitta p-orbital hisobiga sodir bo'lsa, uni digonal yoki sp

gibridlanish deyiladi. Hosil bo'ladigan ikkita bir xil gibrid orbital bir-biri bilan 180° burchak ostida joylashsagina ular orasida masofa maksimal bo'ladi.

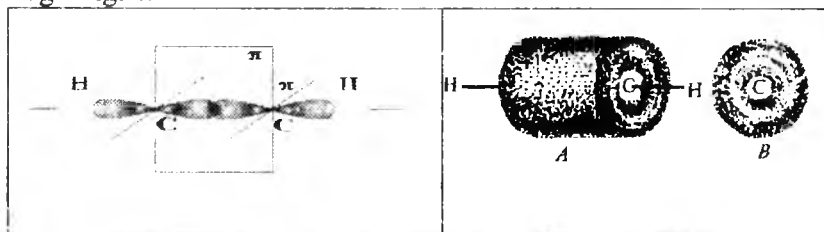


(s + p) - orbitallar



gibridlangan ikkita
sp-orbitallar

sp-gibridlanishga uglerod atomlaridan boshqa elementlar ham uchrashi mumkin. sp-Gibridlanish holatidagi uglerod atomini «**uchlamchi valentlik holatida**» deyiladi. Digonal gibridlanishda uglerod atomida ikkita «foydalanilmagan» sof p – orbital ortib qoladi. Ikkita sp – gibridlangan uglerod atomlaridan atsetilen molekulasida hosil bo'lishida gibrid orbitallar σ -bog' hosil qilib qoplanadi. Har qaysi uglerod atomida ortib qolgan ikkitadan p -orbital esa bir-birini perpendikulyar tekisliklarda qoplaydi. Atsetilendagi uglerod atomlari ikkita π – va bitta σ – bog' orqali bog'langan.



1.9-Rasm. Atsetilen molekulasidagi sp^2 - gibridlanishi

Molekulaning geometrik tuzilishi, gibridlanish turi

1.7-jadval

Gibrid orbitallar soni	Gibridlanish turi	Molekulaning geometrik tuzilishi	Valent burchagi
2	sp	Yassi	180°
3	sp^2	Burchakli	120°
4	sp^3	Tetraedrik	$109,5^\circ$

Bog'lar uzunligi va energiyasining gibridlanish turi bilan bog'liqligi

1.8-jadval

Molekula	Bog' uzunligi, A	Gibridlanish turi	Molekula	Bog' uzunligi, A	Gibridlanish turi
CH_3CH_3	1,102	$sp^3-s(\text{C-H})$	CH_3-CH_3	1,54	$sp^3-sp^3(\text{C-C})$
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	1,086	$sp^2-s(\text{C-H})$	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	1,34	$sp^2-sp^2(\text{C-C})$
$\text{CH}\equiv\text{CH}$	1,057	$sp-s(\text{C-H})$	$\text{CH}\equiv\text{CH}$	1,20	$sp-sp(\text{C-C})$

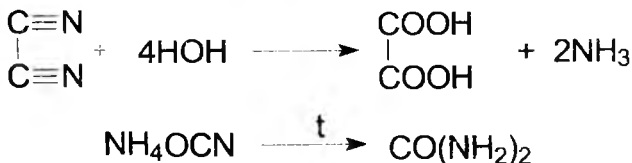
Jadvaldan etan, etilen, atsetilen qatorida C–C bog'ning uzunligi kamayib, energiyasi ortib borishi ko'rinadi. Bunga uglerod atomining gibridlanish holatlari sababidir. *s*-orbital sharsimon bo'lganidan u yadrodan boshqacha aytganda, *s*-orbitali yadro atrofida *p*-orbitalli atomga nisbatan kamroq hajmni egallaydi. Gibrid orbital tutuvchi atom esa oraliq hajmga ega. Gibrid orbitalda *s*-orbitalning hissasi qancha ko'p bo'lsa, gibrid orbitalning atom markazidan cho'zilganligi shuncha kam. Bu shu gibrid orbital hosil qiladigan bog' uzunligi kichik demakdir.

Gibrid orbitalda *s*-orbitalning hissasi ortishi bilan uglerod atomining elektromanfiyligi ham ortib boradi. Buning sababini shunday tushuntiriladi. Gibrid orbitalning qancha kam cho'zilgan bo'lsa, uning boshqa gibrid orbital yoki biror atom orbitali bilan qoplanish joyi yadroga shuncha yaqin bo'ladi. Qoplanish joyida elektron juft joylashgan uchun bu juft yadroga kuchli tortiladi, ya'ni yadro uni kuchli ushlab turadi. sp^3 -, sp^2 -, sp - qatorda gibrid orbitalning cho'zilganligi kamayib borganidan, uglerod atomi yadrolarining juftlarni tortishi kuchayadi. Bu uglerod atomining elektromanfiyligi ortadi demakdir.

MAVZULAR BO'YICHA MASHQ VA MASALALAR

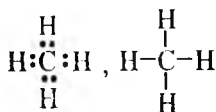
1. Birinchi organik sintezni F. Vyoler amalga oshirgan. U disiandan oksalat kislota va ammoniy sianatdan mochevina sintez qilgan. Ushbu reaksiya tenglamalarini yozing.

Yechish: Birinchi organik sintezni F. Vyoler amalga oshirganligi ma'lum unga ko'ra, disiandan oksalat kislota, ammoniy sianatdan mochevina sintezni quyidagi reaksiya tenglamasi orqali ifodalanadi:



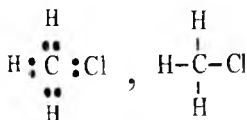
2. H_2 , CH_4 va $\text{CH}_3 - \text{Cl}$ molekulalarida kimyoviy bog'larning qanday turlari mavjud?

Yechish: Vodorod $\text{H} - \text{H}$ ($\text{H}-\text{H}$, H_2) molekulasida vodorod atomlari o'rtasidagi bog' qutbsiz kovalent bog'dir. Chunki bog'ni bir xil atomlar hosil qilgan.



metan CH_4

Molekulasidagi uglerod-vodorod bog'lari kuchsiz qutbli bog'. Chunki bu bog'ni turli xil atomlar hosil qiladi. Bog'ning qutbliligi juda kichik bo'lgani uchun, odatda bu bog'ni qutbsiz deb (shartli ravishda) qabul qilinadi.

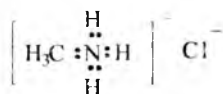


Metilxlorid

Molekulasidagi uglerod-xlor bog'i qutbli kovalent bog'dir, chunki bu bog'ni elektronga moyilligi bir-biridan nisbatan farq

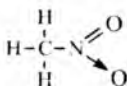
qiluvchi atomlar hosil qilgan. Xlor atomining ta'siri ostida uglerod-vodorod bog'larining ham qutbliligi ortib metandagi bog'lardan farq qiladi.

3. Metilammoniy xlorid, nitrometan va trimetilamin oksidlaridagi bog'lar qanday bog'lar?



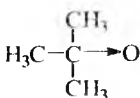
Metilammoniy xlorid

Yechish: Molekulasida ion (metilammoniy ioni bilan xlor ioni o'rtasida) va kovalent (azot bilan vodorodlar va metil guruhi o'rtasida) bog'lar mavjud. Kovalent bog'larning biri koordinatsion bog'dir, chunki u metilamin azotidagi bo'linmagan bir juft elektron va HCl dagi vodorod kationi hisobiga hosil bo'lgan. Kovalent bog'larning har biri qutblidir.



Nitrometan

Molekulasida qutbli kovalent (yarim qutbli, semipolyar) bog' N-O qutbli hamda NO₂ guruhining elektron akseptor (elektronni o'ziga tortish) lik ta'siri ostida qutbliligi ortgan C – H kovalent bog'lar mavjud.



Trimetilamin oksidi

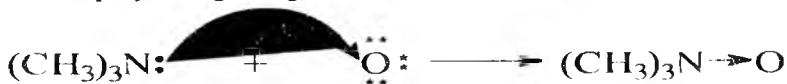
Molekulasida uglerod-azot azot-kislorod bog'lari qutbli kovalent bog'lar bo'lib, N-O bog'i yarim qutbli (semipolyar) kovalent bog'dir. Uglerod-vodorod bog'lari esa qutbliligi kichik bo'lgan kovalent bog'lardir.

Koordinatsion, semipolyar bog'larning hosil bo'lish sxemasini quyidagicha ko'rsatish mumkin:

Koordinatsion bog'ning hosil bo'lish sxemasi:

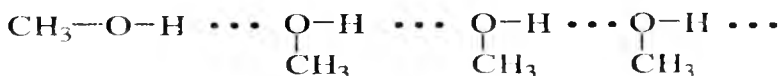


Semipolyar bog'ining hosil bo'lish sxemasi:



4. Metil spirti molekulasidagi bog'larining turini ayting.

Yechish: Metil spirti $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{H}$ da C - O va O - H qutbli, hamda C - H qutbliligi kichik bo'lgan kovalent bog'lar mavjud. Bundan tashqari, metil spirtida molekulalararo vodorod bog'lari ham bor:

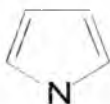


5. Pirrol (q.t. 131°S) tiofen (q.t. 82°S) va furan (q.t. 32°S) ga nisbatan yuqori temperaturada qaynaydi. Bunga sabab nima?

Yechish:



Pirrol



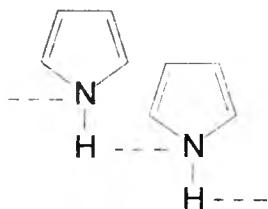
Tiofen



Furan

Pirrolning boshqa besh a'zoli geterotsiklik birikmalarga nisbatan yuqori temperaturada qaynashi – uning tuzilishidan kelib chiqadi. Undagi azot atomining bo'linmagan elektron juftlari yadroga qo'sh bog' elektronlari bilan tutashib, yagona π – elektron sistemasini hosil qiladi. Buning natijasida N-H bog'ining elektronlari azotga tomon kuchli tortiladi va vodorodning kislotali xususiyati ortadi.

N-H bog'i qutbliligining ortishi molekulalararo vodorod bog'ining hosil bo'lishiga bo'ladi:



6. Quyidagi birikmalarning dipol momenti kamayib borish tartibida joylashtiring.

$\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$, H_2O , $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$, $\text{CH}_2\text{-OH}$, $\text{CH}_3\text{-}$



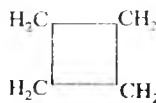
$\text{CH}_2\text{-OH}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{-O-C}_3\text{H}_7$,

Yechish: Molekulaning dipol momenti qiymatiga molekula tarkibidagi radikallarning tabiati ham ta'sir ko'rsatadi va ma'lum qonuniyatga ega. Masalan suv tipidagi organik moddalarda uglevodorod radikallaridagi uglerod atomlar sonining oshib borish tartibida molekulaning dipol momenti qiymati kamayishi quyida keltirilgan:

	D		D		D
	1,84		1,32		0,83
	~1,7		1,14		1,88

7. Faqat sp^3 gibridlangan molekulalarni saralang.

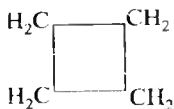
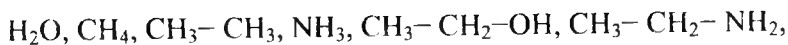
H_2O , CH_4 , $\text{CH}_3\text{-CH}_3$, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, C_6H_6 , NH_3 , $\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2$,



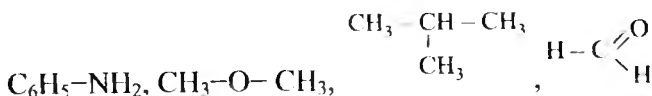
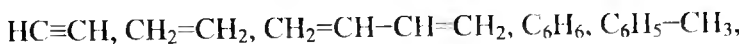
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH}_2$,

Yechish: Yuqoridagi gibridlanishning bu turida gibrid orbitalar fazoda 109° burchak ostida joylashadi va ular asosan tetraedrik molekulalar hosil qiladilar. Bular qatoriga to'yingan uglevodorodlar, ularning boshqa organik birikmalardagi radikallari, sikloparafinlar, organik moddalar tarkibidagi

uglerodning to'rt valentli (hammasi sigma bog') birikmalarini kiritish mumkin.



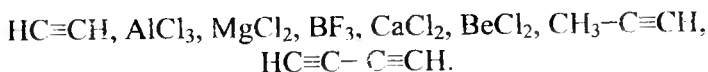
8. Faqat sp^2 gibridlangan molekulalarni saralang.



Yechish: Bu shart orbitallar yassi joylashganda amalga oshiradi. Gibridlanishning bu turiga sp^2 -gibridlanish, shu holatdagi uglerod atomi esa «ikkilamchi valentlik holatida» deyiladi. Bu birikmalarga quyidagilarni kiritish mumkin:



9. Faqat sp gibridlangan molekulalarni saralang.



Yechish: sp -Gibridlanishga uglerod atomlaridan boshqa elementlar ham uchrashi mumkin. sp -Gibridlanish holatidagi uglerod atomini «uchlamchi valentlik holatida» deyiladi. Bu birikmalarga quyidagilarni kiritish mumkin:



MAVZULARNI MUSTAHKAMLASH VA NAZORAT QILISH BO'YICHA SAVOLLAR VA MUSTAQIL YECHISH UCHUN MASALALAR

1. Organik sintezning rivojlanish tarixini so'zlab bering.
2. Organik sintezning rivojlanish bosqichlari.
3. Kimyoviy bog'lanish haqidagi dastlabki tasavvurlarni bayon qiling.

4. Kimyoviy bog'lanishning qanday turlari mavjud ?
5. Qutbsiz kovalent bog'lanishga ta'rif bering.
6. Qutbli kovalent bog'lanishga misollar keltiring.
7. Vodorod bog'lanishning necha turi mavjud ?
8. Kovalent bog'lanishga ta'rif bering.
9. Bog'lanish energiyasi qanday omillarga bog'liq bo'ladi.

10. Bog' uzunligi qanday aniqlanadi?
11. Valent burchakga ta'rif bering.
12. Bog'ning to'yinuvchanligini tushunturing.
8. Kovalent bog'lanishlarning qanday turlari ajratiladi?

9. Gibridlanish turlari.

10. Digonal yoki sp - gibridlanish

11. Trigonal yoki sp^2 - gibridlanish.

12. sp^3 -gibridlanish.

13. H_2 , O_2 , CH_4 , H_2O molekulalarining hosil bo'lishini Kossel va Lyuis nazariyasi asosida elektronlarning dubet va oktet holati bo'yicha tushuntiring.

14. Quyidagi molekulalardan qutbli va qutbsiz kovalent bog'lanishga ega bo'lganlarini ajrating hamda javobingizni izohlang.

O_2 , N_2 , Cl_2 , NH_3 , HCl , H_2O , HBr , CH_4 , $HC\equiv CH$, CH_3-CH_3 ,
 CH_3-Br , CH_3-OH

15. Quyidagi molekulalarning bog'lanish energiyasi ortib borishi tartibida joylashtiring.

H_2O ; H_2S ; H_2Te ; H_2Se

16. Bogʻ energiyasi 431 kJ/mol, 565 kJ/mol, 217 kJ/mol, 364 kJ/mol quyidagi birikmalarning qaysi biriga tegishli ekanligini jadval koʻrinishida yozing: HCl, HBr, HF, HJ.

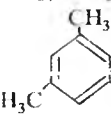
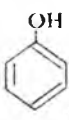
17. $C_6H_5-CH_3$, $C_6H_5-CH=CH_2$, $CH_3-CH_2-CH=CH_2$, $CH_2=CH-CH=CH_2$, molekullardagi s , p , sp , sp^2 , sp^3 gibridlangan elektron orbitallar sonini hisoblang.

18. Quyidagi organik birikmalardan $s = 6$ ta, $p = 10$ ta, $sp = 2$ ta, $sp^2 = 18$ ta $sp^3 = 0$ elektron orbitallariga ega boʻlgan moddani toping.

$CH_2=CH-CH=CH_2$, C_6H_6 , $C_6H_5-C\equiv CH$, $C_6H_5-CH=CH_2$.

19. Molekulasida faqat sp^3 va sp^2 gibridlangan uglerod atomi boʻlgan molekullarni toping.

$CH_3-CH=CH-CH_3$, $C_6H_5-CH_2-CH_3$, $CH_2=CH-C\equiv CH$,

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$, C_6H_{12} , , .

II BOB. ORGANIK BIRIKMALARDAGI ELEKTRON SILJISHLAR

2.1. Organik birikmalar molekulasida elektron siljishlar.

Induktiv ta'sir turlari

Organik modda molekulasini tashkil qilgan atomlar hamda ularning elektrmanfiyligi xilma-xil bo'lgani uchun bu atomlarda elektron zichlikning taqsimlanishi ham turlichadir. Kimyoviy reaksiyaning mohiyati ham sistemadagi elektronlarning qayta taqsimlanishidan iborat. Shuning uchun molekuladagi elektron zichlikning taqsimlanishi xususida to'g'ri tassavvurga ega bo'lish shu molekulaning xossalarini oldindan ko'ra bilishga va u qatnashadigan jarayonlarning kechishi xususida muhim xulosalar chiqarishga imkon beradi. Organik birikmalar molekularidagi elektron siljishlar ikki xil:

σ - bog'lar elektron bulutlarining

π - bog'lar elektron bulutlarining siljishi

Bu siljishlar induktiv va mezomer ta'sirlar ham deb ataladi.

Induktiv ta'sir.

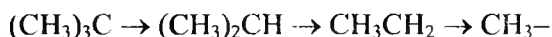
Molekulada elektrmanfiyligi yuqori bo'lgan atom yoki guruh bo'lganda σ -bog'larning elektron juftlari u tomonga siljiydi. Molekuladagi atomlarning o'zaro ta'siri tufayli vujudga keladigan elektron zichlikning bunday qayta taqsimlanish hodisasi induktiv ta'sir deyiladi.

Induktiv ta'sir ikki xil – musbat va manfiy induktiv ta'sirga bo'linadi.

Agar atom va guruhlar elektron bulutlarni o'zidan uglerod atomi tomon siljitsa, bu musbat (+) induktiv ta'sir deb ataladi.



Bunday ta'sirga metallar (magniy, litiy, natriy) to'yingan uglevodorod radikallari $\text{CH}_3\cdot$, $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$, $\text{C}_3\text{H}_7\cdot$, $\text{C}_4\text{H}_9\cdot$ -kiradi. Uglevodorod radikallarining musbat *induktiv ta'siri quyidagi qatorda ortib boradi*:



Agar atom va guruhlar elektron bulutlarni uglerod atomidan o'zi tomonga tortsa, bu manfiy induktiv ta'sir deb ataladi.

σ -bog' elektron zichligining siljishi to'g'ri uchi o'tkir chiziqlar bilan ifodalanadi:



(+) *induktiv ta'sir* (-) *induktiv ta'sir*

Manfiy induktiv ta'sir bir nechta uglerod atomidan tashkil topgan zanjirda uglerod atomlari elektromanfiy atom yoki gurulidan uzoqlashgan sari induktiv ta'sir kuchi ham kamayib boradi:

Buni monoalmashingan moy kislotalarning dissosatsiya konstantalari ya'ni kislotalik kuchining ortib borishida yaqqol ko'rish mumkin (2.1-jadval):

Moy kislotalarning dissosatsiya konstantalari

2.1-jadval

Kislota nomi	Kislota formulasi	Dissosatsiya konstantalari $K, 10^{-5}$
2-xlor moy kislota	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	13.9

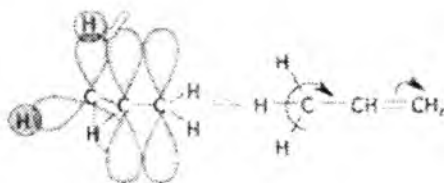
3-xlor moy kislota	$\text{CH}_3 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	8.9
4-xlor moy kislota	$\underset{\text{Cl}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	3.0
Moy kislota	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	1.52

Elektromanfiy atomlar yoki guruhlar soni ortgan sari induktiv ta'sirning kuchi ham ortib boradi (2.2-jadval):

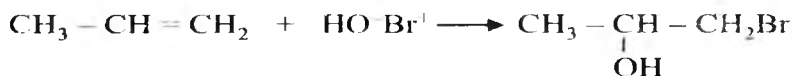
2.2-jadval

Kislota nomi	Kislota formulasi	Dissosatsiya konstantalari $K \cdot 10^{-5}$
Sirka kislota	$\text{CH}_3 \leftarrow \text{COOH}$	1.76
Monoxlor sirka kislota	$\text{CH}_2\text{Cl} \leftarrow \text{COOH}$	14.0
Dixlor sirka kislota	$\text{CHCl}_2 \leftarrow \text{COOH}$	332
Trixlor sirka kislota	$\text{Cl}_3\text{C} \leftarrow \text{COOH}$	2000

Monoalmashigan etilen va atsetilenlarda radikallarning musbat ta'siri tufayli π - bog'ning elektron bul'uti almashinmagan uglerod atomi tomon siljiydi, bu uglevodorodlarga vodorod galogenidlarningn birikishini belgilaydi. Demak induktiv ta'sir Markovnikov qoidasining mohiyatini oson tushuntiradi.



propen



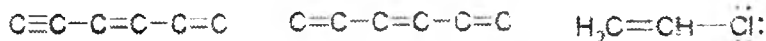
Shuningdek molekula tarkibida elektromanfiyligi yuqori bo'lgan atom yoki guruhlar ortishi ham manfiy **induktiv ta'sirni** oshiradi.

2.2. Mezomer (rezonans) ta'sirlar, ularning turlari

To'yingan guruh va birikmalarda induktiv ta'sir kuzatilsa, mezomer ta'sir to'yinmagan va xususan tutash bog'li sistemalar uchun xosdir.

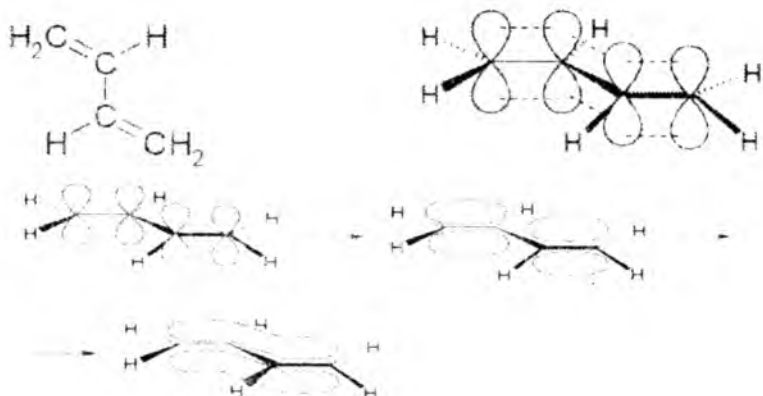
Qo'shbog'dagi atomlardan biri o'zida bo'linmagan elektron jufti tutuvchi boshqa biror atom bilan bog'langan hollarda ularni tutash sistema deb qaraladi.

Birinci holda yonma-yon joylashgan qo'shbog'larning elektron bulutlari o'zaro, ikkinchida esa qo'shbog' elektronlari buluti geteroatomning unumlashmagan jufti buluti bilan qoplanadi.



Endi butadiyen molekulasi rezonans tuzilishiga to'xtalib o'tamiz.

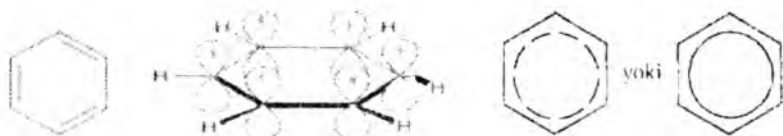
Elektronlarning mezomer siljish mexanizminiga ko'ra butadiyen molekulasi quyidagi formulalar orqali ifodalash mumkin:



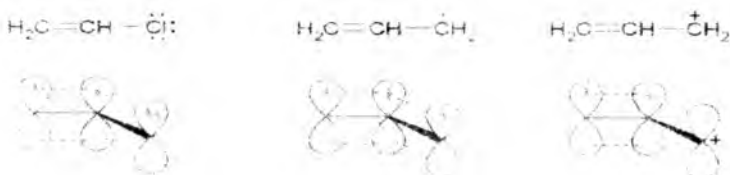
Mezomer tuzilishdan qo'shbog'larning to'rtta elektroni to'rtta uglerod atomlari o'rtasida taqsimlanganini va barcha bog'lar uzunligi qo'sh va oddiy bog'lar oralig'ida ekanligi ko'rinib turibdi. Tuzilishda molekuladagi elektronlar taqsimlanishi ko'rgazmali ifodalangan.

Mezomer tuzilishni rezonans tuzilishning gibridi deb qarash mumkin, bu mezomer tuzilishga har qaysi rezonans tuzilish o'z xissasini qo'shadi.

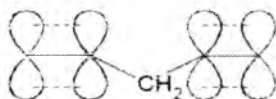
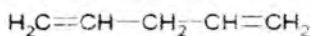
Benzol molekulasining rezonans tuzilishlarini quyidagicha ko'rsatish mumkin:



Qo'sh bog' elektronlar bulutining geteroatomlarning umumlashmagan elektron jufti bilan yoki ionlarning elektron jufti bilan ta'sirlanishini quyidagi misollarda ko'rish mumkin:



Oralatma qo'sh bog'li sistemalarda elektronlarning o'zaro ta'sirlanishi metilen guruhlar bo'lganda π -elektronlar bir-biridan uzoq joylashishi hisobiga qiyinlashadi. Buni pentadiyen -1.4 molekulasi ko'rish mumkin:

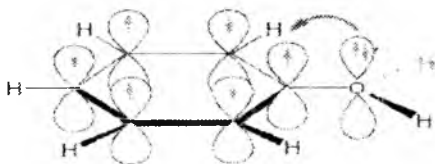
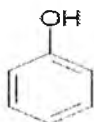


Mezomer ta'sirlanish ham ikki xil manfiy va musbat ta'sirlanishlarga ajratiladi.

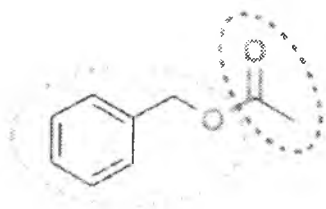
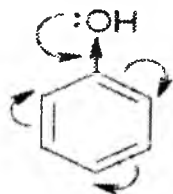
Musbat mezomer ta'sirlanish

*Agar molekuladagi o'rinbosar o'zining umumlashmagan elektron juftini berishi bilan tutashishga qo'shilsa bu-
musbat mezomer ta'sir deb ataladi.*

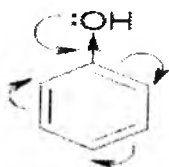
Musbat mezomer effekt fenol molekulasi -OH gidroksil guruhidagi kislorodning umumlashmagan elektronlari yadro bilan yaxlit sistema bo'lishiga harakat qiladi. Quyidagi guruhlar musbat mezomer ta'sir ko'rsatadi:



O‘rinbosarlarning benzol yadrosiga bunday ta’siri tufayli benzol halqasidagi orto va para holatlarda elektron zichlikni oshiradi. Shuning uchun bunday o‘rinbosarlar *orto* va *para* holat yo‘naltiruvchilari deb ataladi.



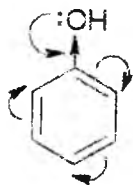
Musbat mezomer effekt va manfiy induksion effektlar ko‘pincha birga kelishadi:



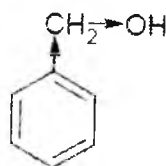
-I, +M



Molekulada guruhlarining joylashishiga ko‘ra u yoki bu ta’sirlanish ustunlik qilishi mumkin:



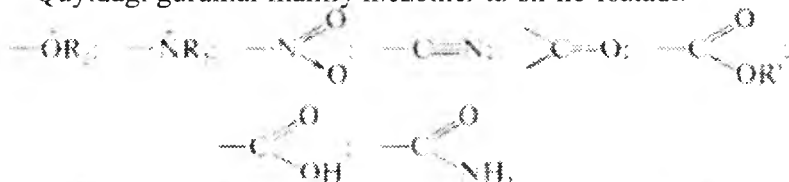
-I < +M



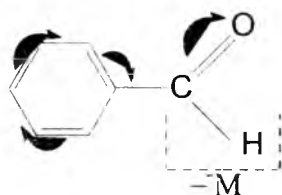
Manfiy mezomer ta’sirlanish

Agar molekuladagi o‘rinbosar halqadagi elektronlarni o‘ziga tortib tutashishga qo‘shilsa bu – **manfiy mezomer ta’sir** deb ataladi.

Quyidagi guruhlar manfiy mezomer ta'sir ko'rsatadi:



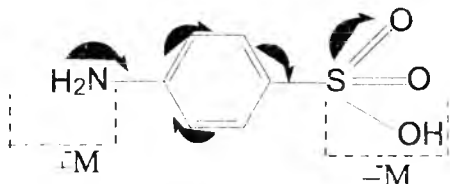
O'rinbosarlarning benzol yadrosiga bunday ta'siri tufayli benzol halqasidagi *meta* holatlarda elektron zichlikni oshiradi. Shuning uchun bunday o'rinbosarlar *meta* holat yo'naltiruvchilari deb ataladi



benzaldegid



akrolein
propenal

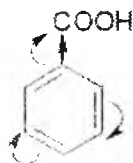


p-aminobenolsulfokislota

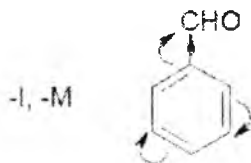
Manfiy mezomer effekt va manfiy induksion effektlar birga kelishi ham mumkin:



akrolein



benzoyl kislota benzoyl aldegid



-I, -M

MAVZULAR BO'YICHA MASHQ VA MASALALAR

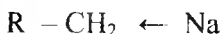
1. Induktiv ta'sirga ta'rif bering.

Yechish: Molekulada elektromanfiyligi yuqori bo'lgan atom yoki guruh bo'lganda σ -bog'larning elektron juftlari u tomonga siljiydi. Molekuladagi atomlarning o'zaro ta'siri tufayli vujudga keladigan elektron zichlikning bunday qayta taqsimlanish hodisasi *induktiv ta'sir* deyiladi.

2. Quyidagi moddalarni musbat va manfiy induktiv ta'sirlarga ajrating.

1. $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{Na}$;
2. $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{Li}$;
3. $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$;
4. CH_3-Cl ;
5. CH_3-OH ;
6. CH_3-NO_2 ;
7. CH_3-Br ;
8. $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{N}$.

Yechish: Agar atom va guruhlar elektron bulutlarni o'zidan uglerod atomi tomon siljitsa, bu musbat (+) *induktiv ta'sir* deb ataladi.



Bu birikmalarga quyidagilarni kiritish mumkin: $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{Na}$; $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{Li}$ Agar atom va guruhlar elektron bulutlarni uglerod atomidan o'zi tomonga tortsa, bu manfiy induktiv ta'sir deb ataladi

3. Quyidagi kislotalarni kislota kuchi ortib borish tartibida joylashtiring va javobingizni izohlang.

1. $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$;
2. $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$;
3. $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Cl})-\text{COOH}$;
4. $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{Cl})-\text{CH}_2-\text{COOH}$;
5. $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{F})-\text{COOH}$.

Yechish: Manfiy induktiv ta'sir bir nechta uglerod atomidan tashkil topgan zanjirda uglerod atomlari elektromanfiy atom yoki guruhdan yaqinlashgan sari induktiv ta'sir kuchi ham ortib boradi va quyidagi qatorga joylashtirish mumkin:

$\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--COOH}$; $\text{Cl--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--COOH}$; $\text{CH}_3\text{--CH(Cl)--CH}_2\text{--COOH}$; $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH(Cl)--COOH}$ $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH(F)--COOH}$

4. Quyidagi galogen tutgan organik kislotalarni kislota kuchi kamayib borish tartibida joylashtiring.

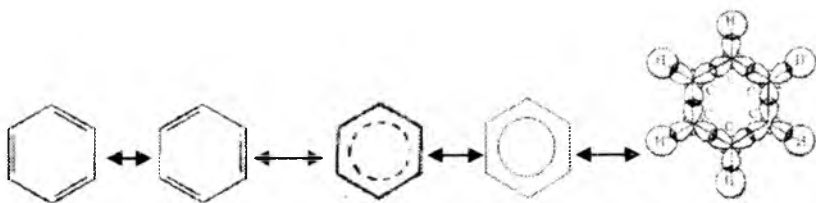
1. $\text{Br}_3\text{C--COOH}$;
2. $\text{F}_3\text{C--COOH}$;
3. $\text{Cl}_3\text{C--COOH}$;
4. $\text{I}_3\text{C--COOH}$;
5. $\text{CH}_3\text{--COOH}$;
6. $\text{HO--CH}_2\text{--COOH}$

Yechish: Elektromanfiy atomlar yoki guruhlar elektromanfiyligi ortgan sari induktiv ta'sirning kuchi ham ortib boradi: Shunga ko'ra kislotalarni quyidagi qatorda joylashtirish mumkin:

$\text{F}_3\text{C--COOH}$; $\text{Cl}_3\text{C--COOH}$; $\text{Br}_3\text{C--COOH}$; $\text{I}_3\text{C--COOH}$; $\text{HO--CH}_2\text{--COOH}$; $\text{CH}_3\text{--COOH}$.

5. Benzol tuzilishini ifodalaydigan barcha rezonans formulalarni yozing va javobingizni izohlang.

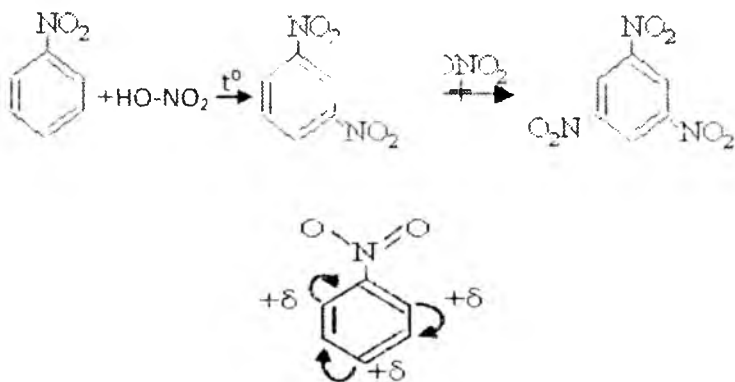
Yechish: Mezomer tuzilishni rezonans tuzilishning gibridi deb qarash mumkin, bu mezomer tuzilishga har qaysi rezonans tuzilish o'z xissasini qo'shadi. Benzol molekulasining rezonans tuzilishlarini quyidagicha ko'rsatish mumkin:



6. Nitrobenzolga nitrat kislota ta'sir ettirilganda m-dinitrobenzol va 1,3,5 trinitrobenzol hosil bo'lishini mezomer effekt qoidasidan foydalanib ta'riflang.

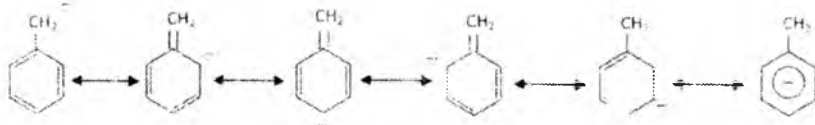
Yechish: O'rinbosarlarning benzol yadrosiga bunday ta'siri tufayli benzol halqasidagi *meta* holatlarda elektron zichlikni

oshiradi. Shuning uchun bunday o‘rinbosarlar *meta* xolat yo‘naltiruvchilari deb ataladi.



7. Benzil anioniga oltita rezonans tuzilish muvofiq keladi. Bu rezonans tuzilish formulalarini yozing.

Yechish:



MAVZULARNI MUSTAHKAMLASH VA NAZORAT QILISH BO‘YICHA SAVOLLAR VA MUSTAQIL YECHISH UCHUN MASALALAR

1. σ -Bog‘lar elektron bulutlarining va π -bog‘lar elektron bulutlarining siljishi qanday turlarga bo‘linadi.
2. Musbat va manfiy induktiv ta’sirga misollar keltiring.
3. Nima sababdan trixlor sirka kislotasi kuchli kislota hisoblanadi?
4. To‘yingan uglevodorod radikallarida musbat induktiv ta’siri ortib borish qatorda joylashtiring.
5. Mezomer yoki rezonans ta’sir qanday turlarga bo‘linadi?

6. Musbat mezomer ta'sirlanishga aniq reaksiyalar orqali misollar keltiring.

7. Manfiy mezomer ta'sirlanish mavjud bo'lganda reagent qaysi holatga yo'naladi.

8. Induktiv va mezomer ta'sir ko'rsatuvchi guruhlariga misollar yozing.

9. Quyidagi keltirilgan o'rinbosarlarning manfiy induktiv ta'sir kuchi kamayib borish tartibida joylashtiring.

1 -F;

2 -Cl; -OH; -NH₂;

3 -H;

4 -J;

5 -Br;

6 -COOR;

7 -C(O)-;

8 -CN;

9 -NO₂;

10 (CH₃)₃N-.

10. Benzonitril, α , α , α - triftortoluol, anilin, trifenil - karbinol, p - uchlamchi butil toluollar nitrolovchi aralashma bilan nitrolanganda reaksiyalarning asosiy yo'nalishi qanday bo'ladi?

III BOB. ORGANIK MODDALAR ISHTIROKIDA BORUVCHI REAKSIYALARINING UMUMIY NAZARIYASI

3.1. Reaksiyaga kirishish prinsiplari. Organik reaksiyalarning sinflanishi

Organik reaksiyalarini ularning belgilariga qarab uch sinfga ajratish mumkin:

I. Reaksiya natijasiga qarab sinflash

II. Reaksiyaga kirishayotgan zarrachalar xarakteriga qarab sinflash

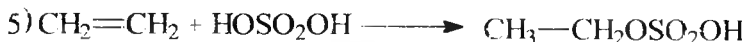
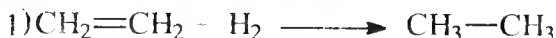
III. Reaksiya tezligini belgilovchi bosqichga ishtirok etadigan molekulalar soniga qarab sinflash.

Endi har bir reaksiya turlarini ko'rib chiqamiz.

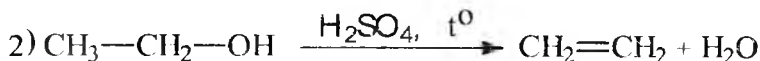
1. Organik reaksiyalarini ularni natijasiga qarab sinflash.

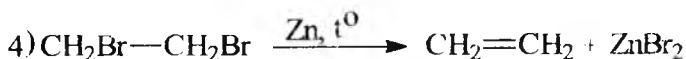
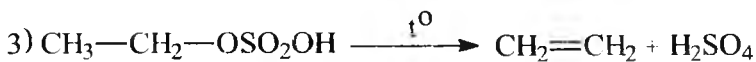
Reaksiya natijasiga qarab organik reaksiyalarini birikish, ajralish, o'rin olish, qayta guruhlanishga bo'linadi:

Birikish reaksiyalariga misollar:

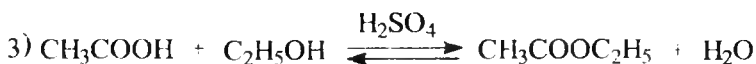
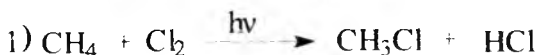


Tortib olinish reaksiyalariga misollar:





Almashinish reaksiyalariga misollar:



Qayta guruhlanish reaksiyalariga misollar:



Bundan tashqari birikish reaksiyalaridagi 1-gidrogenlash, 3-gidratlash, 6- polimerlanish, tortib olinish reaksiyalaridagi 1-dekarboksillanish, almashinish reaksiyalaridagi 3- efirlanish reaksiyalaridir.

Kondensatlanish reaksiyasida yangidan C — C bog‘ vujudga kelgani uchun uglerod zanjiri uziladi. Dekarboksillanish

reaksiyalarida. aksincha, qisqaradi. Qayta guruhlanish reaksiyalarida C- C bog'lar soni saqlanib qoladi. Atomlarning molekuladagi nisbiy joylanishi o'zgaradi.

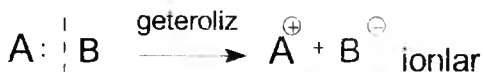
II. Organik reaksiyalarini reaksiyaga kirishayotgan zarrachalar xarakteriga qarab ajratish.

Reaksiyada ishtirok etuvchi zarrachalar tabiatiga asosanib tavsiflashda kimyoviy bog'ning qay usulda uzilishi e'tiborga olinadi.

Organik reaksiyalarga molekulalar butunligicha yoki zarrachalarga bo'lingan holda reaksiyaga kirishadi. Reaksiyaga kirishayotgan molekulalar tarkibidagi kimyoviy bog'lar simmetrik uzilsa, bog'ning **gomologik** uzilishi sodir bo'lib, erkin radikallar hosil bo'ladi:



Agar bog' nosimmetrik tarzda uzilsa, ya'ni **geteroliz** sodir bo'lsa ionlar hosil bo'ladi:



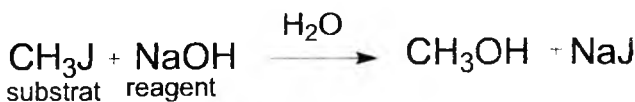
Shu nuqtai nazardan organik reaksiyalarini uch xil bo'ladi:

- A) Molekulyar reaksiyalar
- B) Ion (Elektrofil yoki nukleofil) reaksiyalar
- V) Gomolitik (radikal) reaksiyalar.

Molekulyar reaksiyalarda eski bog'ning uzilishi va yangi bog'ning hosil bo'lishi ma'lum darajadagi kam yoki ko'p qutblangan holatlar ishtirokida sodir bo'ladi.

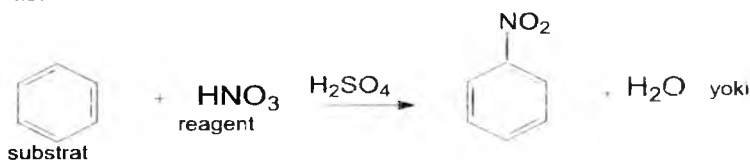
Reaksiyada ishtirok etayotgan moddalarning barchasi reaksiyaga kirishayotgan molekula yani "**substrat**" deb atalsa, ikkinchisi esa "**reagent**" deb ataladi. Uning **elektron xarakteri reaksiyaning sodir bo'lish xarakterini** belgilaydi. Manfiy zaryadli yoki erkin elektron juftiga ega bo'lgan "**reagent**" elektronga taqchil "**substrat**" bilan reaksiyaga kirishadi. Bunday reagent "**nukleofil reagent**" uning hujumi bilan boradigan reaksiya esa "**nukleofil reaksiya**" deb ataladi.

Masalan:



Elektronga taqchil reagent elektronga boy substrat bilan reaksiyaga kirishishiga moyil bo'ladi. Bunday reagent "**elektrofil reagent**" deb, uning hujumi bilan boradigan reaksiyalar "**elektrofil reaksiya**" deb ataladi.

Masalan:



Gomolitik (radikal) reaksiyalar. Radikal reaksiyalar ko'pincha gaz fazada, qutbsiz erituvchilarda, yorug'lik nuri ta'sirida, yuqori temperatura, erkin radikal hosil qiluvchi peroksidlar yoki kislorod ishtirokida boradi.

Masalan:



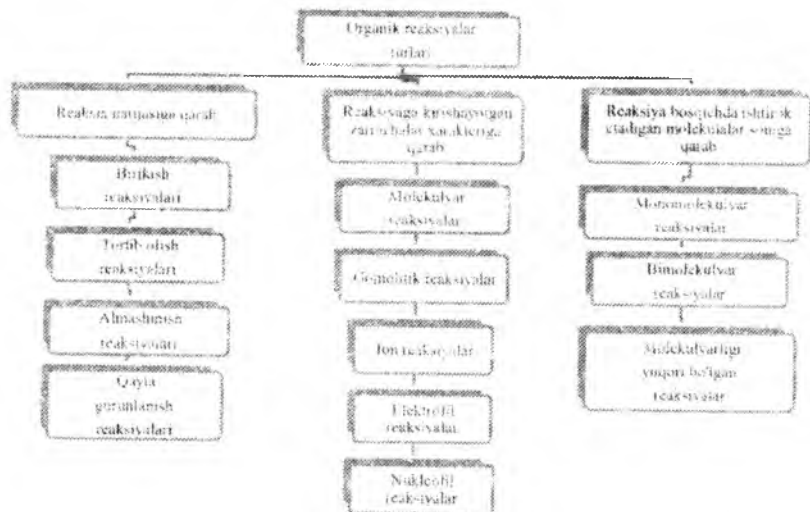
Radikal reaksiyalarda eski bog'lar uzilishida 80–100 kkal/mol (335,2 – 419 kJ/mol) energiya sarflansa, ion reaksiyalarda bu energiya 160–260 kkal/mol (670,4–1089,4 kJ/mol) ni tashkil etadi.

III. Organik reaksiyalarini ularning sekin ketadigan bosqichda ishtirok etadigan molekulalar soniga qarab ajratish.

Bu belgilarga qarab ular:

1. Monomolekulyar;
2. Bimolekulyar;
3. Molekulyarligi yuqori kabi reaksiyalarga bo'linadi.

Organik reaksiyalarining sinflanishini quyidagicha tasvirlash mumkin (3.1-Rasm)



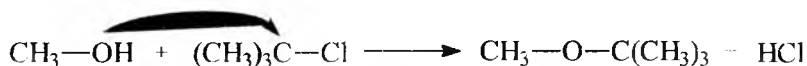
3.1-Rasm. Organik reaksiyalarining sinflanishini

Ingoldning taklifiga ko'ra, *nukleofil* almashinish reaksiyalari S_N (S_{N1} , S_{N2}), *elektrofil* almashinish reaksiyalari S_E (S_{E1} , S_{E2}) *tartib olish* reaksiyalari E ($E1$, $E2$), *radikal* almashinish reaksiyalari S_R , *birikish* reaksiyalari Ad (Ad_E , Ad_N , Ad_R) belgilari bilan ifodalanadi.

Shuni ta'kidlab o'tish lozimki, *nukleofil* va *elektrofil* almashinish reaksiyalari bir-biri bilan bog'liqdir. Nukleofil almashinish bor joyda elektrofil almashinish ham sodir bo'ladi. Buni quyidagi reaksiya orqali tushintirish mumkin:



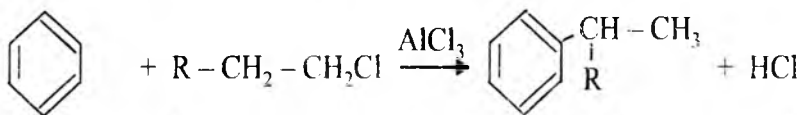
Agar bu reaksiya uchlamchi *butilxloriddagi xlorning metoksi guruhiga* almashinishi deb qaralsa, u nukleofil almashinish bo'ladi



Reaksiya *metil spirtidagi vodorodning uchlamchi butil guruhiga* almashinishi deb qaralsa bu reaksiya **elektrofil almashinish** reaksiyasi bo'ladi.



Benzol yadrosida boradigan alkillashtirish reaksiyalarni ham xuddi shunday talqin qilish mumkin.



Bu reaksiya benzol yadrosidagi vodorodni alkil guruhiga almashinish deb qaralsa – **elektrofil**, alkilxloriddagi xlorini fenil guruhiga almashinish deb qaralsa – **nukleofil almashinish** bo'ladi.

3.2. Reaksiya mexanizmi haqida tushuncha

Organik reaksiyalarning mexanizmi – reaksiyaning boshlang'ich moddalardan oxirgi mahsulotlar hosil bo'lishigacha bosib o'tadigan haqiqiy yo'li bo'lib, unda qanday bog'lar qaysi tartibda uzilishi, yangi bog'larning hosil bo'lish sharoitlari, reaksiyaning necha bosqichdan iborat ekanligi va bu bosqichlarning nisbiy tezliklari qanaqaligi, qanday oraliq mahsulotlar, holatlar, zarrachalar hosil bo'layotgani aniqlanadi. Reaksiya mexanizmini to'la aniqlash uchun barcha atom va molekulyar orbitallarning, shu jumladan erituvchi molekulasidagi atom orbitallarning holatlari ham, reaksiya borishining har bir lahzasidagi sistema energiyalari o'zgarishi aniqlanishi zarur

bo'lib, bunda boshqa omillar ham hisobga olinadi. Bu omillarning aniqlanishi reaksiyani ko'zlangan maqsad yo'nalishida olib borishga, kutilgan mahsulot unumini oshirishga, va umuman reaksiyani boshqarishga va natijada maqsadli sintezga imkon beradi. Bu esa, ayniqsa sanoat ahamiyatiga ega bo'lgan moddalarni ishlab chiqarishda katta iqtisodiy ahamiyatga ega.

Organik reaksiyalarning mexanizmini bilishning yana bir muhim ahamiyati shundaki, u organik kimyo fanini o'rganishga, tushunishga, tuzilish va xossa munosabatlarini to'g'ri hal qilishiga yordam beradi. Har qanday kimyoviy reaksiya haqida ma'lumotni oxirgi mahsulot hosil bo'lishi bilan chegaralash bilan cheklash mumkin. Ammo dastlabki xomashyolarni oxirgi mahsulotga aylanishida reaksiyaning mexanizmini bilish muhimdir.

3.3. Reaksiyaning energiyaviy muvozanati. Termokimyo.

Termodinamik tushunchalar

Termokimyo – Kimyoviy termodinamikaning asosiy bir bo'limi bo'lib u kimyoviy reaksiyalarni borishida issiqlik ta'sirini hamda uning turli omillar bilan bog'liqligini o'rganadi. Erish, kristallanish, allotropik o'zgarishlarda sodir bo'ladigan issiqlik o'zgarishlarini tadqiq qilish ham termokimyoni vazifasiga kiradi. Termokimyoviy tadqiqotlarni quyidagicha sinflash mumkin:

1. Kimyoviy reaksiyalarda issiqlik va boshqa enenriyalar o'rtasidagi munosabatni o'rganish.

2. Muayyan sharoitlarda reaksiyaning o'z-o'zidan kechish imkoniyatlarini hamda kimyoviy reaksiya muvozanat holatida boradigan sharoitlarni o'rganish.

Termodinamikaning asosiy tushunchalari va qonuniyatlariga qisqacha to'xtalib o'tamiz.

Termodinamik tushunchalar. Tashqi muhitdan ajralgan va bir-biri bilan o'zaro ta'sirlanib turuvchi modda yoki moddalar aralashmasi **termodinamik sisitema** deyiladi. Sistemaning xolatini tavsiflaydigan kataliklarni **termodinamik parametrlar** deb ataladi. Bosim, hajm va haroratlar termodinamik parametrlardir.

Sistemaning ish bajara olish qobiliyatini uning energiyasi deyiladi. Energiyalar turlicha va ularning bir turdan ikkinchisiga

o'ta oladi. Energiya turlarining xilma-xilligi harakat shakllarining turlichaligi tufaylidir. Kinetik energiya jismning tartibli harakati tufayli, termik energiya atom va molekulalarning betartib, elektr energiya esa elektron yoki boshqa zaryadli zarrachalarning tartibli harakatidan kelib chiqadi.

Kimyoviy reaksiyalarning ko'pchiligida issiqlik ajralib chiqadi yoki yutilishi bilan amalga oshadi. Issiqlik ham energiyadir. Har qanday energiyani issiqlikka aylantirish mumkin. Bu jarayon o'z-o'zidan, boshqa energiya sarflamasdan, hech qanday qurilmasiz sodir bo'ladi. Lekin teskari jarayon – issiqlik boshqa biror energiyaga o'z – o'zidan aylanmaydi. Issiqlikni biror foydali ishga sarf etish uchun murakkab qurilmalar talab etiladi.

Issiq, sovuq tushunchalari sistema – moddaning haroratini bildiradi va ular atom hamda molekulalarning xaotik harakati bilan bog'liq. Atom va molekulalar doim harakatda bo'ladi. Ayrim hollarda bu harakat eng past harorat – absolyut nolda ham to'xtamaydi.

Ularning o'rtacha harakat kinetik energiyasi qancha katta bo'lsa, harorat ham shuncha yuqori. Shu boisdan uni harakat issiqlik harakati deyiladi.

Issiqlik harakatining eng xarakterli xususiyatlaridan biri uning hutunlay betartibliigidir. Haqiqatdan ham, atom va molekulalarning harakatida biror yo'nalishni tanlab bo'lmaydi. Issiqlik harakatiga xosyana bir xususiyat, uning harorat bilan bog'liqligidir. Harorat qo'tarilganda bu harakat kuchayadi va termik energiya ham ortadi. U termik energiyaning o'lchovidir. Yuqori harorat deganda sistemadagi zarrachalarning issiqlik harakati katta, ya'ni molekulalari haddan tashqari katta tezlikda ilgarilama, tebranma va aylanma harakat qilayotgan sistema tushuniladi.

Kimyoviy reaksiyalarda tartibli (kimyoviy harakat) energiyasi betartib harakat, ya'ni issiqlik energiyasiga aylanadi. Kimyoviy energiya – moddalarda kimyoviy bog'lar hosil bo'lganda chiqadigan energiyadir. Bog' energiyasi bir mol moddaga nisbatan olinadi. Bog' energiyasini bir dona molekula yoki undaga bitta bog'ga nisbatan olib bo'lmaydi. Bitta bog' energiyasi

shu darajda kichik miqdorki, uni bevosita o'lcaydigan asbob yo'q.

Moddaning Ichki energiyasi. Ichki energiya (U) deganda modda molekularining ilgarilanma va aylanma, molekuladagi atomlarning tebranma, elektron va yadrolarning harakati, shuningdek, elektronlarning boshqa elektronlar va yadrolar bilan ta'sirlanishi tufayli vujudga keladigan energiyalar majmuasi tushuniladi.

Ichki energiya ham bir niol moddaga nisbatan olinadi. Moddadagi ichki energiya zahirasi modaning tabiatiga, qanday sharoitda turganligiga va uning massasiga bog'liq. Modda ichki energiyasining absolyut qiymatini aniqlab bo'lmaydi. Chunki, molekula ichidagi aylanma, tebranma, ilgarilanma harakatlar energiyasini hisoblash imkoni yo'q. Shuning uchun termodinamikada reaksiya davomida ichki energiyaning o'zgarishi (ΔU) o'lchanadi.

1 mol modda reaksiyada sarflanganda yoki hosil bo'lganda chiqadigan yoki yutiladigan energiyani reaksiyaning entalpiyasi deyiladi.

1 mol modda elementlaridan hosil bo'lganda chiqadigan energiyani shu moddaning hosil bo'lish issiqligi deb atash qabul qilingan.

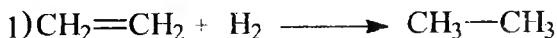
Oddiy moddalarning hosil bo'lish issiqligi nolga teng. Hosil bo'lish issiqligi molekuladagi jami kimyoviy bog'lar energiyalari yig'indisiga teng bo'lishi tushunarli. Demak, bog'lar energiyalari asosida hosil bo'lish issiqligini hisoblab topish mumkin. Ichki energiyaning o'zgarishi – reaksiyaning entalpiyasi (ΔH) 1 mol ga nisbatan olinadi. Moddaning agrigat holati uning harorati va gazlar uchun bosimga bog'liq bo'lmaganligidan, jarayonning entalpiyasi reaksiyaga kirishayotgan va hosil bo'layotgan moddalarning agrigat holatiga ham bog'liq. Shu sababdan reaksiya tenglamalarida moddalarning agrigat holati qavs ichida ko'rsatiladi.

MAVZULAR BO'YICHA MASHQ VA MASALALAR

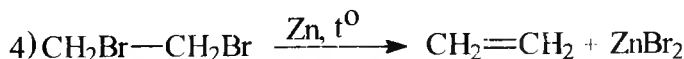
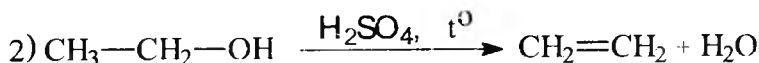
1. Reaksiyalar natijasiga qarab organik reaksiyalarini birikish, ajralish, almashinish, qayta guruhlanishga bo'linadi har bir reaksiyalarga misollar yozing.

Yechish: Organik reaksiyalar natijasiga qarab birikish, ajralish, almashinish, qayta guruhlanishga bo'linadi:

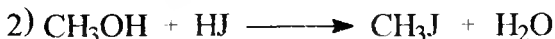
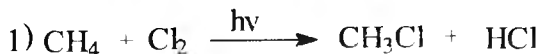
Birikish reaksiyalariga misollar:

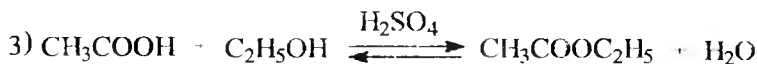


Tortib olinish reaksiyalariga misollar:



Almashinish reaksiyalariga misollar:





Qayta guruhlanish reaksiyalariga misollar:



Bundan tashqari birikish reaksiyalaridagi 1-gidrogenlash, 3-gidratlash, 6- polimerlanish, tortib olinish reaksiyalaridagi 1-dekarboksillanish, almashinish reaksiyalaridagi 3- efrilanish reaksiyalaridir.

2. Nuqtalar o'rniga topshiriqning quyi qismida keltirilgan javoblarning moslarini tanlang va daftaringizga yozib oling, javoblaringizni izohlang.

1.....nukleofil reagent deb ataladi.

2.....elektrofil reagent deb ataladi.

Organik reaksiyalarini ularning sekin ketadigan bosqichda ishtirok etadigan molekularlar soniga qarab ajratish.

Bu belgilarga qarab ular:

1.....

- 2.....
- 3.....

K. Ingoldning taklifiga ko'ra, Nukleofil almashinish reaksiyalarielektrofil almashinish reaksiyalaritortib olish reaksiyalariradikal almashinish reaksiyalari....., birikish reaksiyalari belgilari bilan ifodalanadi.

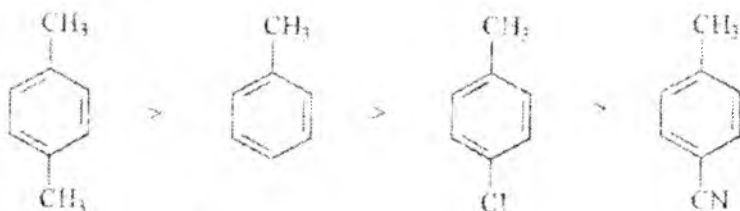
JAVOBLAR: Bimolekulyar, Molekulyarligi yuqori, Monomolekulyar, Elektronga taqchil yoki erkin elektron orbitalga ega bo'lgan zarracha, Manfiy zaryadli yoki erkin elektron juftiga ega bo'lgan zarracha, $E(E1, E2)$, $S_N(S_N1, S_N2)$, $S_E(S_E1, S_E2)$, $Ad(Ad_E, Ad_N, Ad_R)$ S_R .

MAVZULARNI MUSTAHKAMLASH VA NAZORAT QILISH BO'YICHA SAVOLLAR VA MUSTAQIL YECHISH UCHUN MASALALAR

1. Organik reaksiyalarini ularning belgilariga qarab nechta sinfga ajratish mumkin?
2. Organik reaksiyalarini ularni natijasiga qarab qanday sinflash mumkin?
3. Birikish, ajralish, o'rin olish, reaksiyalariga misolar yozing.
4. Polimerlanish, gidratlanish, galogenlanish, dekarboksillanish, degidratlanish reaksiyalariga qanday organik reaksiyalar misol bo'la oladi.
5. Organik reaksiyalarini reaksiyaga kirishayotgan zarrachalar xarakteriga qarab ajratishga misollar yozing.
6. Nukleofil reaksiya deb qanday reaksiyalarga aytiladi?
7. Elektrofil reagentlarga qanday reagenlar kiradi.
8. Organik reaksiyalarini ularning sekin ketadigan bosqichda ishtirok etadigan molekulalar soniga qarab qanday reaksiyalarga ajratish mumki?
9. Termokimyoga ta'rif bering.
10. Termokimyoviy tadqiqotlarni qanday sinflanadi?
11. Termodinamik jarayonlarni ichki energiyasi.

12. Bertlo-Tomsen printsiplari

13. Radikal xlorlash reaksiyasida toluol hosilalarining reaksiya qobiliyati quyidagi qatorda pasayib boradi:

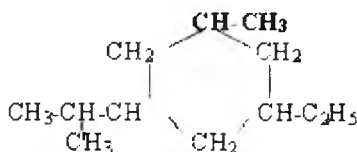


buning sababini tushuntiring.

14. Butin-1ni trimerlanish natijasida hosil bo'ladigan benzol gomologining nomini yozing.

15. Trotil portlaganda 98 l (n.sh) uglerod(IV) oksid ajralgan bo'lsa, olingan trotilning massasini hisoblang.

16. Quyidagi uglevodorodni sistematik nomenklatura bo'yicha nomlang;

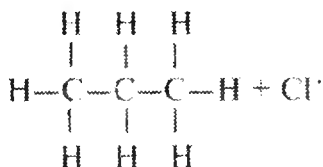


17. C_6H_{10} tarkibli aromatik uglevodorodning nechta izomeri bor?

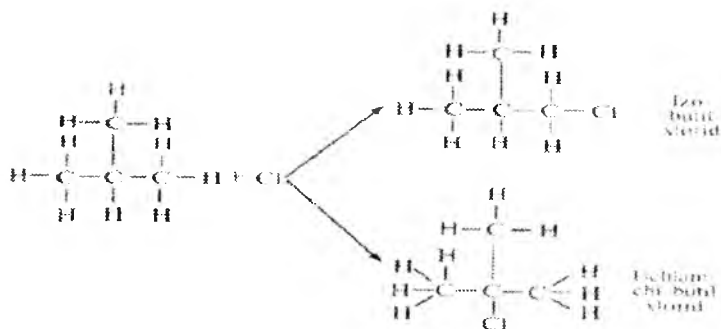
IV BOB. REAKSIYA TEZLIGIGA TA'SIR ETUVCHI OMILLAR. ORGANIK REAKSIYALAR KINETIKASI

4.1. Reaksiya tezligiga ta'sir etuvchi omillar

Reaksiya tezligiga ta'sir etuvchi omillar. Kimyoviy reaksiya tezligi ta'sirlashayotgan zarrachalarning to'qnashishlar soni, ehtimollik va energetik omillarga bog'liq. To'qnashishlar soni kontsentrasiyaga to'g'ri proporsional. Kontsentrasiya oshirilganda kimyoviy reaksiya tezligining oshishiga sabab to'qnashishlar sonining ortishidir. Bundan tashqari, zarrachalarning massasi katta bo'lsa, harakatchanlik va to'qnashishlar soni kamayadi. Har qanday to'qnashish ham ta'sirli bo'lavermaydi. Molekulalar bir-biriga nisbatan muayyan orientasiyalanib ta'sirlashgandagina kimyoviy reaksiya amalga oshadi. Buni ehtimollik omili deyiladi. Propan xlorlanganda xlor radikali undagi birlamchi vodorod atomiga hujum qilishi uchun uglevodorod molekulasida xlor atomiga birlamchi vodorod atomlari joylashgan tomoni bilan, ikkilamchi vodorod atomlariga hujum qilganda esa, ikkilamchi vodorodlar joylashgan markazlari bilan yaqinlashishi zarur.

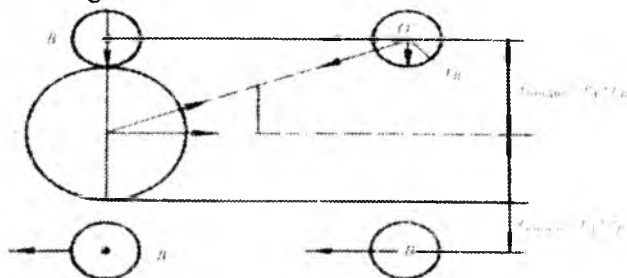


Birlamchi va ikkilamchi vodorod atomlariga hujum qilishning ehtimolligi 6:2 yoki 3:1 kabi. Demak, to'qnashishlar soni va ehtimollik omillariga hisobga olinsa, propan xlorlanganda hosil bo'ladigan n-propilxlorid, izo-propilxloridlarning miqdorlari ham kabi 6:2 nisbatda bo'ladi.



Izobutan xlorlanganda quyidagi birikmalar olingan: Ehtimollik omiliga asoslanilsa, izobutylxlorid: uch butil-xlorid nisbat 9:1 bo'lishi kerak edi. Tajribada bu nisbat 9:4,5 yoki 2:1 kabi bo'lishi kuzatilgan. Bunga sabab ushbu holda reaksiya tezligini energetik omil belgilaydi. Ekzotermik reaksiyalarda hosil bo'ladigan moddalar termodinamik jihatdan beqaror birikmalar, endotermik jarayonlarda yuzaga keladiganlar esa barqaror. Birinchi holda reaksiya mahsulotlari dastlabki moddalarga nisbatan energiyani kam, ikkinchisida esa ko'p tutadi. Lekin qator barqaror endotermik va beqaror ekzotermik birikmalar oz emas. Bundan tashqari, barcha ekzotermik reaksiyalar o'z-o'zidan boshlanishi zarur. Chunki jarayon davomida sistema energiyasi kamayadi. Lekin bunday bo'lmaydi. Nega? Sababini faollanish nazariyasi tushuntiradi.

Kimyoviy reaksiyani keltirib chiqaruvchi ta'sir to'qnashishlar ikkita omilga bog'liq. Birinchisi, ta'sirlashayotgan zarrachalarning o'lchamidir.



4.1-Rasm. Molekular o'lchamlarining to'qnashishlar ehtimolligi bilan bog'liqligi

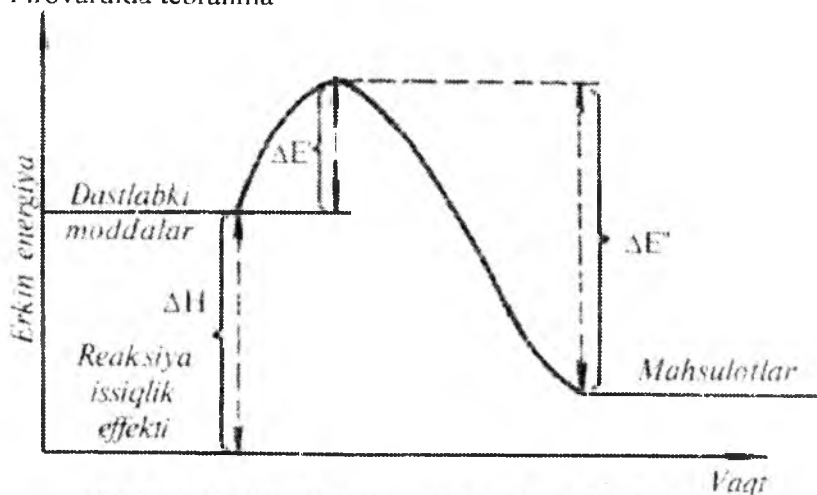
4.1-Rasmdan ko'rinadiki, molekulalarni shar shaklida deb qabul qilinsa, ularning markazlari bir-biriga nisbatan $r_{umumiy} = r_A + r_B$ kabi joylashsagina to'qnashishlar sodir bo'ladi. Aksincha, $r_{umumiy} > r_A + r_B$ bo'lganda, B molekula A bilan to'qnashmasdan o'tib ketadi. Ta'sir to'qnashishlarni belgilovchi ikkinchi omil to'qnashuvchi zarrachalarning energiyasi hisoblanadi.

Ta'sir to'qnashishlar sodir bo'lishi uchun ta'sirlashayotgan zarrachalar yuqori energiyaga ega bo'lishi zarur. To'qnashishlar tufayli sistemadagi molekulalarning bir qismi juda katta, bir qismi esa juda kichik energiyaga ega bo'ladi. Yuqori energiyalilarni faol molekulalar deyiladi. Faol molekulalar to'qnashgandagina reaksiya amalga oshadi. To'qnashuv juda qisqa vaqtda sodir bo'ladi. Shu boisdan molekulalarning yuqori energiyaga ega bo'lishi talab qilinadi.

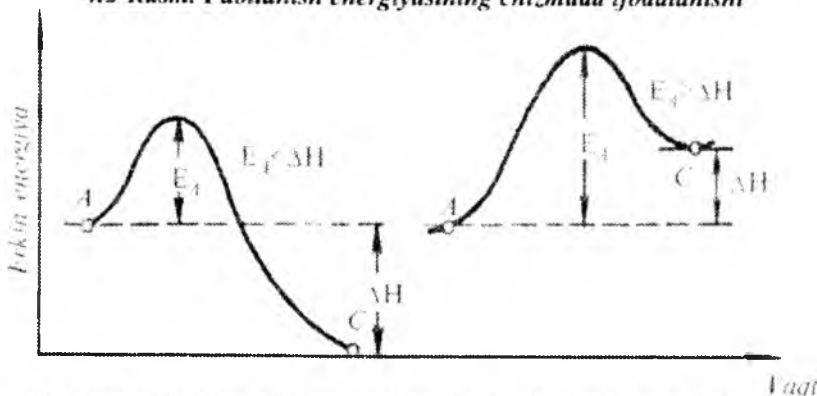
Reaksiyaning faollanish energiyasi E_A deganda unda ishtirok etayotgan 1 mol miqdori $6,02 \cdot 10^{23}$ moddadaagi molekulalarning barcha faol holatga o'tkazish uchun zarur bo'lgan energiya miqdori tushuniladi. Istalgan ekzotermik yoki endotermik reaksiyani boshlash uchun faollanish energiyasiga teng miqdorda energiya sarflash zarur jarayon boshlangandan keyin bu energiya ajralib chiqadi va shu boisdan jarayonning energetik balansida hisobga olinmaydi. Ayni reaksiyaning faollanish energiyasi, odatda, reaksiyaga kirishayotgan moddadan bittasidagi kimyoviy bog'larni uzish uchun kerak bo'lgan energiyaga teng bo'ladi, bog'lar uzilishidan hosil bo'lgan faol zarracha (radikal, kation, anion) lar reaksiya mahsulotini hosil qilib qayta guruhlanadi. Lekin ko'p hollarda molekuladagi atomlar o'rtasidagi bog'larni uzadigan miqdorda energiya sarflash shart emas, ularni yetarli darajada susaytirish (cho'zish) uchun energiya sarflash kifoya. Lekin bu susaytirish to'qnashish paytida ta'sirlashayotgan zarrachalarning qayta guruhlanishiga imkon berishi zarur.

Gazsimon yoki suyuq moddani qizdirilsa, ular molekulalarining harakat tezligi ortadi. Zarrachalar energiyasi faollanish energiyasiga tenglashganda molekulalardagi bog'lar uziladi. Modda qattiq holatda bo'lsa, harorat oshirilganda uning

molekulasidagi atomlarning tebranma harakati tushadi. Pirovardida tebranma



4.2-Rasm. Faollanish energiyasining chizmada ifodalanishi



4.3-Rasm. Ekzotermik A va endotermik B reaksiyalarning faollanish energiyalari

harakat juda kuchayib, tebranayotgan atomlar o'z «o'rnini» dan ketishga majbur bo'ladi. Bunda molekuladagi kimyoviy bog'lar uziladi (4.2-Rasm).

Endotermik reaksiyalarning faollanish energiyasi ekzotermiklarinikiga nisbatan kattaligi ko'rinib turibdi. U hatto reaksiyaning entalpiyasi – ΔH dan ham katta. Shuning uchun ham

ekzotermik reaksiyalarning borish ehtimolligi endotermiklarnikidan yuqori bo'ladi.

4.2. Organik reaksiyalar kinetikasi. Reaksiyalar tezligi va kinetik jihatdan sinflarga ajralishi

Jarayonlarda sodir bo'ladigan muvozanat sharti holatining xususiyatlarini kimyoviy termodinamik reaksiyalarni vaqt birlig ichida borishi qonuniyatlarini, mahsulotlarni hosil bo'lishi unumdorligiga tashqi faktorlar ta'sirini bilish talab etiladi.

Kimyoviy reaksiyalar kinetikasi qonuniyatlari kimyoviy reaksiyalarni borish tezligiga turli moddalarning tabiatiga, ularning konsentratsiyasiga, reaksiya borayotgan sharoitni temperaturasi, katalizatorning ishtirok etish yoki eunasligi va boshqa bir qancha omillarning ta'sirini o'rganib reaksiyaning mexanizmi (borish hollari)ni aniqlab beradi. Kimyoviy jarayonlarni borish holatlarini izohlash uchun tekshiruv yo'nalishlariga tegishli adabiyotlardagi ma'lumotlar asosida tajribalar o'tkaziladi. Shundan so'ng texnologiyaning qulayligi, iqtisodiy samaradorligi (xomashyo, mahsulotlarni hosil bo'lish miqdori, unumdorlik va boshqalar) yuzasidan reaksiyalarni sintez usuli tashlanadi.

Reaksiya tezligini oshirish va reaksiyaga halal beradigan qo'shimcha reaksiyalarning tezligini kamaytirish sanoat korxonalarida ishlab chiqarish unumini oshirishga xomashyodan to'laroq foydalanishga, qisqa vaqt ichida ko'p mahsulotlar sintez qilishga imkon beradi.

Shundan keyingi bosqichlarda kimyoviy jarayonlarning intensivligi va selektivligini oshirish maqsadida reaksiyalarni amalda olib borish yo'l-yo'riqlarini (gaz yoki suyuq fazalarda) topiladi. Ilmiy jihatdan olganda kimyoviy reaksiyalar kinetikasini tekshirish jarayonlarning qanday borishi, ya'ni ularning mexanizmini to'laroq o'rganishga yordam beradi. Bu esa kimyoviy reaksiyalar (ayniksa organik moddalar ishtirokida boruvchi) yo'nalishini va ularning tezligini boshqarishga qulay shart-sharoit yaratib beradi. Dastlabki vaqtlarda asosiy e'tibor kimyoviy reaksiyalarni sinflarga ajratishga hamda ularning

borishini ifodalaydigan tenglamalarni topishga qaratilgan. Ammo tekshirishlar oddiy reaksiyalar bilan chegaralanib, bunda reaksiyalar borishini murakkablashtiruvchi omillar hisobiga olinmagan edi. Reaksiyalarni shu tariqa tekshirishga rasmiy (formal) kinetika nomi bilan ish yuritiladi.

Demak, kimyoviy reaksiyalarning o'zgarmas temperaturada reaksiya tezligi bilan reagentlarning konsentratsiyasi orasidagi bog'lanishni tekshiradigan soha rasmiy kinetika deyiladi.

Organik moddalar ishtirokida boruvchi kimyoviy reaksiyalar kinetikasini o'rganish qat'iy ilmiy tadqiqot bo'lib jarayonlarni miqdoriy o'zgarishlarini ifodalaydi. Shu sababli Ushbu tekshiruvlar reaksiyalar mexanizmini aniqlashga qaratilgan nazariy va kime texnologiyasida qo'llaniladigan reaktorlar, hamda jarayonni modellashtirish, optimal shart-sharoitlarini topishga yo'naltirilgan amaliy ahamiyatga egadir.

Barcha reaksiyalar statik va dinamik sharoitlarda olib borilishi mumkin. Statik sharoitda reaksiya berk idishda, demak, o'zgarmas hajmda olib boriladi. Dinamik usulda esa reagentlar reaksiya borayotgan hajmdan (masalan, trubkadan) uzluksiz yuborib turiladi.

Reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyasining vaqt birligi ichida o'zgarishi reaksiya tezligi deb ataladi. Demak, reaksiya tezligi moddalar konsentratsiyasini vaqt birligida o'zgarishiga tengdir. Sistemada reaksiyaga kirishayotgan va hosil bo'lgan mahsulotlar (moddalar) reaksiyani borislu davomida ekvivalent miqdorda o'zgaradi. Shunga ko'ra reaksiyalarning tezligini vaqt o'tishi bilan dastlabki moddalarning birortasini ko'payishini kuzatish (o'lchash) bilan aniqlash, ya'ni hisoblash mumkin. Shuning uchun haqiqiy tezlik reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyalarini cheksiz vaqt ichida o'zgargan kichik miqdoriga (MOL hisobida) teng bo'ladi:

$$v = \frac{dn_i}{Vdt} \text{ yoki } v = \frac{dc}{Vdt} \quad (4.1)$$

bu yerda, V -reaksiyaning kuzatilgan tezligi, V -hajm, t - vaqt, C - konsentratsiya, n_i - i reagent mol miqdori.

Turli reaksiyalar tezligini taqqoslash mumkin bo'lgani uchun tezlik hajm birligida hisoblanadi. Lekin hajm o'zgarmaganda, ya'ni statik sharoitlarda olib boriladigan kimyoviy tajribalarda hajm (V) ifodasi odatda hisobga olinmaydi. Gomogen fazada boruvchi reaksiyalar tezligini o'lchov birligi mol yoki kmol/l ga teng.

Reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyasi vaqt o'tishi bilan kamayib boradi, reaksiya natijasida hosil bo'layotgan moddalarning konsentratsiyasi esa aksincha ko'payib boradi. Ikkala holatda ham reaksiya tezligi o'lchanganda musbat qiymatli bo'lishi uchun dastlabki moddalar konsentratsiyasining o'zgarishini o'lchaganda (4.1) tenglama oldiga manfiy, reaksiya mahsulotlari konsentratsiyasi o'zgarish ulchanganda esa musbat ishora kuyiladi, ya'ni

$$v_i = \left(\frac{dC_i}{dt} \right)_{V=\text{const}} \quad (4.2)$$

Geterogen-katalitik jarayonlarda kimyoviy reaksiyalar katalizator yuzasida sodir bo'ladi va unda reaksiya tezligi teng

$$v_i = \frac{dn_i}{m_k dt} = \frac{\text{МОЛЬ (ЁКИ КМОЛЬ)}}{\Gamma_K (\text{ЁКИ КГ}_K) \cdot \tau (\text{МИН ЁКИ СЕКТ)}} \quad (4.3)$$

bunda, m_k - katalizator massasi.

(4.1) va (4.3.) tenglamalar bo'yicha davriy ravishda boruvchi reaksiyalar tezligini aniqlash mumkin. Agar jarayon stasionlar bir xil kam o'zgaruvchi sharoitda uzluksiz holatda olib borilayotgan bo'lsa, u holda reaksiya tezligi mol oqim qiymatini reaksiya hajmiga (gomogen fazada boruvchi reaksiyalar uchun) yoki katalizatorlar massasiga (geterogen-katalitik reaksiyalar uchun) nishati bilan ifodalanadi.

$$v = \frac{dF_i}{dV} \quad v = \frac{dF_i}{dm_k} \quad (4.4)$$

Oldingi bobda har qanday mavjud ekanligi ma'lum edi.

$$\frac{dn_A}{v_A} = \frac{dn_B}{v_B} = \frac{dn_I}{v_I} = dn$$

$$\frac{dF_A}{v_A} = \frac{dF_B}{v_B} = \frac{dF_I}{v_I} = dF$$

Agarda ushbu tenglamalarni Vdt , $m_k dt$, dV yoki dM_k ga bo'lsak

$$\frac{v_A}{v_A} = \frac{v_B}{v_B} = \frac{v_I}{v_I} = v$$

kelib chiqadi.

Bu xolatda V ning qiymati doimo musbat qiymatga ega bo'ladi. Demak,

$$v_I = v_I \cdot V \quad (4.5)$$

(4.5) tenglama i - reagentlarni sarflanishi orqali aniqlangan reaksiya tezligi manfiy, mahsulotlarni hosil bo'lish tezligi esa musbat qiymatli ekanligi kuringadi.

Murakkab reaksiyalar tezligi uni borishi yordam beruvchi oddiy reaksiyalar tezliklaridan tashkil topadi. U holda reaksiyaning umumiy tezligi teng bo'ladi.

$$v_I = \sum v_{I_i} \cdot V \quad (4.6)$$

Ushbu sistemada sodir bo'luvchi reaksiyalar natijalarida dietil efiri va etilen kabi asosiy mahsulotlar hosil bo'ladi. Shu sababli jarayon tezligi (2.4) ga ko'ra

$$r_{\Phi} = \frac{dF_{\Phi}}{dm_k} = v_1 - v_{-1} - v_3 \quad v_{C_2H_4} = \frac{dF_{C_2H_4}}{dm_k} = r_2 + r_3$$

Turli reaksiyalarning kuzatilgan tezlikga, ya'ni reaksiyaga kirishuvchi moddalarni xohlagan konsentratsiyada (miqdorda) olib o'tkazilgandagi reaksiya tezligi (V_i) ning qiymati bilan emas, balki reaksiyaning tezlik konstantasi (k) qiymati bilan solishtiriladi. Tezlik konstantasining qiymati reaksiyaga kirishuvchi moddalarning tabiatiga, temperaturaga va katalizatorga bog'liq bo'lib, reaksiyaga kirishuvchi moddalarning

kosentratsiyasiga (yoki parsial bosimiga) bog'liq emas. Shunga ko'ra kimyoviy reaksiyalar kinetikasini o'rganish asosan k ning qiymatini hisoblashga karatilgan.

Kinetik jihatdan kimyoviy reaksiyalar bir qancha guruhlariga sinflanishi mumkin. Bu xolat ma'lum reaksiyalar orasida unumdorlikdir. Kimyoviy reaksiyalarning kinetik jihatdan sinflarga ajratilishini (klassifikatsiyasi) dastlab Vant-Goff taklif qildi. Uning klassifikatsiyasida reaksiyasi normal holatda borishiga xalal beruvchi va uni murakkablashtiruvchi ta'sirlar (reaksiyalar borishi natijasida chiquvchi issiqlik, reaktor yoki idish devorlarining ta'siri va boshqalar) hisobga olinmagan.

Kimyoviy reaksiyalar ikki xil alomatga ko'ra molekulyarligi va tartibiga ko'ra sinflanadi:

Reaksiyalarning molekulyarligi bir vaqtda to'qnashib kimyoviy reaksiyaga kiruvchi molekulalar soni bilan belgilanadi.

Ko'pincha reaksiya tenglamasi bu reaksiyada bir qancha molekula ishtirok etishini ko'rsatadi. Shunga binoan reaksiya ko'p molekulali bo'lishi kerak edi, lekin haqiqatda ko'p molekulali bo'lmaydi. Tenglamada ko'rsatalgan molekulalarning barchasi bir vaqtda reaksiyaga kirishadi deb bulmaydi. Jarayoni esa birin-ketin yoki parallel boradigan bir qancha oddiy reaksiyalarning majmuidan iborat bo'ladi. Sirtidan qaraganda reaksiyaning bunday murakkab yo'llar bilan borishi uni sustlashishiga olib keladi deb qarash mumkin, ammo ko'pincha reaksiyalar murakkab yo'llar bilan borganida uning tezligi birdaniga sodir bo'lishdagiga nisbatan ortiq bo'ladi.

Molekulyar reaksiyalar tezlik konstantasi

$$kc = \frac{dc}{dt} \quad (4.7)$$

bo'lib, unda k ning o'lchov birligi $[1/vaqt]$, ya'ni t^{-1} bilan ifodalanadi. (4.7) dan k ni topish uchun tenglamani integrallash kerak:

$$- \ln C = kt + A,$$

bu yerda A-integrallash doimiysi. Agar $t=0$ bo'lganida $A = \ln C_0$ bo'ladi. C_0 - olingan moddaning dastlabki konsentratsiyasi, C esa t

vaqt o'tgandan keyingi konsentratsiya A ning qiymatini o'rniga quysak

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C} \quad (4.8)$$

Reaksiyaga kirishuvchi moddalarning miqdorini ularning konsentratsiyasi bilan emas, balki olingan moddalarning mol soni bilan ifoda etilsa (7.7) tenglama quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi.

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x) \quad (4.9)$$

bu yerda, dastlabki vaqtda V hajmda A mol modda bor deb hisoblansa, x- t vaqt utgandan so'ng X mol modda reaksiyaga kirishadi. (2.9) integrallansa

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \quad (4.10)$$

kelib chiqadi.

Biomolekulyar reaksiyaslarning ($A+B \leftrightarrow D+C \dots$) tezligi umumiy hajmga teskari yoki gaz fazada boruvchi reaksiyalar uchun umumiy bosimga to'g'ri mutanosib hisoblanadi va ularda

$$-\frac{dx}{dt} = k \cdot C_A C_B = k(a-x)(b-x) \quad (4.11)$$

(4.11) integrallansa

$$k = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{(a-x)}{(b-x)} \quad (4.12)$$

Agar dastlabki olingan moddalar konsentratsiyalari teng, ya'ni $a=b$ bo'lsa

$$-\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2 \text{ Ba } k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right) (t^{-1} \text{ МОЛБ}^{-1}) \quad (4.13)$$

Uch molekulyar ($2NO+O_2=2NO_2$ va shunga o'xshash) reaksiyalarning tezlik konstantasi agar reaksiyaga kirishuvchi moddalarning konsentratsiyalari o'zaro teng bo'lsa, ya'ni $C_A=C_B=C_D$ xolatda

$$-\frac{dc}{dt} = k(C_A - X)^3 \text{ ёки } \text{Ba } k = \frac{1}{2t} \left[\frac{1}{(a-X)^2} - \frac{1}{a^2} \right] \text{ (t}^{-1} \text{ mol}^{-2} \text{ l}^{-1}) \quad (4.14)$$

Reaksiyalarning sodir bo'lish tezligi dastlabki olingan moddalarning konsentratsiyasiga bog'liq bulmaydi, ya'ni nol tartibli bo'ladi. Bu xil reaksiyalar uchun

$$k = \frac{C_A - X}{t} \quad (4.15)$$

Radioktiv moddalarning parchalanishi, reaksiyaning tezligiga boshqa omillar (diffuziya, absorbsiya va xakazo) bilan chegaralanganda bu xil reaksiyalar sodir bo'ladi.

4.3. Reaksiyalarning kinetik tekshirish usuli va tajriba qurilmalari. Oddiy reaksiyalar kinetikasi

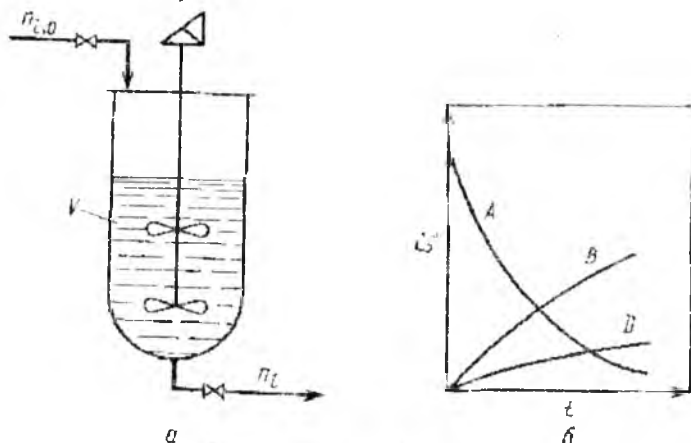
Kimyoviy reaksiyalarni kinetik jihatdan tadqiqot etish uchun eng avvalo tajriba qurilmasini va aniq natija boruvchi tekshiruv usulini belgilab olish talab qilinadi. Bunda reaksiya boradigan uskunalar (reaktor, kolba va hakoza), ta'sirlarni o'lchovi va nazorat qiluvchi asboblari, hosil buluvchi mahsulotlarni analiz qilish yul-yuriklari va boshqalarni tanlash hamda ishlashini tekshirish muhim o'rin egallaydi.

Kimyoviy jarayonlarning kinetik tekshirish tajriba asosida aniqlanadigan mahsulot konsentratsiyasi (C_i) va uni chiqish miqdorini (X_i) reaksiya parametrlariga bog'liqligiga muvofiq belgilanadi. Kinetik tenglamalarni topish uchun o'sha jarayonni tezligiga ta'sir etuvchi barcha omillarni (dastlabki konsentratsiya, parsial bosim, katalizator miqdori, temperatura, o'zaro ta'sirlanish vaqti va xakoza) bir kancha qiymatlarda o'rganish lozim. Agar jarayon borishi sharoitini belgilovchi parametrlar va reaksiya natijalari orasida oddiy bog'lanish namoyon bo'lsa kinetik tenglamalarni aniqlash ancha yengillashadi. Mana shunday holatni keltirib chiqaruvchi qurilmalarga ideal sharoitda (davriy) ishlovchi va ideal tarzda chiqaruvchi (uzluksiz) reaktorlar misol bo'ladi. 4.3.- rasmda davriy ravishda ishlovchi reaktor berilgan. Konsentratsiya va temperaturani hajm bo'yicha o'zgarish gradiyenti

$$\frac{(dC_1)}{dv} \frac{dT}{dV} = 0$$

bo'lgani sababli davriy ishlovchi ideal reaktor bo'lib hisoblanadi.

Shu sababli Ushbu reaktorlarda reaksiya borayotgan massani faqat yetarli darajada aralashtirish bilan kinetik o'zgarish tenglamalarini aniqlash mumkin.



4.4-Rasm. Davriy ravishda ishlovchi ideal reaktorlar sxemasi va kinetik o'zgarishlar grafigi.

Bu xil reaktorlarda ma'lum vaqt birligi ichida konsentratsiya vaqtga nisbatan o'zgaradi. Reaksiyadagi material balansni, ya'ni $dn_t = V \cdot \frac{dn_t}{dt}$ ni topish va uni noldan t gacha integrallab (moddalar miqdori $n_{i,0}$ dan n_t gacha o'zgarganidagi) quyidagi umumiy tenglamani olish mumkin

$$t = \int_{n_{i,0}}^{n_t} \frac{dn_t}{V r_t} \quad (4.16)$$

Agar reaksiya borayotgan hajm o'zgarmas bo'lib qolsa, ya'ni unida $dn_t = V \cdot dC_1$ bo'ladi.

Demak, (4.16) bu holda

$$t_{V=\text{const}} = \int_{C_{i,0}}^{C_i} \frac{dC_i}{r_i} \quad (4.17)$$

bo'ladi. Geterogen-katalitik reaksiyalar uchun ($dn_i = mk \cdot V_i \cdot dt$)

$$t = \frac{1}{m_k} \int_{n_{i,0}}^{n_i} \frac{dn_i}{r_i} \quad (4.18)$$

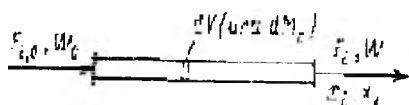
ga teng bo'lib, agar hajm o'zgarmas bo'lsa bu tenglama quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

$$t_{V=\text{const}} = \frac{1}{m_k/V} \int_{C_{i,0}}^{C_i} \frac{dC_i}{r_i} \quad (4.19)$$

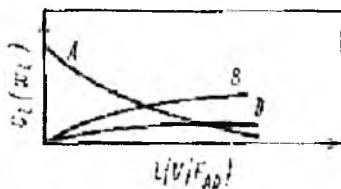
bunda, $[mk/V]$ - katalizator hajmini ham hisobga olingan holatdagi katalizator massasi. Odatda uni katalizator konsentratsiyasi deb ham aytiladi.

Uzluksiz ravishda ideal ishlovchi reaktorlarda (4.5-rasm) reaksiya massa gorizantal o'q yo'nalishi bo'yicha harakatlanib o'zidan oldingi qatlamlarni uzluksiz chiqarib turadi. Ushbu reaksiya oqimda har bir element o'q bo'ylab chiziqli bir xil tezlikda harakat qiladi (porshenlarni ishlash kabi). Bu xolat diffuziyaning hodisasi idish, devor va boshqa ta'sirlar natijasida reaksiya oqim harakatini sekinlashuviga (tormozlanish) yo'l qo'ymaydi. Bu xil reaktorlarda moddalar konsentratsiyasi vaqt birligi ichida emas, balki qurilma uzunligi bo'yicha uzgaradi. Natijada elementning juda kichik hajmi uchun material balans tenglamasini reagentlar oqimi bo'yicha ($dF_i = V_i \cdot dV$) aniqlash va uni 0 dan V gacha integrallab (xohlagan moddani mol koimi $F_{i,0}$ dan F_i gacha o'zgarganda) quyidagi tenglamani olish mumkin:

$$V = \int_{F_{i,0}}^{F_i} \frac{dF_i}{r_i} \quad (4.20)$$



a



b

4.5 a-Rasm. Uzlüksiz ravishda moddalarni siqib chiqarish holda ishlovchi ideal reaktorlar sxemasi va kinetik o'zgarishlar grafigi.

4.5 b-Rasmdagi W_0 – reaksiyon massaning hajmiy oqimini ifodalaydi.

Hajm o'zgarmas bo'lganida MOL oqim $F_i = W_0 \cdot C_i$ yoki $dF_i = W_0 dC_i$ teng, u holda:

$$\left(\frac{V}{W_0} = \tau_{\text{HCT}} \right)_{W=\text{const}} = \int_{C_{i,0}}^{C_i} \frac{dC_i}{r_i} \quad (4.21)$$

Agar reaksiya geterogen-katalitik sharoitda borsa uning material balansi tenglamalari yuqoridagilarga o'xshash quyidagicha bo'ladi.

$$m_K = \int_{F_{i,0}}^{F_i} \frac{dF_i}{r_i} \quad (4.22)$$

$$\left(\frac{m_K}{W_0} \right)_{W=\text{const}} = \int_{C_{i,0}}^{C_i} \frac{dC_i}{r_i} \quad (4.23)$$

Texnologik jarayonlarda vaqtincha mavjud bo'ladigan hajmiy tezlik (U) tushunchasi ham ishlatiladi. Unda $U = W_0 / V$, bo'lib, o'lchov birligi $[\text{vaqt}^{-1}]$ ga teng. Agar jarayonda hajm o'zgarmas bo'lsa $U = \tau_{\text{chin}}^{-1}$ bo'ladi. Reaksiyon massani to'liq holda o'rin almashtirishi mumkin bo'lgan reaktorlar (4.6- rasm) ham uzluksiz

harakatlanadi. Bu xil reaktorlarda konsentratsiya va temperaturani hajmi bo'yicha o'zgarish gradiyentlari

$$-\frac{dC_i}{dv} = \frac{dT}{dV} = 0$$

bo'lganligi sababli ular ideal ravishda ishlaydi.

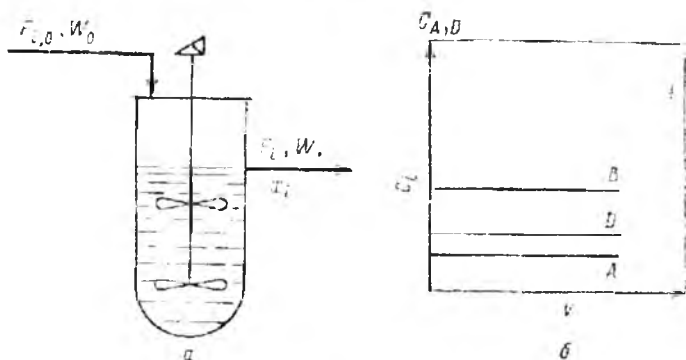
Stasionar sharoit uchun mazkur reaktorlar material balansini ($F_i - F_{i,0} = V_i \cdot V$ yoki $V_i \cdot m_k$) topish orqali

$$V = \frac{F_i - F_{i,0}}{v_i} \quad m_k = \frac{F_i - F_{i,0}}{v_i} \quad (4.24)$$

larini keltirib chiqarish mumkin. Reaksiyani borishi vaqtida aralashma hajmi o'zgarmasa $F_i = W_0 \cdot C_i$ Shunga muvofiq quyidagi tenglamalarga ega bo'lamiz.

$$\left(\frac{V}{W_0} = \tau_{\text{MLT}} = n-1 \right)_{W=\text{const}} = \frac{C_i - C_{i,0}}{v_i} \quad (4.25)$$

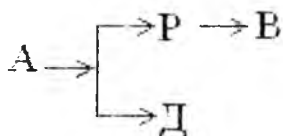
$$\left(\frac{m_k}{W_0} \right)_{W=\text{const}} = \frac{C_i - C_{i,0}}{v_i} \quad (4.26)$$



4.6-Rasm. Reaksiyon massani to'liq holda o'rin almashtirish mumkin bo'lgan reaktorlar

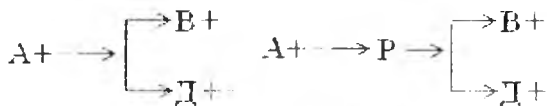
(4.25) va (4.26) tenglamalardagi τ , $U/V/F_{A,0}$ va $mk/F_{A,0}$ ma'nosi va atalishi yuqorida aytib o'tilgan uzluksiz ravishda moddalarni siqib chiqarish xolida ishlovchi ideal reaktorlarniki kabidir.

Kimyoviy jarayonlarni borish mexanizmini o'rganishda tajribalar o'tkazish orqali olingan natijalarni har tomonlama tahlil qilish bilan kinetik tenglamalar olinadi. Murakkab kimyoviy reaksiyalarni kinetikasini o'rganishda avval shu jarayonni tashkil etuvchi oddiy reaksiyalar xususiyatlari o'rganiladi. Bu vazifa tegishli yo'nalishga tegishli adabiyotlarni chuqur tarzda o'rganish va ular asosida maxsus tajribalar utkazish yoki kinetik usullarni qo'llash bilan amalga oshiriladi. Masalan, quyidagi sxema bo'yicha boruvchi kimyoviy jarayonni olaylik.



Bunda asosiy mahsulotlarni hosil bo'lishini P oraliq moddani dastlabki moddalarga qo'shish yoki qo'shmasdan ham o'tkazish mumkin. Taxminlarga muvofiq bunday xolatda V mahsulotniki esa o'zgarmay qoldi.

Kimyoviy o'zgarish jarayonini aniqlashda tajribalar asosida topilgan kinetik bog'lanishlarni tahlil etish shorqali ifodalash usuli samarali bo'lib hisoblanadi. Misol uchun parallel ravishda V va D mahsulotlar hosil buluvchi quyidagi reaksiya berilgan bo'lsin

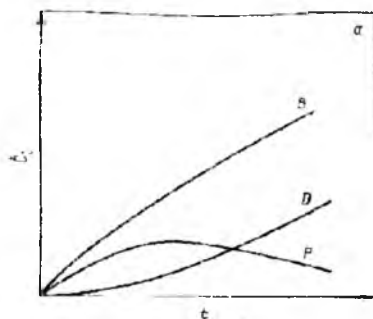


Bunda mahsulotlar konsentratsiyasi bo'yicha reaksiya tezliklari nisbati, ya'ni $[V_A/V_D]$ dastlabki vaqtda musbat qiymatga ega bo'lishi kerak. Agar Ushbu jarayon ketma-ket tarzda olib borilsa



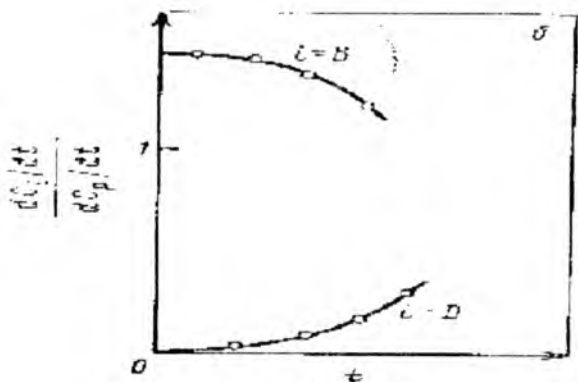
Bunday sharoitda V va D mahsulotlar miqdori bo'yicha topilgan teztiklar qiymati dastlabki vaqtda nolga teng bo'ladi. Shu sababli V_V/V_P nisbati ham nol qiymatga teng. Bu xolat V_D/V_V nisbati uchun ham ta'luqli bo'ladi. Demak, kinetik qiymatlarni differensiallash orqali dC_i/dt yoki $dX_i/d(V/F_{A,0})$ larni va ularning nisbatlarini ham aniqlash mumkin.

Mashq. A reagent yordamida P, V va D mahsulotlar hosil bo'lyapti. 4.7-rasmda keltirilgan kinetik bog'lanishlar grafigiga binoan ushbu jarayonni borish sxemasini tuzing



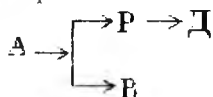
4.7-Rasm. Kinetik bog'lanishlar orqali murakkab jarayonlarni borish sxemasini topish.

4.7-rasmda keltirilgan grafikga muvofiq P mahsulot oraliq modda bo'lib hisoblanadi. V mahsulot P bilan parallel ravishda, D mahsulot esa P bilan ketma-ket tarzda hosil bo'ladi. Buni yanada aniqroq ifodalash uchun kinetik bog'lanishlar qiymatlarini bir nechta vaqt birligida differensiyalaymiz va tezliklar nisbatini vaqt bo'yicha funksiyasi deb hisoblab uni o'zgarish grafigini topamiz (4.8-rasm).



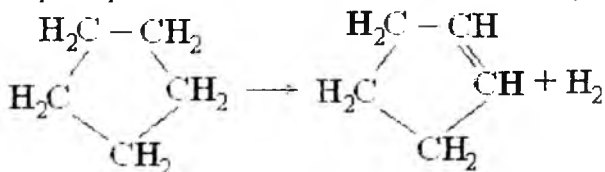
4.8-Rasm. Murakkab jarayonlarni o'zgarishi sxemasini tezliklar nisbatiga bog'lanishlari orqali topish.

Mazkur qiymatlarni $t=0$ ga nisbatan ekstrapolyasiya qilinsa V_{D/V_p} va V_{D/V_v} lar qiymati nolga tenglasha borishini, V_v/V_p niki esa nolga teng bo'lmasdan ordinata o'qining ma'lum qismidan kesib o'tadi. Bundan ushbu jarayon uchun quyidagi o'zgarish sxemasi tegishli ekanligi topiladi.

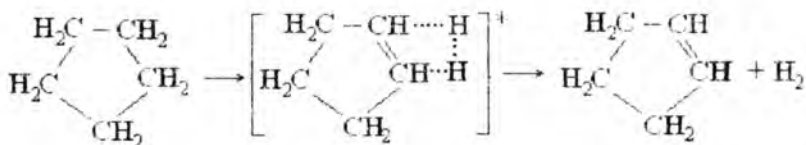


Kimyoviy jarayonlarni o'zgarish mexanizmlarini yakuniy ifodalashda barcha kinetik natijalar qayta ishlanadi.

Oddiy reaksiyalar kinetikasi. Agar bir vaqtda bitta reaksiya borsa u oddiy reaksiya deyiladi. Oddiy reaksiyalar mono-, bi- va ko'p molekulali bo'lishi mumkin. Demak, molekulyar reaksiyalarda dastlabki reagentlar va hosil bo'layotgan moddalar molekulyar holatida mavjud bo'ladi. Bunday reaksiyalarda bitta aktiv oraliq kompleks hosil bo'lishi mumkin. Masalan,

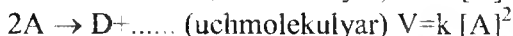
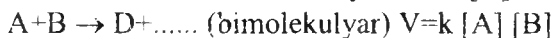


Ushbu reaksiya amalda quyidagi tarzda sodir bo'ladi:



Uglevodorodlarning molekulari reaksiyalari termik jarayonlarda kam uchraydi. To'yingan uglevodorodlarni ishtirokida boruvchi jarayonlarda oraliq radikallar hosil qilish bilan reaksiyalar katta tezlikda sodir bo'ladi.

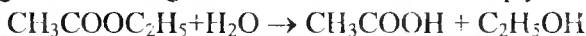
Molekulalar soniga qarab boruvchi jarayonlar quyidagicha ifoda etiladi.



bu yerda $[A]$, $[B]$ va $[D]$ lar moddalarni konsentratsiyasi yoki parsial bosimi, k – tezlik konstantasi.

Ma'lumki, reaksiyalar tartibi reaksiya tezligining qaysi darajadagi konsentratsiyaga bog'liqligini ko'rsatadi, ya'ni reaksiya tezligi konsentratsiyaning qanday darajaga chiqarilganiga bog'liq bo'lsa, reaksiya tartibi o'sha darajani ko'rsatuvchi soniga teng bo'ladi. Masalan, $V = k [A]^n [B]^m$ bo'lsa, $n+m$ yig'indisi reaksiyaning tartibini bildiradi. Reaksiyalar nol, bir, ikki, uch va yuqori tartibli bo'lishi mumkin. Reaksiyalar tartibi hatto kasrli soniga ham teng bo'lishi mumkin.

Bundan bir qancha vaqt ilgari reaksiyalarning tartibi bilan molekulyarligi bir xil deb o'ylagan edilar. Biroq ularning ikkalasi ikki xil tushunchadir. Misol uchun murakkab efirning suyultirilgan eritmada gidrolizlanishini ko'rib chiqaylik.



reaksiyasida suv ko'p miqdorda bo'lganligi uchun reaksiya natijasida uning konsentratsiyasi amaliy jihatdan o'zgarmay qoladi. Shuning uchun reaksiyaning tezligi faqat efirning konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi. Demak, bu reaksiya ikki molekulyar bo'lib birinchi tartibli reaksiyadir. Lekin bir (mono) molekulari va birinchi tartibli reaksiyalarning kinetik tenglamasi bir xil bo'ladi. Reaksiyaning tezligi jarayonni borishi davomida

o'zgarmay qolsa bunday reaksiya nol tartibli bo'ladi. Radiaktiv moddalarning parchalanishi ham nol tartibli reaksiyalardir.

Reaksiya tartibini aniqlash reaksiyaning borish mexanizmini topishga yordam beradi. Reaksiya tartibini aniqlashni bir necha tajribaviy usullari mavjud:

1. Reaksiyaning kinetik tenglamalariga (2.8; 2.10; 2.12, 2.13, 2.14) mos kelishi yoki tezlik konstantasini o'zgarmay qolishi.

Bunda tajribalar o'tkazish bilan dastlabki moddaning yoki hosil bo'lgan mahsulotlarning birortasini miqdori vaqt o'tishi bilan o'lchanadi. Olingan natijalar birin-ketin shu tenglamalarga qo'yiladi va tezlik konstantasi (k) qiymati hisoblab topiladi. Qaysi tenglama bo'yicha hisoblanganda k ning qiymati o'zgarmay qolsa reaksiya tartibi shunga teng holda bo'ladi.

Reaksiya tartibiga muvofiq tezlik konstantasining o'lchov birligi turlichadir. Masalan, suyuq fazada boruvchi gomogen reaksiyalar uchun birinchi tartibli uchun

$$\frac{\leftarrow \text{mol}}{l \text{ (vaqt)}} : \frac{\leftarrow \text{mol}}{l} = (\text{vaqt})^{-1}$$

ikkinchi tartibli uchun

$$\frac{\leftarrow \text{mol}}{l \text{ (vaqt)}} : \frac{\leftarrow (\text{mol})^2}{(l)^2} = l \text{ (mol)}^{-1} (\text{vaqt})^{-1}$$

xoxlagan tartibli

$$\frac{\leftarrow \text{mol}}{l \text{ (vaqt)}} : \frac{\leftarrow (\text{mol})^n}{(l)^n} = l^{n-1} \text{ (mol)}^{1-n} (\text{vaqt})^{-1}$$

Cuyuq fazada boruvchi geterogen katalitik reaksiyalar uchun

$$\frac{\leftarrow \text{mol}}{(\text{massa})} : \frac{\leftarrow (\text{mol})^n}{(\text{vaqt}) (l)^n} = \text{mol}^{1-n} l^n (\text{massa})^{-1} (\text{vaqt})^{-1}$$

Gaz fazada boruvchi reaksiyalarda konsentratsiya o'rniga parsial bosim qiymati olinadi va shunga binoan tezlik konstantasi o'lchov birligi gomogen reaksiyalarda

$$-\frac{\text{mol}}{l} (\text{MPa})^n = \text{mol} \cdot l^{-1} (\text{MPa}) (\text{vaqt})^{-1}$$

2. Yarim ajralish vaqti usuli bilan reaksiya tartibini aniqlashda dastlabki moddalardan har xil konsentratsiyada olinib tajribalar o'tkaziladi. Dastlabki moddalarning konsentratsiyasini yarmiga kamayishiga ketgan vaqt yarim ajralish vaqti deyiladi. Bu vaqtda kinetik tenglamalarda $x = a/2$ ga teng bo'ladi. Agar x ning bu qiymatini kinetik tenglamalarga kuyib yarim ajralish vaqti ($t_{1/2}$) topilsa quyidagi natijalar olinadi:

monomolekulyar reaksiyalarda $t_{1/2} = \frac{1}{k} \ln^2$

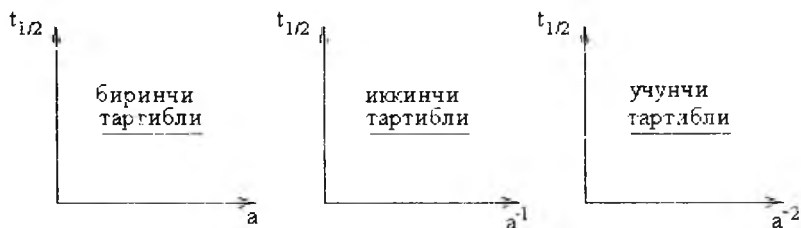
biomolekulyar reaksiyalarda $t_{1/2} = \frac{1}{k} \cdot \frac{1}{a} = \frac{1}{k} a^{-1}$

uchmolekulyar reaksiyalarda $t_{1/2} = \frac{3}{2} \cdot a^{-2}$

umuman,

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1) \cdot k \cdot a^{(n-1)}}$$

Agar ordinata o'qiga $t_{1/2}$ ni, absissa ukiga a ning tegishli darajadagi qiymati qo'yilsa to'g'ri chiziqli bog'lanish olinishi kerak.

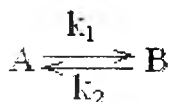


4.9. Rasm. Yarim ajralish vaqti bilan moddalar konsentratsiyasi orasidagi bog'lanish.

4.4. Murakkab reaksiyalar kinetikasi

Yuqorida ko'rib utkazilganidek oddiy reaksiyalar, ya'ni faqat birginabosqich bilan boruvchi organik reaksiyalar kam uchraydi. Ko'pincha bir vaqtning uzida bir necha xil oddiy reaksiyalar yonma-yon yoki ketma-ket boradi. Bunday reaksiyalar murakkab reaksiyalar deb ataladi.

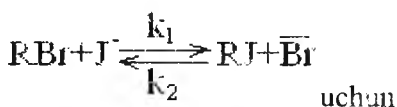
Kinetika ta'limotiga ko'ra murakkab reaksiyalarda boruvchi oddiy jarayonlar bir biriga bog'liq bulmaydi, balki har qaysi oddiy reaksiya bir vaqtning uzida mustakil (ya'ni bir biriga xalal bermasdan) boradi. Sistemada konsentratsiyalarning umumiy o'zgarishi ayrim reaksiyalardagi oddiy reaksiyalar yonma-yon borayotgan bo'lsa, bu murakkab jarayonning umumiy tezligi oddiy reaksiyalar tezliklarining algebraik yig'indisiga, agar ketam akte borayogan bo'lsa, eng sekin boruvchi reaksiya tezligiga teng. Bu xil reaksiyalarni umumiy tarzda quyidagicha ifodalash mumkin



Bunday reaksiyalarning umumiy tezligi:

$$-\frac{dA}{dt} = k_1 [A] - k_2 [B]$$

Masalan,



$$v_1 = k_1 [RBr] [J^-]; \quad v_2 = [RJ] [Br^-]$$

Umumiy tezlik

$$v = v_1 - v_2 = k_1 [RBr] [J^-]; \quad k_2 = [RJ] [Br^-]$$

Agar reaksiya uchun dastlab V hajmda A modddadan a mol va V modddadan v mol olingan deb faraz kilaylik. t vaqt o'tgandan keyin A modddaning x mol qismi reaksiyaga kirishsin. Bu vaqtda A modddadan (a-x) mol koladi va V modddaning miqdori (v+x) molga teng bo'ladi.

Demak, $\frac{1}{\nu} \cdot \frac{dx}{dt} = k_1 \frac{(a-x)}{\nu} - k_2 \frac{(b+x)}{\nu}$ ga teng bo'ladi.

Reaksiyani muvozanat qaror topgunga qadar davom ettirilsa K qiymati topiladi va reaksiyada muvozanat qaror topganida

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_2(b+x) = k_1a + k_1x - k_2b - k_2x = k_1a - k_2b - (k_1 + k_2)x \quad (4.27)$$

ga tengdir. Bu yerda K_{∞} muvozanat konstantasi, X_{∞} reaksiyaga kirishgan moddaning muvozanat holatdagi miqdori, $(a-x_{\infty})$ va $(b+x_{\infty})$ A va B moddalarning muvozanat vaqtidagi konsentratsiyalari. Murakkab reaksiyalar mexanizmi to'g'ri chiziqli, tarmoqlangan yoki yopiq holda bo'lishi mumkin.

Murakkab efilarning ishqorlanishi va vodorod yodidning ajralishi biomolekulyar murakkab jarayondir. Bu xil reaksiyalarni umumiy tarzda quyidagicha ifodalash mumkin.



Bunday reaksiyalarning umumiy tezligi

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)(b-x) - k_2(c+x)(d+x) \quad (4.28)$$

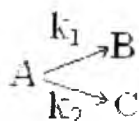
Agar olingan dastlabki moddalarning (A, V) konsentratsiyalari ekvivalent, ya'ni $a=v$ miqdorda olingan bo'lsa va reaksiyaning boshlanishida ham mahsulot hosil bulmagan bo'lsa, ya'ni $c=0$, $d=0$ bo'lsa bunday holatda yuqoridagi tenglamani quyidagicha yozish mumkin:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)^2 - k_2x^2 \quad (4.29)$$

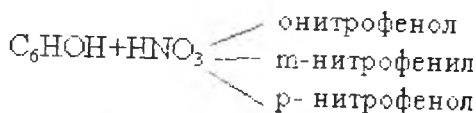
Jarayonda muvozanat qaror topganida

$$k = \frac{k_1}{k_2} = \frac{x_{\infty}^2}{(a-x_{\infty})^2}$$

Ko'pincha moddalar bir vaqtning o'zida ikki va undan ortiq yo'nalishda reaksiyaga kirishadi. Bu xil reaksiyalarning sxemasi quyidagicha



Misol uchun.



Bunda A moddaning dastlabki miqdori a mol bo'lib, t vaqt o'tgandan so'ng x_1 mol B modda va x_2 mol C modda hosil bo'lsa olingan A moddaning $x_1 + x_2 = x$ mol miqdori reaksiyaga kirishgan bo'ladi. Natijada t vaqtda A moddadan $(a-x)$ mol qolgan bo'ladi. Demak, B mahsulotni hosil bo'lish tezligi

$$\frac{dx_1}{dt} = k_1(a-x)$$

C mahsulotni hosil bo'lish tezligi

$$\frac{dx_2}{dt} = k_2(a-x)$$

bo'ladi

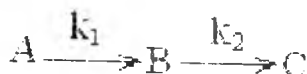
Jarayonning umumiy tezligi bu tezliklar yig'indisiga tengdir:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{dx_1}{dt} + \frac{dx_2}{dt} = k_1(a-x) + k_2(a-x)$$

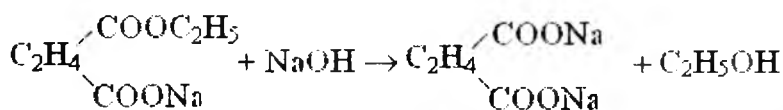
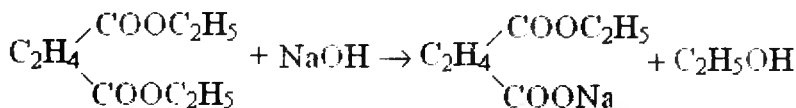
$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2)(a-x)$$

(2.30)

Amaliyotda ketma-ket boruvchi murakkab kimyoviy reaksiyalar ko'p uchraydi. Ularni sxema tarzida quyidagicha ifodalash mumkin:



Masalan.



$A \rightarrow B$ va $B \rightarrow C$ reaksiyalarning har qaysisi monomolekulyardir. Dastlab A moddadan a mol miqdor olingan. t vakt ichida x mol B va y mol C modda hosil bo'lsa, unda A moddadan $(a-x)$ mol koladi, hosil bo'lgan x mol B moddadan $(x-y)$ mol koladi, ya'ni

$$\begin{array}{l|l|l|l} t=0 & A & \xrightarrow{k_1} & B \\ & a & & 0 \\ t & (a-x) & & (x-y) \end{array} \quad \begin{array}{l|l} \xrightarrow{k_2} & C \\ & 0 \\ & (y) \end{array}$$

B moddaning hosil bo'lish tezligi

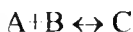
$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)$$

C mahsulotni hosil bo'lish tezligi esa

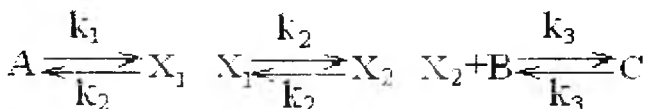
$$\frac{dy}{dt} = k_2(x-y)$$

Agar ketma-ket boruvchi reaksiyalar monomolekulyar bulmasdan biomolekulyar yoki boshqa xilli bo'lsa ularning kinetik tenglamalari anchagina murakkablashadi. Odatda bu tenglamalar elektron hisoblash mashinalarida (EHM) yordamida hisoblanadi. Reaksiyalarni yonma-yon (paralel) yoki ketma-ket borayotganligini aniqlash uchun reaksiyaon aralashma reaksiya davomida bir necha marotaba analiz qilinadi. Bunda reaksiya mahsulotlari konsentratsiyasining nisbati turg'un qolsa (yoki turgun bo'lib qolsa) paralell (yonma-yon) reaksiya borayotganini, agar reaksiya mahsulotlari konsentratsiyasi o'zgarsa ketma ket tartibli murakkab reaksiya borayotganligi ma'lum bo'ladi.

Bizga quyidagi uch bosqichli qaytar murakkab reaksiya berilgan bo'lsin:



Mazkur reaksiya quyidagi mexanizm bo'yicha sodir bo'ladi:



Bunda bosqichlar tezligi teng:

$$\frac{d[X_1]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[X_1] - k_2[X_1] + k_{-2}[X_2] = 0$$

$$\frac{d[X_2]}{dt} = k_2[X_1] - k_{-2}[X_2] - k_3[X_2][Y] + k_{-3}[B] = 0 \quad (4.31)$$

Bundan,

$$[X_2] = \frac{k_1 k_2 [A] - k_{-1} k_{-3} [B] + k_2 k_{-3} [B]}{k_{-1} k_{-2} + k_{-1} k_3 [Y] + k_2 k_3 [Y]}$$

$$r = r_1 = r_{-1} = k_3 [X_2][Y] - k_{-3}[B] = \frac{k_1 k_2 k_3 [A][Y] - k_{-1} k_{-2} k_{-3} [B]}{k_{-1} k_{-2} + k_{-1} k_3 [Y] + k_2 k_3 [Y]}$$

Yuqorida keltirilgan reaksiya uchun konsentratsiya orqali ifodalangan muvozanat konstantasi (K_s) quyidagiga teng:

$$K_c = \frac{[B]}{[A][Y]} = \frac{k_1 k_2 k_3}{k_{-1} k_{-2} k_{-3}} = K_1 \frac{k_2 k_3}{k_{-2} k_{-3}} = K_1 K_2 \frac{k_3}{k_{-3}} = K_1 K_2 K_3 = K \quad (4.32)$$

Demak to'g'ri reaksiyaning kinetik tenglamalaridan qaytar reaksiyalar kinetikasi qonuniyatlarini keltirib chiqarish mumkin ekan.

Ko'p hollarda suyuq fazada boruvchi kimyoviy reaksiyalarda kompleks birikmalar hosil bo'lishi, assosiyalanish yoki qaytar o'zgarishlar tufayli reagentlar turli ko'rinishda (formada) mavjud bo'ladi. Misol uchun A va B moddalardan faol (aktiv) X va faol bulmagan AD komplekslari hosil bo'lishi mexanizmi bilan boruvchi quyidagi reaksiya berilgan bo'lsin.

Muvozanat konstantasi (K) qiymati orqali (x) ni aniqlab kinetik tenglamalarni keltirib chiqaramiz:

$$[X] = K_1 [A][B] \text{ yoki } K_1 k_2 [A][B] \quad (4.33)$$

Agar X va AD komplekslarning konsentratsiyasi A va B moddalar bilan birgalikda analitik tarzda aniqlanayotgan bo'lsa (2.32) tenglamadagi reagentlar konsentratsiyalari yig'indisi orqali C_A , C_B quyidagicha topiladi:

$$\begin{aligned} C_A &= [A] + [X] + [AB] = [A] + K_1[A][B] + K_2[A][B] \\ C_B &= [B] + [X] + [AB] = [A] + K_1[A][B] + K_3[A][B] \end{aligned} \quad (4.34)$$

Kimyoviy jarayonning parametrlarini cheksiz kichik qiymatlarda o'zgartirilganda uning holatini o'zgarishini ifodalovchi tenglamalar kinetik model deb ataladi. Misol uchun suyuq fazada boruvchi $2AB$ oddiy reaksiya hajm o'zgarimganda $v = k \cdot C_A^2$ kinetik tenglama asosida o'zgaruvchanlik xususiyatlariga e'tiboran quyidagi kinetik modelini yozish mumkin:

$$\frac{dC_A}{dt} = -2kC_A^2, \quad \frac{dC_B}{dt} = k(C_{A,0} - 2C_B)^2, \quad \frac{dx}{dt} = k(C_{A,0} - 2x)^2$$

bu yerda $X = C_i - C_{i,0}$ ga teng bo'lib, reaksiyani to'liq holda borishligi hajmga bog'liq ekanligini kursatadi.

4.5. Oqimda (dinamik sharoitda) horadigan reaksiyalar kinetikasi

Sanoat korxonalarida hozirgi kunda turli kimyoviy reaksiyalar deyarli shu usul bilan o'tkaziladi. Bunda gaz yoki suyuqlik oqimi quvuridan yuboriladi. Quvurning ichi bo'sh yoki unga katalizator donachalari to'ldirilgan bo'lishi mumkin. Reaksiyalarni bu usulda o'tkazishda formal kinetik tenglamalar o'z kuchini saqlab qoladi. Bunda faqat ikki holatni e'tiborga olish kerak bo'ladi. Birinchidan, kimyoviy reaksiya natijasida reaksiya hajm uzgaradi va reagentlarning reaktor ichida qancha vaqt turganligini kontakt vaqtini hisoblash kerak bo'ladi. Faraz qilaylik, reaktorda temperatura va bosim o'zgarimas bo'lsin. Reaksiyadan oldin va reaksiyadan keyin molekullar soni o'zgarimasdan qolsin, demak reaksiya hajm ham o'zgarmaydi.

Reaksiya aralashma betaraf (inert) gazlar bilan suyultirilgan bo'lsa yoki dastlabki olingan moddalarning kamroq qismini reaksiyaga kirishayotgan bo'lsa reaksiya vaqtida hajm

o'zgarishini e'tiborga olmaslik mumkin. Bunday holda hisoblash ishlari bir oz soddalashadi.

Ko'pincha dinamik sharoitda olib boriladigan tajribalarda moddalar reaktor ichidan gaz bug' holida o'tkaziladi. Shunga ko'ra formal kinetik tenglamalardagi konsentratsiya ifodasi o'rniga parsial bosim qiymatini ishlatish mumkin.

Dinamik sharoitda olib boriladigan reaksiyalarning kinetik tenglamasi quyidagi ko'rinishga ega:

$$\bar{v} = n_{i,0} \frac{dx}{dv} \quad (4.35)$$

Qaytmas bo'lgan reaksiyalar uchun

$$n_{i,0} \frac{dx}{dv} = k C_i^m C_j^n \quad (4.36)$$

Bunda, dv – reaksiya borayotgan reaktor (aniqrog'i katalizator) hajmi

$n_{i,0}$ – vaqt birligida reaksiyon zonaning dastlabki chegarasidan o'tgan i gazni gramm molekulyari soni;

x – reaksiyon zonaning dastlabki chegarasidan l- uzoqlikda reaksiyaga kirishgan i modda miqdori

Yuqoridagi tenglama monomolekulyar reaksiya uchun yechilsa quyidagi ifoda kelib chiqadi:

$$k = n_{i,0} \frac{RT}{PV} \ln \frac{1}{1-x} \quad (4.37)$$

Demak, kontakt vaqti

$$t = \frac{PV}{n_{i,0} RT} \quad (4.38)$$

ga teng. Kontakt vaqti reagentlarning reaksiyon zonada qancha vaqt turganligiga yoki katalizator sirti bilan qancha vaqt ta'sirlanib (tegishib) turganligiga, reaktordan utayotgan gazning tezligiga teskari proporsional ulib, reaktor (katalizator) hajmiga to'g'ri proporsionaldir. Gazning o'tish tezligi (v)

$$v = \frac{v_1}{v_2}$$

Kontak vaqti amalda $t = \tau/V$ ga tengdir. Bunda τ – ma’lum miqdordagi gazning V reaktordan o’tgan vaqti.

4.6. Reaksiya tezligiga temperaturaning ta’siri

Kimyoviy jarayonlar borayotgan sharoit temperaturasi ko’tarilgan sari reaksiya tezligi har ortadi va temperaturaning bu ta’sir kuchi anchagina sezilarli bo’ladi. Ko’pchilik reaksiyalarda temperatura 10°C ga ko’tarilganda reaksiya tezligi 2–4-marotaba ortadi, ya’ni

$$\gamma = \frac{k_{t+10}}{k_T} = 2-4 \text{ ba } \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2-T_1}{10}} \quad (4.39)$$

demak, temperatura n marta (10) oshganda:

$$\frac{k_{t+n \cdot 10}}{k_T} = \gamma^n \quad (4.40)$$

Temperaturaning reaksiya tezligiga ta’siri miqdori jihatdan Vant-Goff-Arrenius tenglamasi bilan ifodalanadi. Vant-Goff-Arrenius izoxorik-izobarik tenglamasiga ko’ra

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (4.41)$$

bunda, K -muvozanat konstantasi, ΔH – jarayon issiqlik effekti, R -gazlarning universal doimiyligi

Tezlik konstantasiga temperaturaning ta’sirini Arreniusning quyidagi tenglamasi ifodalaydi.

$$k = k_0 \cdot e^{E/RT} \quad (4.42)$$

bu yerda, k_0 – eksponensial (oldindagi) katalitik deyiladi, E – aktivlanish energiyasi.

Uncha katta bo’lmagan temperaturalar oraligi va moddalarni issiqlik sig’imlari o’zgarmas bo’lganida (4.40) tenglamani integrallasak

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = - \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \text{ yoki } K_T = K_0 e^{-\Delta H/RT} \quad (4.43)$$

Demak, temperatura reaksiya tezlik konstantasiga ta'sir qiladi. (2.41) tenglamadagi kattaliklar k_1 , k_2 , E , K va boshqalar bilan belgilasak reaksiya tezligi mana shu parametrlar funksiyasi bo'lib hisoblanadi.

$$V=f(Q, C, P, T) \quad (4.44)$$

Moddalarning reaksiyaga kirishi uchun birinchisi shart, yuqorida aytib o'tilgandek molekulyar (zarrachalar) ning bir-biri bilan o'zaro to'qnashuvdir. Vaqt birligida to'qnashishlar sonini hisoblab chikish mumkin.

Arrenius: «Normal molekularlar bilan bir qatorda katta energiyaga ega bo'lgan aktiv molekularlar to'qnashgandagina kimyoviy reaksiya sodir bo'ladi» – degan edi. Aktiv molekularlarda ortiqcha energiya bo'lib, ularda katta kinetik energiya yoki katta tebranma energiya, yoxud yuqori energetik darajadagi elektronlar bo'ladi va buning hisobiga normal molekularlar aktiv molekularlarga aylanadi, hamda kimyoviy to'qnashishlarga sababchi bo'ladi. Normal molekularlarni aktiv molekularlarga aylanish jarayoni aktivlanish deb ataladi.

Kimyoviy reaksiyalar sodir bo'lishiga olib kelgan to'qnashishlar effektiv (unumli) to'qnashishlar deyiladi. To'qnashishlarning kimyoviy reaksiyalarga olib kelishish uchun bu to'qnashishlarda ma'lum miqdorda minimum energiya ajralib chiqadi. Bu energiya aktivlanish energiyai (E) deb ataladi. Demak, effektiv to'qnashishlar mavjud bo'lgandagina aktivlanish energiyasi ajralib chiqadi. Ma'lum minimum energiyasi bo'lgan aktiv molekularlar to'qnashgandagina aktivlanish energiyasi hosil bo'ladi va kimyoviy reaksiya boradi. Aktivlanish energiyasi ajralib chiqishi uchun to'qnashuvchi molekularlarning o'rtacha energiyasidan ortiqcha energiyaga ega bo'lishi kerak. Bolsman qonuniga muvofiq energiyasi E energiyadan ortiq bo'lgan molekularlar soni (N) teng

$$N=N_0 \cdot e^{E/RT} \quad (4.45)$$

bunda, N_0 - molekularlarning umumiy soni,
 E - aktiv molekularlarning o'rtacha energiyasi.
 (4.43) tenglamaga binoan

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (4.46)$$

ko'rinishda yozsak bo'ladi.

Xuddi shuningdek (4.41) tenglama T_1 va T_2 temperatura uchun ($T_2 > T_1$) logarifmlansa:

$$\left. \begin{aligned} \lg k_1 &= \lg k_0 - \frac{E}{2,3R} \cdot \frac{1}{T_1} \\ \lg k_2 &= \lg k_0 - \frac{E}{2,3R} \cdot \frac{1}{T_2} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{2,3R} \cdot \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \quad (4.47)$$

yoki

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{2,3R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right) \quad (4.48)$$

Ba'zi bir murakkab reaksiyalar Arrenius qonuniga bo'linmaydi, ya'ni ($\lg k - 1/T$) bog'lanishda (ordinata o'qiga $\lg k$, absissa o'qiga $1/T$ qo'yilsa) to'g'ri chiziq emas, balki egri chizikli bog'lanish olinadi. Bu esa k_0 , V_0 , E -larni temperatura bilan o'zgarishini ko'rsatadi. Bunday hollarda ham E -aktivlanish energiyasi deyiladi. Lekin ($\lg k - 1/T$) koordinatada turli temperaturada egri chiziqdan o'tkazilgan urinmaning og'ishidan topilgan $tg \alpha$ turli qiymatga ega bo'ladi.

Kimyoviy jarayonlar temperaturasi SI sistemasida Kelvinda (K) yoki Selsiy ($^{\circ}C$) da ulchanadi. Kelvin temperaturasi (T) Selsiy temperaturasi (t) $T = t + 273,15$ bilan boglangan.

Hozirgi kunda Buyuk Britaniya va Shimoliy Amerikada temperatura qiymati Frageytt ($^{\circ}F$) va Reomyur ($^{\circ}R$) graduslarida o'lchanadi. n qiymatli temperatura graduslari bir-biri bilan o'zaro quyidagicha bog'langan:

$$n^{\circ}\text{C} = \left(\frac{4}{5}\right)n^{\circ}\text{R} = \left[\left(\frac{9}{5}\right)n + 32\right]^{\circ} = (n + 273,15)\text{K},$$

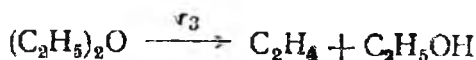
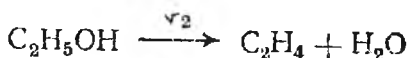
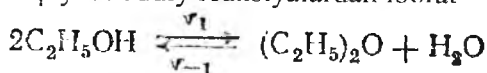
$$n^{\circ}\text{R} = n^{\circ}\text{C} = \left[\left(\frac{9}{4}\right)n + 32\right]^{\circ}\text{F} = \left[\left(\frac{5}{4}\right)n + 273,15\right]\text{K}$$

$$n^{\circ}\text{F} = (n - 32)^{\circ}\text{C} = \left(\frac{4}{9}\right)(n - 32)^{\circ}\text{R} = \left[\left(\frac{5}{9}\right)(n - 32) + 273,15\right]\text{K}$$

$$n\text{K} = (n - 273,15)^{\circ}\text{C} = \left(\frac{4}{5}\right)(n - 273,15)^{\circ}\text{R} = \left[\left(\frac{9}{5}\right)(n - 273,15) + 32^{\circ}\right]^{\circ}\text{F}$$

MAVZULAR BO'YICHA MASHQ VA MASALALAR

1. **Mashq.** Etanolni degidratlanish reaksiyasi geterogen katalitik tarzda quyida oddiy reaksiyalardan iborat



Reaksiya borishi natijasida hosil bo'luvchi asosiy mahsulotlar bo'yicha jarayon tezligini aniqlash kerak.

MAVZULARNI MUSTAHKAMLASH VA NAZORAT QILISH BO'YICHA SAVOLLAR VA MUSTAQIL YECHISH UCHUN MASALALAR

1. Kontsentrasiya oshirilganda kimyoviy reaksiya tezligining oshishiga sabab nimada?
2. Ehtimollik omiliga ta'rif bering.
3. Reaksiya tezligi energetik omillarga qanday bog'langan.
4. Faollanish energiyasi E_A deganda nima tushuniladi.
5. Faollanish energiyasining reaksiya tezligiga ta'sirini aniqlang
6. Reaksiyalarda katalizatorlardan foydalanishning mohiyatini tushuntiring.
7. Reaksiyalar tezligini aytib bering.
8. Reaksiyalar kinetikasi nimalarni urgatadi.

9. Mol qism va mol oqim qiymatlari orqali tezlik nimaga teng?

10. Reaksiya molekulyarligi va tartibi nimani anglatadi.

11. Mono, bi-, uch molekulyar reaksiyalar tezlik konstantasi tenglamasini yozib bering.

12. Reaksiyalarni kinetik tekshirish usullariga nimalar kiradi.

13. Tajribalar o'tkazish bilan reaksiya jarayonlari mexanizmini o'rganishni aytib bering.

14. Oddiy reaksiyalar va ularning turlari.

15. Reaksiyalar tartibi va uni aniqlash usullari.

16. Murakkab reaksiyalar va ularning turlari.

17. Ketma-ket boruvchi murakkab reaksiyalar tezlik konstantasi

18. Oqimda (dinamik sharoitda) boruvchi reaksiyalar tezligi.

19. Reaksiya tezligiga temperaturaning ta'siri.

20. Vant-Goff va Arrenius tenglamalari.

21. Kinetik model nimani anglatadi.

22. Aktivlanish energiyasi va effektiv to'qnashuvlar.

23. 1 mol metilaminning vodorodlanish (degidrolash) reaksiyasi tezligi mahsulotlardan

biri bo'lgan vodorod bosimini o'zgarishi o'lchash orqali kuzatilgan va quyidagi natijalar olingan:

t, sek 50 100 150 200

$P, 10^6 \text{ n/m}^2$ 0,665 1,16 1,56 1,86

298 K da tezlik konstanta qiymatini hisoblang. H_2 ni ideal gazlar qonuniga bo'ysunadi deb faraz qiling.

24. 10 ml shavel konstantaning ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) kislotali muhitda ajralish reaksiyasi kinetik jihatdan o'rganilib $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ning miqdori kaliy permanganat bilan titrlash bo'yicha $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ning ma'lum vaqt birligida kancha miqdori reaksiyaga kirishganligi aniqlangan va quyidagi natija olingan:

t, min 0 120 240 420 600 900

$V = 10^{-6} \text{ m}^3 (10 \text{ sm}^3)$ 11,45 9,63 8,11 6,22 6,29 2,07

Bunda V- $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ni titrlash uchun ketgan kaliy permanganat (ml/sm^3) miqdori.

Reaksiyaning o'rtacha tezlik konstantasini va reaksiya tartibini aniqlang.

25. 298 K da sirka kislotaning etil efiri (etiassetat) NaOH ning 1 n eritmasidan 1 m³ olib aralashtirilgan, ikkinchi tajribada NaOH ning 2 n eritmasidan 1 m³ olingan (hajm 2-marotaba kattalashgani sababli konsentratsiya 2-marta kamayadi). Quyidagi natijalarga erishilgan:

t, min 2 5 7 10

a, kmol 0,352 0,428 0,448 0,461

Tezlik konstantasi va yarim ajralish vaqtini toping.

26. Etilen oksidning ajralish reaksiyasi quyidagicha borgan: Reaksiya 687,7 K da turgun hajm ($V=\text{const}$) da olib borilganda sistemaning bosimi vaqt bilan quyidagicha uzgargan:

t, min 0 4 7 9 12

$p \cdot 10^{-5}$, mPa 0,153 0,163 0,168 0,172 0,178

Tezlik konstantasi va reaksiya tartibini hisoblang.

27. Dibromkaxrabo kislotasi isitilganda quyidagi reaksiya bo'yicha parchalanadi:



Eritma 1 n ishqor bilan titrlanganda uning titri vaqt o'tishi bilan quyidagicha o'zgargan:

t, min 0 214 380

Ishqor, sm³ 12,11 12,44 12,68

Reaksiyaning tezlik konstantasini va qancha vaqtdan so'ng dibromkaxrabo kislotaning 1/3 qismini ajralishini hisoblab toping.

28. $\text{CH}_2(\text{COOH})_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CO}_2$ reaksiyasida bosim o'zgarishidan foydalanib tezlik konstantasining o'rtacha qiymatini va reaksiya tartibini toping:

t, min 0 6,5 12,0 19,9

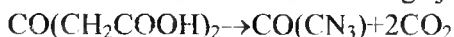
$p \cdot 10^{-3}$, Pa 41.6 54.5 63.7 74.2

29. Dioksan ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$) qizdirilganda ajralish reaksiyasini kinetikasi tekshirilgan. Ikki xil boshlang'ich parsial bosimi $1,075 \cdot 10^6$ va $5,45 \cdot 10^6$ (800 va 400 mm simob ustuni) va yarim ajralish vaqti mos ravishda 13,9 va 19 minut bo'lgan. Reaksiyaning tartibini aniqlang.

30. Siklopropanni desiklanish 750 dan 800K gacha oshirganda reaksiya tezligi 14,5-marotaba oshadi. Temperatura ko'effitsiyenti (γ) ni toping.

31. Sirka kislotaning etil efirimi NaOH bilan sovunlash reaksiyasining tezlik konstantasi $T_1 = 282,2$ K da $k_1 = 2,37$ ga, $287,3$ K da esa $k_2 = 3,204$ ga teng. Qaysi temperaturada $k_3 = 4$ ga teng bo'ladi?

32. Asetondikarbon kislotaning ajralish reaksiyasi:



birinchi tartibli reaksiya bo'lib $T_1 = 273,2$ K da $k_1 = 2,46 \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1}$, $T_2 = 313,2$ K da $k_2 = 5,76 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ga teng. $T_3 = 323,3$ K da kislotaning 70% qancha vaqtda reaksiyaga kirishadi?

33. Reaksiyaning tezlik konstantasi $T_1 = 300$ K da $0,02 \text{ sek}^{-1}$ ga, $T_2 = 350$ K da esa $0,6 \text{ sek}^{-1}$ ga teng. Aktivlanish energiyasi va Arrenius tenglamasidagi eksponensial (oldidagi) kattalik nimaga teng?

34. Reaksiyani $25-75^\circ \text{ S}$ temperatura oralig'ida olib borilganda tezlik konstantasi: a) 2-marotaba b) uch marotaba; v) 5-marotaba; g) 10-marotaba oshgan. Reaksiyaning aktivlanish energiyasini toping.

35. Reaksiyaning temperatura ko'effitsiyenti $\gamma = 3,5$. Temperatura 15°C bo'lganida tezlik konstanta $0,2 \text{ sek}^{-1}$ ga teng 40°C dagi tezlik konstanta qiymati qanchaga teng bo'ladi?

V BOB. ORGANIK KIMYODA KATALIZ VA KATALITIK JARAYONLAR. GOMOGEN-KATALITIK REAKSIYALAR. GETEROGEN-KATALITIK REAKSIYALAR

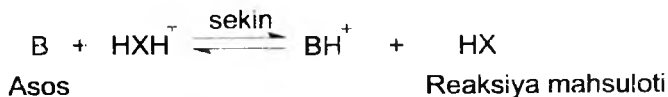
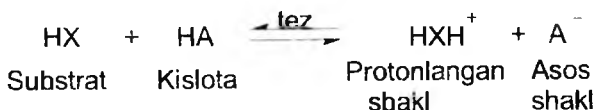
5.1. Kislota – asos katalizi

Katalizator ishtirokida kimyov reaksiya tezligining maqsadga muvofiq o'zgarishini kataliz deyiladi. Katalizatorlar reaksiyaning borishini tezlashtirib (musbat kataliz) yoki sekinlashtirib (manfiy kataliz) reaksiya oxirida o'zgarimasdan yana ajralib chiqadi. Katalizator u yoki bu tarzda kimyoviy jarayon tezligiga ta'sir etmaydigan hollar juda kam uchraydi. Organik kimyoda katalizatorlarning katalitik ta'sir tipiga ko'ra uch xil: kislota-asos, koordinasion- kompleks va oksidlanish-qaytarilish katalizlar uchraydi.

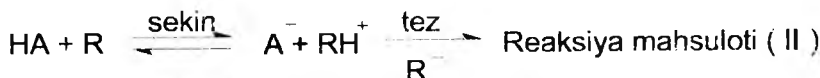
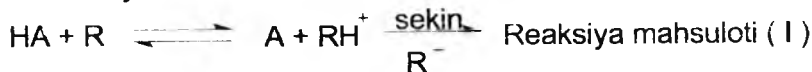
Kislota-asos kataliz. Kislota-asos kataliz kislota yoki asoslar ishtirokida tezlashadigan reaksiyalardir. Bunday tip katalizda bunda katalizatoridan o'zgarishga uchrayotgan moddaga (kislotali kataliz) yoki o'zgarishga uchrayotgan moddadan katalizatorga (asos kataliz) proton ko'chib o'tadi. Oddiy qilib tushintirilsa, kislotali kataliz jarayonning H^+ , asosli kataliz esa OH^- yoki boshqa biror asos tabiatli anion ta'sirida tezlashishidir.

Kislota-asos katalizning B. Ostvald va C. Arrenius tavsiya qilgan klassik nazariyasi katalitik ta'sirni H^+ yoki OH^- ionlari bilan bog'laydi. Faqat H^+ yoki OH^- ta'sirida tezlashadigan ushbu reaksiyalarni «xususiy kislota-asos kataliz» deb ataladi.

H^+ ishtirokida tezlashuvchi qand inversiyasi va asetallar gidrolizi, faqat OH^- tezlashuvradigan nitrozatriasetonamimning parchalanish reaksiyalari xususiy kislota-asos katalizga misoldir. Tadqiqotlarning ko'rsatishicha, ko'p reaksiyalar H^+ yoki OH^- dan tashqari, kislota yoki asos tabiatiga ega bo'lgan moddalar yoki ionlar, masalan, NH_4^+ ta'sirida ham tezlashadi. Katalizning ushbu turini «umumiy kislota-asos kataliz» deb ataladi. Xususiy kislotali katalizning mohiyati protonning substrat-asosga birikishi va hosil bo'lgan protonlangan oraliq birikmaning proton chiqarib reaksiya mahsulotiga o'tishidan iborat:

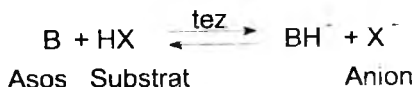


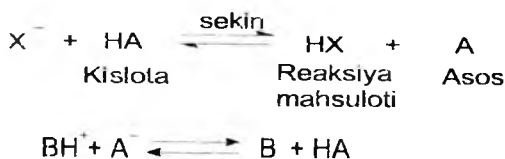
Reaksiya tezligi protonlangan shakl BH^+ konsentratsiyasiga to'g'ri proporsional. Agar $[\text{BH}^+]$ $[\text{B}]$ bo'lsa, kation BH^+ ning konsentratsiyasi H^+ miqdoriga, aniqrog'i, muhitning kislotalligiga proporsional. Muhitning kislotalligi yuqori bo'lsa, substrat V ning hammasi protonlangan shakl BH^+ ga o'tadi va muhit kislotalligining yanada oshirilishi jarayon tezligiga endi ta'sir ko'rsatmaydi. Kislotali katalizni tubandagicha ifodalash mumkin:



(I) reaksiyani H^+ ionlari tezlashtiradi, reaksiya tezligi muhitning pH qiymatiga bog'liq bo'lib, bu xususiy kislotali katalizdir. Jarayonda katalizator rolini kislota molekulasini (AH) bajaradi va reaksiya tezligi muhit pH ga emas, kislotaning konsentratsiyasiga bog'liq. Buni umumiy **kislotali kataliz** deyiladi.

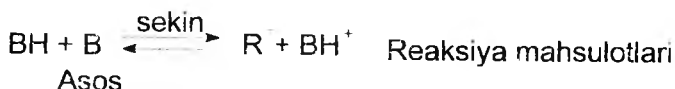
Xususiy asos katalizning dastlabki bosqichida substrat asos ta'sirida anionga aylanadi. Ikkinchi bosqichda anion kislota bilan ta'sirlashib, reaksiya mahsulotini hosil qiladi:





Reaksiya tezligi kislota tabiatli substrat bilan bog'langan asos X^- ning konsentratsiyasiga to'g'ri proporsional. Ushbu konsentratsiya esa vodorod ionlari konsentratsiyasiga teskari proporsionaldir.

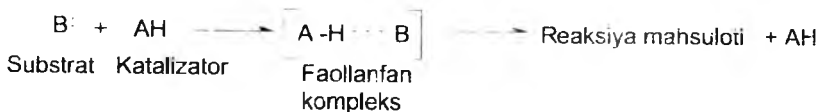
Umumiy asos kataliz tubandagicha ifodalanadi:



Umumiy asos katalizda reaksiya tezligi asos – V ning konsentratsiyasiga bog'liq.

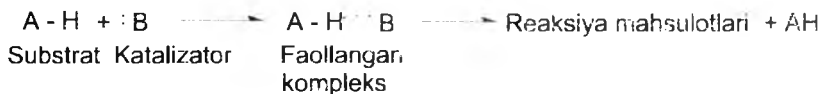
Har ikkala tip kataliz ham protonning ko'chishi bilan amalga oshadi. Shu boisdan har ikkala katalizda ham protonlar donori va akseptori ishtirok etadi. Proton ajralishi yoki birikishi bilan bora-digan jarayonlarni protolitik reaksiyalar deyiladi.

Umumiy kislotali katalizda katalizator kislota substrat bilan faollangan kompleks hosil qiladi:



Faollangan kompleks tarkibiga substrat va katalizatoridan tashqari, reaksiya tenglamasida ko'rsatilmagan boshqa moddalar ham kirishi mumkin.

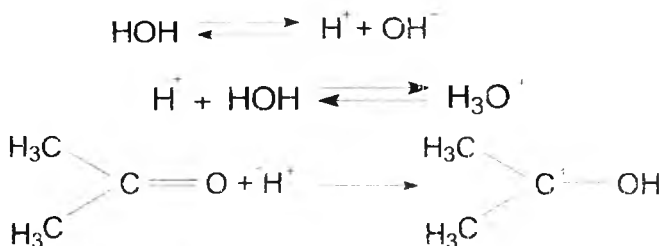
Umumiy asos katalizda faollangan kompleks tarkibiga katalizator rolini bajaruvchi asos kiradi:



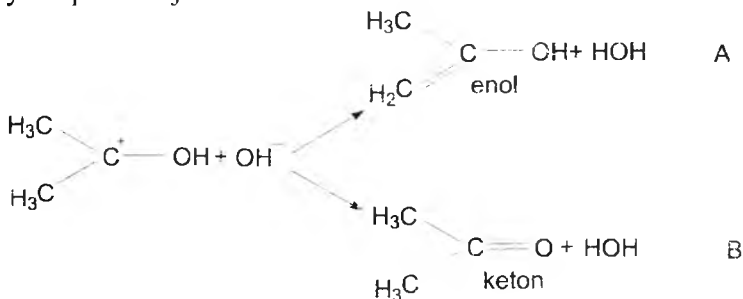
Umumiy kislota katalizdagidek bunda ham reaksiyada boshqa reagentlr ishtirok etishi mumkin. Ular tenglamada ko'rsatilmagan.

Kislota – asos katalizda protonning birikishi yoki ajralishi natijasida substrat molekulasidagi elektron zichlik qayta taqsimlanib, reaksiyaga kirishish qobiliyati yuqori bo'lgan oraliq mahsulot – karbokation, karbanionlar hosil bo'ladi. Misollar ko'ramiz:

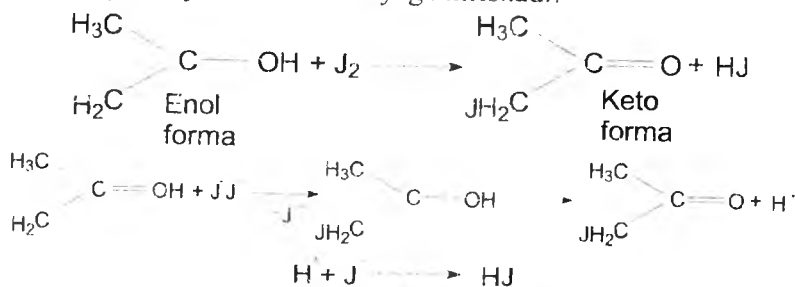
I. Misol. Atsetonning yod bilan reaksiyasi proton ta'sirida tezlashadi. Ushbu jarayonning birinchi bosqichida proton karbonil guruhga birikadi. Protonni kislota yoki suv molekulasini berishi mumkin. Suvga kislota qo'shilsa, u protonlanadi va H_3O^+ kabi ko'rinishda bo'ladi. Suvga kislota qo'shilmaganda ham unda $H-O^+$ ionlari bo'ladi. Chunki suv oz bo'lsa-da, dissotsiatsiyalanadi:



Bu bosqich sekin boradi. Ikkinchi bosqichda molekuladan yana proton ajraladi:



Reaksiya B yo'nalishda bormaydi. Chunki yana dastlabki modda – atseton hosil bo'ladi. Shu boisdan proton karbonil uglerodi bilan bog'langan metilguruhlarning biridan ajraladi. Olingan yenol yod bilan reaksiyaga kirishadi:

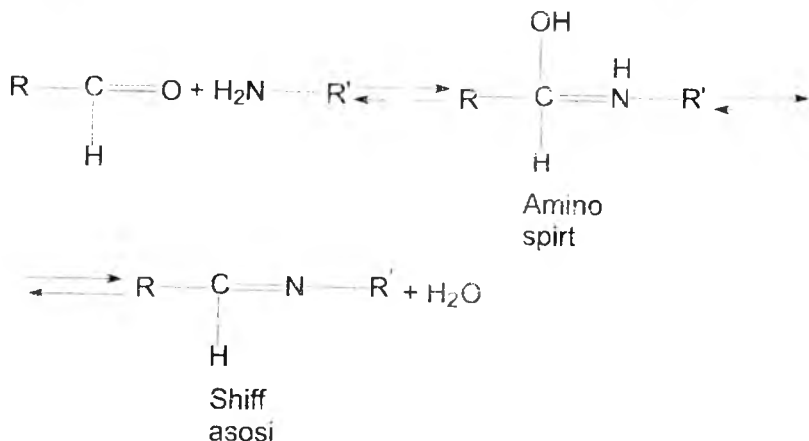


Proton atseton molekulasiga birikib, uni faollashtiradi.

II. Misol. Aminlarning aldegid guruhiga birikishi:



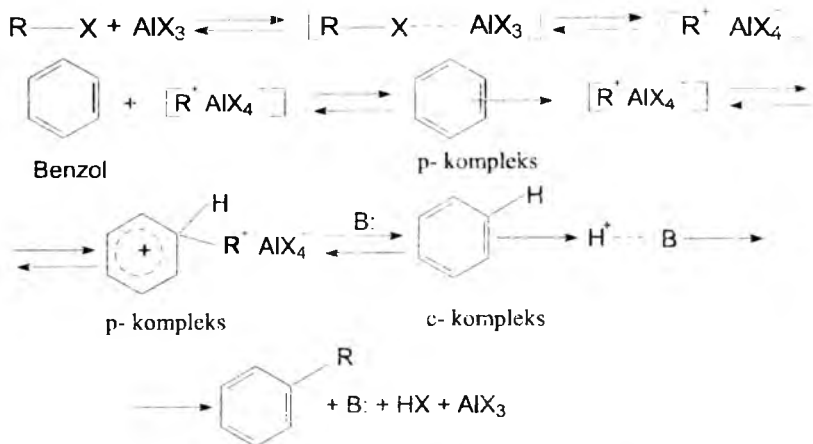
Reaksiya ikki bosqichda boradi. Birinchi bosqichda aminning karbonil gurug'iga birikishidan aminospirt hosil bo'ladi. Keyin suv ajraladi va reaksiya mahsuloti -- Schiff asosi olinadi:



5.2. Koordinatsion –kompleks kataliz.

Oksidlanish-qaytarilish kataliz

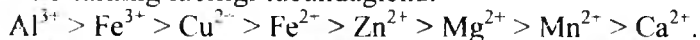
Koordinatsion-kompleks kataliz. Katalizning bu turi organik reaksiyalarning ko'pchiligida uchraydi va juda muhim ahamiyat. Alkenlarni ruteniy, rodiiy, kobalt, platina komplekslari ishtirokida gidrogenlash, dikarbon kislotalarni zaryadi katta metall kationlari yordamida dekarboksillash, rodiiy komplekslari va Sigler – Natta katalizatoridan foydalanib polimerlash jarayonlari, alkenlardagi qo'shbo'g'larni rodiiy, palladiy, kobalt komplekslari ishtirokida izomerlash, alkenlarning $PdCl_2$ ta'sirida oksidlanib aldegidlar, ketonlar va vinil efirlariga aylanishi, atsetilenning simob tuzlari va ruteniy xlorid ishtirokida gidratlanishi («Kucherov reaksiyasi») shular jumlasidandir. Bundan tashqari, Lyuis asoslari va kislotalarining katalitik ta'siri ham donor-akseptor tipdagi komplekslar hosil bo'lishi bilan bog'liqligi aniqlangan. Misol qilib Fridel-Krafts reaksiyasi – aromatik uglevodorodlarni alkil galogenidlar bilan alyuminiy birikmalari ishtirokida alkillashni ko'rib chiqamiz:



Reaksiya tenglamalaridan ko'rinib turibdiki, dastlab donor-akseptor kompleks hosil bo'ladi va u ion juftiga aylanadi. Ion juftining aromatik halqa bilan ta'sirlashishi natijasida ya- va a-komplekslar hosil bo'ladi.

Dekarboksillanish reaksiyalarida metall kationlari karboksil-anion zaryadining molekulaning qolgan qismiga tarqalishini kuchaytiradi va karboksil guruhning ajralishi osonlashadi. Boshqacha aytganda, metall kationi COO^- guruhning manfiy zaryadini kamaytiradi. Bu metall bilan karbon kislota o'rtasida koordinatsion – kompleks hosil bo'lishi tufayli amalga oshadi.

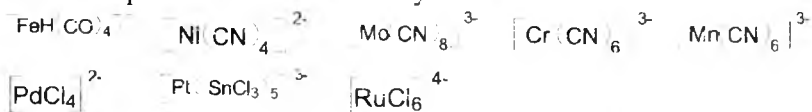
Dekarboksillanish reaksiyalarida metall ionlari – katalizatorlarning faolligi tubandagicha:



Ionning katalitik faolligi ion zaryadi kvadratining uning radiusiga nisbati – bilan belgilanadi. Bu nisbat qancha katta bo'lsa,

faollik shuncha yuqori. Lekin o'tuvchan elementlar uchun bu qonuniyatdan chetlanishlar kuzatiladi. Ko'p hollarda o'tuvchan elementlar ionlari yuqori katalitik faollikka ega bo'ladi. Sababi, o'tuvchan element ionlarida bo'sh d – orbitallar mavjud. Ion bilan kompleks hosil qiluvchi ligandning, dekarboksillanish reaksiyalarida esa COO^- guruhning anion jufti bo'sh d -orbitallarni to'ldiradi.

Koordinatsion-kompleks katalizda o'tuvchan metallarning ushbu kompleks birikmalaridan foydalaniladi:



Tirik organizmda boradigan qator jarayonlarni tezlashtiruvchi fermentlar tarkibida Mn^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} Cu^{2+} kabi kationlar bo'ladi. Reaksiyalarni fermentativ kataliz deyiladi. Mn^{2+} xlorofill, Fe^{2+} gemoglobin, Fe^{3+} katalaza tarkibida bo'lishi isbotlangan.

Oksidlanish-qaytarilish kataliz. Oksidlanish-qaytarilish katalitik jarayonlar katalizator va reaksiyaga kirishayotgan moddalar o'rtasidagi elektron o'tishlarga bog'liq. Katalizator sifatida ko'pincha D.I.Mendeleyev davriy sistemasi IV–VI davrlarining d -qavatchasi elektronlar bilan to'lmagan o'tuvchan elementlaridan foydalaniladi. Pt, Pd, Ni, Co, Mn, Fe, Cu va ularning oksidlari V_2O_5 , MnO_2 , MoO_3 , Cr_2O_3 shular jumlasidandir. Etilenning etilenoksidiga, naftalinning ftal

angidridgacha oksidlanishi, gidrogenlanish, degidrogenlanish, vodorod peroksidning parchalanish, halqa va aromatik sistemalar vujudga kelishi bilan boradigan qator reaksiyalar oksidlanish – qaytarilish kataliz hisoblanadi.

5.3. Erituvchilarning sinflanishi. Eruvchanlik.

Erituvchilarning vazifalari

Solvatlanish. Katalitik organik reaksiyalarning kechishida muhitni, hisobga olish zarur. Erituvchi katalizator vazifasini o'taydigan reaksiyalar ko'p kuzatiladi. Shu boisdan sintez paytida reaksiya tezligini va mahsulot unumini oshirishni nazarda tutgan holda erituvchini to'g'ri tanlash jarayon yo'nalishini maqsadga muvofiq ravishda o'zgartirishga imkon beradi.

Reaksiya muhitining katalitik ta'siri haqidagi fikrni dastlab N.A.Menshutkin bildirgan. U e'firlanish hamda uchlamchi amindan alkil galogenid ta'sirida to'rtlamchi ammoniy tuzlari hosil bo'lish reaksiyalarini o'rgangan:



Trimetilamin bilan etil yodid o'rtasida boradigan reaksiyada erituvchi sifatida nitrobenzol emas, geksandan foydalanilganda jarayon tezligi 400000-marta ortgan.

Erituvchining reaksiyaga kirishuvchi moddalar bilan ta'sirlashishiga **solvatlanish** deyilishi ma'lum.

Solvatlanish ikki xil -- **xususiy (kimyoviy)** va **noxususiy (fizik)** bo'lishi mumkin. Noxususiy solvatlanish barcha eritmalarda mavjud va reaksiyaga kirishayotgan moddalar bilan erituvchi molekulalari hosil qiluvchi maydonning o'zaro ta'sirlashishidan yuzaga keladi.

Noxususiy solvatlanish ikki xil -- **qutbli va qutbsiz** bo'lishi kuzatilgan. Qutbsiz solvatlanish juda yaqin masofalarda ta'sir qiluvchi va barcha molekulalarda mavjud bo'lgan Van-Der-Vaals kuchlari ta'sirida hosil bo'ladi.

Qutbli solvatlanish elektrostatik tabiatga ega. Molekulalar orasida uzoq masofalarda ham ta'sirini ko'rsataoladi. Qutbli solvatlanish dipol momenti katta bo'lgan molekulalar hamda ion tuzilishli birikmalar va ular ishtirokida boradigan reaksiyalarda muhim rol o'ynaydi.

Xususiy solvatlanish reaksiyaga kirishayotgan moddalar va erituvchi o'rtasida donor-akseptor tipdagi komplekslarning vujudga kelishi bilan bog'liq. Vodorod bog'lar va π - komplekslar shular jumlasidandir. Solvatlanish reaksiya tezligini o'zgartirishi sababini shunday tushuntiriladi. Ta'sirlashayotgan zarrachalar ideal muhit – zarrachalar o'rtasida hech qanday ta'sirlashish bo'lmagan holatdan boshqa erituvchi muhitiga o'tkazilganda, energiya ajralib chiqadi. Natijada sistemaning potensial energiyasi kamayadi. Bunda ikkita holat bo'lishi mumkin: 1) Erituvchi reaksiyaga kirishuvchi moddalarni o'tuvchan kompleksga nisbatan kuchli solvatlaydi. 2) O'tuvchan kompleks o'sha zarrachalarga nisbatan kuchliroq solvatlanadi.

Erituvchilar. Deyarli barcha organik reaksiyalar eritmalarda olib boriladi. Erituvchi tubandagi vazifalarni bajaradi:

1) reaksiyalarning borishi uchun qulay gomogen muhit vazifasini o'taydi.

2) reaksiyaga kirishayotgan moddalar qattiq holatda bo'lsa, ularni eritmaga o'tkazish uchun xizmat qiladi.

3) kimyoviy jarayonlarni miqdor jihatdan o'rganish zarur bo'lsa, bu ham eritmada amalga oshirish qulay.

4) eng muhimi uning dielektrik doimiyligi o'zgarmas muhit hosil qilishidir. Ushbu muhit qutbli organik birikmalarning geterolizini osonlashtirib, ionli mexanizmida boruvchi reaksiyalarning kechishiga qulay sharoit yaratadi. Ikki va undan ortiq erituvchilarni aralashtirib yoki erituvchiga tuzlar qo'shish bilan dielektrik doimiyligi kerakli qiymatga ega bo'lgan muhit hosil qilish mumkinligi hisobga olinsa, hamda turli dielektrik doimiylikka ega bo'lgan muhitda reaksiyaning turlicha tezlikda va mexanizmida borishi nazarda tutilsa, erituvchilar haqidagi ta'limotning organik kimyodagi ahamiyati yanada tushunarli bo'ladi.

5) erituvchi reaksiya tezligiga, jarayonning maqsadga muvofiq yo'nalishi selektivligiga hamda fazoviy kechishi, yani stereoselek- tivligiga katta ta'sir ko'rsatadi.

Eruvchanlik. Eritiladigan moddaning tuzilishi erituvchilikiga qancha yaqin bo'lsa, modda shuncha yaxshi eriydi. Masalan, oktanol $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_2\text{OH}$ da uglevorodlar eruvchanligi metanol CH_3OH nikiga nisbatan yuqori.

Molekula tarkibida gidroksil guruhlar ko'p bo'lganda, bunday birikmalar suvda yaxshi eriydi. Darhaqiqat, glyukoza $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{CHO}$ suvda eriydi, uglevodorodlarda erimaydi, $-\text{NH}_2$, $>\text{C}=\text{O}$, $-\text{COOH}$, $-\text{CONH}_2$ kabi funksional guruhlar moddalarning suvda eruvchanligini oshirsa, galogen atomlari ularning uglevodorodlarda erishini kuchaytiradi. CH_2Cl_2 , CCl_4 birikmalar suvda erimaydi, uglevodorodlarda yaxshi eriydi. — OR tipidagi funksional guruhlar tutgan moddalarning suvda hamda uglevodorodlarda erishga moyilligi kuchli etil efir, etilasetatlar shunday erituvchilarga kiradi. Tarkibi uglevodorod hamda suvnikiga yaqin liofil va gidrofil guruhlar tutuvchi birikmalar, masalan, aseton suvda ham uglevodorodlarda ham eriydi.

Erituvchilar klassifikatsiyasi. Erituvchilarni klassifikatsiyalashda ularning **kislota** yoki **asos** xossasi asos qilib olinadi. Chunki istalgan erituvchi tabiatan kislota yoki asos deb qaralishi mumkin. Ba'zilar esa ham asos, ham kislota (amfoter) xossasiga ega. Suv, ammiak, spirtlar shularga kiradi. Erituvchilarni protonli va aproton erituvchilarga bo'lish qabul qilingan.

Protonli erituvchilar o'zida kislorod yoki azot atomlari bilan bog'langan vodorod atomini tutadi. Ushbu vodorod atomi kislota tabiatga ega. Demak, protonli erituvchilar O'zidan H^+ ajratoladigan moddalarni protonli erituvchilar deyadi. Vodorod ionn reagentning anion qismi bilan vodorod bog' hosil qiladi. Protonli erituvchilar faqat anionlarnigina solvatlashi ayon. Shunday qilib, protonli erituvchilar anionni solvatlab, uning asosiligi va nukleofilligini susaytiradi va nukleofil reaksiyalarning borishini qiyinlashtiradi.

Aproton erituvchilar o'zida kislota tabiatli vodorod atomini tutmaydi. Yuqori dielektrik doimiylikka ega. Aproton erituvchilar

ham organik va noorganik birikmalarni erita oladi. Tarkibida umumlashmagan elektron jufti tutuvchi atomlar bo'lganligidan faqat kationni solvatlaydi. Natijada anion o'zining yuqori reaksiyaga kirishishligini faol saqlab qoladi. Shu sababli ko'ra keyingi yillarda asos reagentlar ishtirok etuvchi nukleofil reaksiyalarda aproton erituvchilar, ayniqsa, dimetilformamid va dimetilsulfoksid ko'p ishlatiladi. Protonli erituvchilarda yuqori haroratda qiyin boruvchi nukleofil o'rin olish, ajralish, qaytarilish, qayta guruhlanish reaksiyalari aproton erituvchilarda xona haroratida kechadi, reaksiya mahsuloti unumi ham yuqori bo'ladi.

5.4. Gomogen-katalitik reaksiyalar. Nukleofil kataliz va uning mexanizmi

Suyuq fazali reaksiyalar, asosan gomogen-katalitik reaksiyalar turiga mansub bo'lib, ular gomogen katalizatorlar ishtirokida sodir bo'ladi. Bunda reaksiyaga kirishuvchi reagentlar va katalizator eritmada yoki boshqa fazali (gaz bo'lishi mumkin.

Gomogen katalizatorlarini uchta asosiy turi mavjud:

1) nuklefil; 2) kislota asosli va elektrofily; 3) metallokompleks.

Ushbu katalizatorlarning ta'sir prinsipi faol oraliq kompleks hosil bo'lishi va uni mahsulotga aylantiishiga asoslangan. Reaksiya oxirida esa katalizator ajralib chikay.



Bunday reaksiya natijasida energetik holati kamayadi va jarayon tezlashadi.

Katalizator samaradorligi ko'pincha katalizatorni aylanish soni bilan bog'liq. Nukleofil katalizatorlar uchun aylanish soni 25°S haroratda da 10^{-7} - $10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{mol}^{-1}$; metallokompleks katalizatorlar uchun -1 - $10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, fermentlar uchun esa -10^2 - $10^5\text{ mol}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ga teng.

Ko'pchilik jarayonlarda gomogen kataliz kamchiliklari ham mavjud bo'lib, ular quyidagilardan iborat: reaksiya aralashmasidan katalizatorlar ajratish (yuqori orqali); zararli okova suv hosil bo'lishi; hosil bo'layotgan mahsulotni miqdor birligiga nisbatan katalizatorlarni ortiqcha sarf bo'lishi. Ba'zi bir holatlarda gomogen katalizatorlar metallarni korroziyaga

uchrashiga olib keladi, bundan tashqari esa, narxni qimmat bo'lganligi uchun katalizatorni qaytadan tiklash (regeneratsiyalash) kerak, bu esa ishlab chiqarishni murakkablashtiradi. Shuning uchun, imkon qadar gomogen katalizatorlar o'rniga geterogen katalizatorlar qo'llash bu kamchiliklarni kamaytiradi. Lekin gomogen kataliz organik sintez texnologiyasida muhim o'rinlardan birini egallaydi. Ayniqsa, suyuq fazadagi xlrlash, eterifikasiya, alkillash, oksidlash, karbonil birikmalarni kondensatsiyasi va boshqa jarayonlarda. Gomogen katalizator tanlash bir qator ko'rsatma va talablar asosida amalga oshiriladi, ular orasida eng muhim. Katalizatorni faolligi va tanlovchanligi, korroziya sustligi va atrof muhitga ta'siri.

Nukleofil turkumiga oid katalizatorlardan eng ko'p qo'llaniladiganlari gomogen ionlar hisoblanadi. J^- , Br^- va F^- oksianionlar $AlkO^-$, ArO^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} va HO^- , aminlardan R_3N , R_2NH , RNH_2 , C_6H_5N imidazol va boshqa anionlar $-NO_2^-$, CN^- , ClO^- , HOO^- .

Olinadigan oxirgi natija bo'yicha nukleofil katalitik reaksiyalari ikki turga: birikish va o'rin almashinish reaksiyalariga ajratish mumkin.

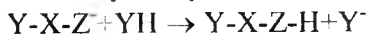
Nukleofil birikish reaksiyalari



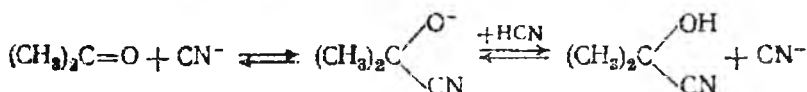
nukleofil katalizator vazifasini anion Y^- bajaradi, u YN ga nisbatan kuchli nukleofil xususiyatiga ega, shuning uchun qo'shboq hisobiga oson birikadi:



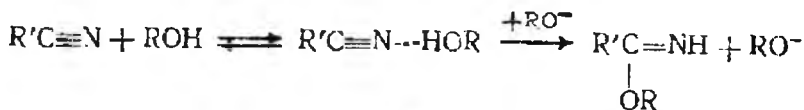
Hosil bo'lgan oraliq anion reaksiyaga kirishadi, so'ngra katalizator protolitik reaksiya bo'yicha YN bilan birikadi:



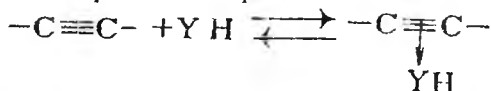
Ushbu sxema bo'yicha reagentning karbonil guruhi bilan masalan, sinil kislotasi bilan



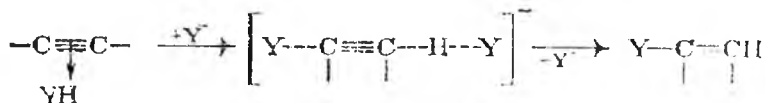
Bunda, dastlab vodorod bog' hisobiga reagentlarni o'zaro birikishi natijasida oraliq kompleks hosil bo'lishi kuzatiladi, bu esa reaksiya markazida elektron zichlikni kamayishiga olib keladi, natijada reaksiya tezlashadi. Masalan, karbonil birikmalarni analoglari nitrillar bilan reaksiya shunday sodir bo'ladi:



Boshqa holatlarda esa reaksiya 2 xil mexanizm bo'yicha borishi mumkin. YN ni qo'shbog'ida elektroakseptor o'rinbosarlari bo'lgan olefinlar ($CH_2=CHZ$, bu yerda $Z = COOR$, NO_3CF_3 , COR , F yoki CN) va asetilenlar bilan birikish reaksiyalaridagi nukleofil kataliz yaxshi samaraga keltiradi. Bunday reaksiyalarda qo'shbog' faollashadi va YN bilan reagent o'zaro birikib π -kompleks hosil qiladi:

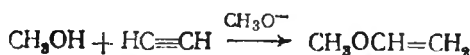
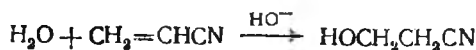


Keyingi bosqichda esa Y nukleofil katalizatorini birikish va YN molekulasidan ajralishi (regenerasiya) sodir bo'ladi:

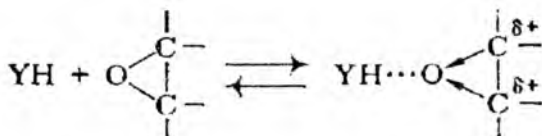


(YN)- reagent, (Y^-) katalizator reaksiya sharoitida $ROH-RO^-$, H_2O , H_2S-HS^- , $ArOH^-$ va x.k. bo'lishi mumkin.

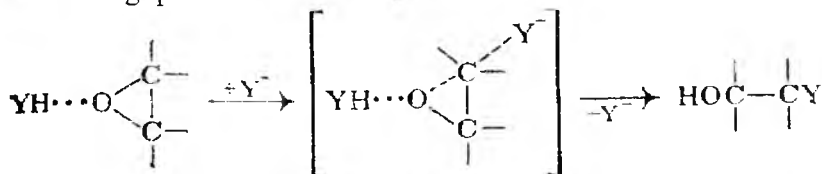
Masalan,



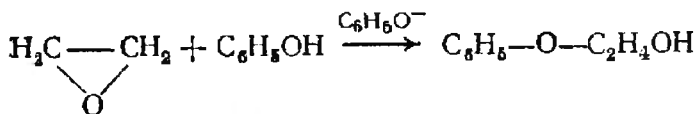
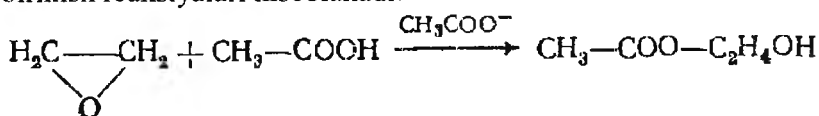
Nukleofil kataliz tuyinmagan asosli birikmalar uchun xosdir, shuningdek YN kichik xalkali geterosiklik birikmalar bilan birikish reaksiyasiga kirishadi. Qo'shbog' hisobiga sodir bo'ladigan birikish reaksiyasidek, reaksiyaga kirishuvchi reagent YN bilan vodorod bog' orqali kompleks birikma hosil qiladi:



Hosil bo'lgan kompleks Y⁻ katalizator bilan o'zaro ta'sirlanadi va YN dagi protonni birtirib oladi:



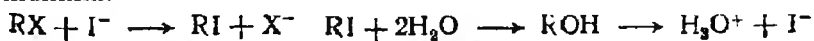
Qo'shboq'li asoslarni katalizida eng yaxshi samara beradigan birikish reaksiyalari α-oksidlarni spirtlar karbon kislotalar, fenollar, merkaptanlar, vodorodsulfid va sinil kislota bilan birikish reaksiyalari hisoblanadi:



Nukleofil katalizdagi $\text{RZ} + \text{Y} \rightarrow \text{RY} + \text{Z}$ almashish oddiy ketma-ket sodir bo'ladigan 2 ta nukleofil o'rin almashinish reaksiyasidan iborat:

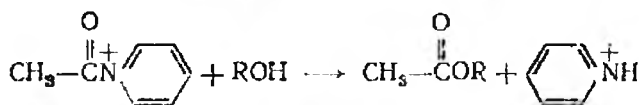
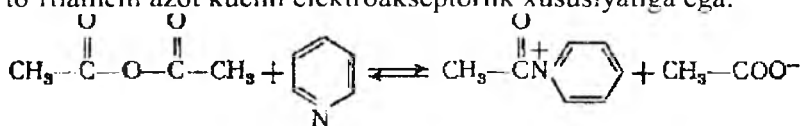


To'yingan uglerod atomida sodir bo'ladigan almashinish reaksiyalarida yod va brom anionlari faol nukleofil va oson almashuvchi guruh xususiyatiga ega. Misol tariqasida xlor-yoki bromli hosilalarni yod anioni bilan kataliz jarayonini olish mumkin:

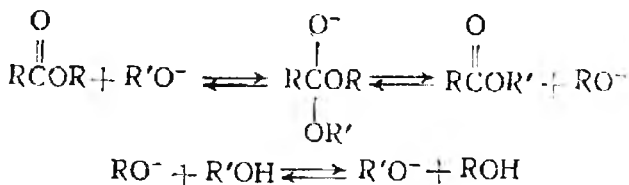


Karbon kislotalar hosilalaridagi karboksil guruhi bilan almashish hisobiga sodir bo'ladigan nukleofil kataliz keng tarqalgan. Angidrid va xlorangidridlarga aylanish reaksiyalarida

uchlamchi aminlar faol nukleofil katalizator hisoblanadi. Ushbu reaksiyalar mexanizmi oraliq kation asilpiridin (yoki asilammoniy $RCONR_3$) hosil bo'lishi bilan sodir bo'ladi. Asilpiridin kationi— eng effektiv asillovchi agent hisoblanadi, chunki undagi to'rtlamchi azot kuchli elektroakseptorlik xususiyatiga ega:



Murakkab efirlarni alkogoliz reaksiylarid nukleofil katalizming hoshqa turi sodir bo'lishi mumkin va bu jarayonda katalizator sifatida reagentning qo'shbog'li asosi qo'llaniladi. Birikish reaksiylaridagidek qush bogli asosning reagentga nisbatan yuqori nukleofillik xususiyatiga ega ekanligi sababli jarayon tez sodir bo'ladi (katalizator ishtirokida erimaydigan reaksiyalarga nisbatan):

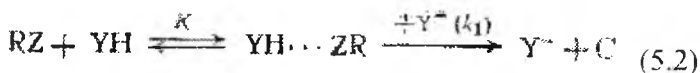


Nukleofil reagentlar ta'sirida boradigan reaksiyalarga—gidroksillash, aminlash (NH_4OH ta'siri) jarayonlari mansubdir.

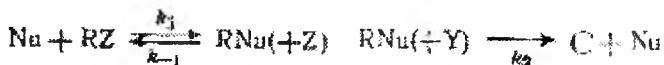
5.5. Nukleofil kataliz reaksiylari kinetikasi

Oldingi bo'limda ko'rilgan reaksiyalarni ikkita umumiy ko'rinishda tasavvur qilish mumkin. Ulardan birida reagentlarni

o'zaro kompleks hosil qiladi (vodorod bog hisobiga) u Y^- nukleofil katalizatori bilan reaksiyaga kirishadi va C mahsulot hosil bo'ladi (5.2):



Nukleofil katalizning ikkinchi turida esa nukleofil $[Nu]$ katalizatori bilan reagentlarning birortasi reaksiyaga kirishishi natijasida oraliq kompleks $[RNu]$ hosil bo'ladi. Kompleksni keyingi reaksiyalari natijasida Katalizatorni qayta tiklanishi va mahsulotni hosil bo'lishi sodir bo'ladi:



Agarda birinchi bosqich birikish (Z bo'lmaganda), ikkinchi bosqichi monomolekulyar reaksiyasidan iborat (Y bo'lmaganda) bo'lsa reaksiya sxemasi soddalashadi. Bundan tashqari, birinchi bosqich qaytmas bo'lishi mumkin. 5.2.- sxema nukleofil kataligagina tegishli emas. Shu sababli pastda keltiriladiganga tegishli emas. Shu sababli pastda keltiriladigan kinetik analiz va kinetik tadqiqotlar uslublari barcha gomogen katalitik reaksiyalar uchun umumiy tavsifga ega.

5.2- sxemani kinetika nuqtai nazaridan taxlil qilish uchun umumiy holdagi reaksiya tezligi tenglamasini keltirib chiqaramiz. Bunda birinchi bosqich-qaytar o'rin olish reaksiyasi, ikkinchi bosqich esa biomolekulyar. Katalizator konsentratsiyasi reagentlar konsentratsiyasiga nisbatan kam va reagentlar bir-biri bilan hech qanday komplekslar hosil qilmaydi deb qabul qilamiz. Oraliq katalitik komplekscha stasionar konsentratsiya usulini qo'llaymiz, unda:

$$d[RNu]/dt = k_1 [Nu] C_{RZ} - k_{-1} [RNu] C_Z - k_2 [RNu] C_Y = 0$$

bu yerdan:

$$[RNu] = \frac{k_1 [Nu] C_{RZ}}{k_{-1} C_Z + k_2 C_Y} \quad \frac{[RNu]}{[Nu]} = \frac{k_1 C_{RZ}}{k_{-1} C_Z + k_2 C_Y} \quad (5.3)$$

unda reaksiya tezligi teng

$$r = k_2 [\text{RNU}] C_Y = \frac{k_1 k_2 [\text{Nu}] C_{\text{RZ}} C_Y}{k_{-1} C_Z + k_2 C_Y}$$

Oxirgi tenglama nokatalitik reaksiyalar uchun.

$$\frac{d[X]}{dt} = k_1 [A] - k_{-1} [X] [Z] - k_2 [X] [Y]$$

va

$k_1 [A] - k_{-1} [X] [Z] - k_2 [X] [Y] = 0$ asosida chiqarilgan.

$$[X] = \frac{k_1 [A]}{k_{-1} [Z] + k_2 [Y]} \quad r = k_2 [X] [Y] = \frac{k_1 k_2 [A] [Y]}{k_{-1} [Z] + k_2 [Y]} \quad (5.4)$$

Lekin bu tenglamada Katalizatorni 2 xil ko'rinishda (Nu va RNu) bo'lishi hisobga olinadi va u asosidagi balans

$$C_K = C_{\text{Nu}} = [\text{Nu}] + [\text{RNU}] = [\text{Nu}] + \frac{k_1 [\text{Nu}] C_{\text{RZ}}}{k_{-1} C_Z + k_2 C_Y}$$

$$[\text{Nu}] = \frac{C_K}{1 + k_1 C_{\text{RZ}} / (k_{-1} C_Z + k_2 C_Y)}$$

reaksiya tezligining oxirgi tenglamasini beradi

$$r = \frac{k_1 k_2 C_K C_{\text{RZ}} C_Y}{k_{-1} C_Z + k_2 C_Y + k_1 C_{\text{RZ}}} \quad (5.5)$$

Ma'lumki juda kichik miqdorlarda boruvchi bitta yoki ikkita elementar reaksiyalarni bosqichlari tezligini hisobga olmasa ham bo'lishligi qabul qilingan. Shu sababli (5.4) tenglama maxrajidagi bitta yoki ikkita qo'shiluvchini e'tiborga olmasa ham bo'ladi, natijada (5.4) tenglama ancha sodda ko'rinishga keladi. Umuman bu tenglamani maxrajidagi xollarni o'zgarishini yetti xil turi mavjud:

1. Agar $k_2 C_4 \gg k_1 C_2$ va $k_2 C_4 \gg k_1 C_{\text{RZ}}$ bo'lsa, bu holda maxrajda faqat $k_2 C_4$ qiymat qoladi va u tenglama suratidagi xad bilan qisqaradi, natijada reaksiya tezligi

$$r = k_1 C_K C_{\text{RZ}} \quad (5.6)$$

Demak bunday sharoitda Katalizatorni hammasi erkin xolatda bo'lib reaksiya tezligi birinchi bosqich orqali belgilanadi va reaksiya Z va Y bo'yicha MOL tartibli bo'ladi.

2. Agar $k_2C_4 \gg k_1C_{RZ}$ va $k_1C_{RZ} \gg k_2C_4$ bo'lsa

$$r = k_2C_KC_Y \quad (5.7)$$

bo'ladi

Reaksiya tezligi bunday sharoitda ikkinchi bosqich orqali belgilanib reagentlar bo'yicha reaksiya birinchi tartibli bo'ladi va hosil bo'layotgan mahsulotlar miqdorini oshishi tufayli ozgina sekinlashishi mumkin.

3. Agar tenglama maxrajdagi k_1C_Z ning qiymati boshqa xadlarnikidan anchagina kichik bo'lsa unda

$$r = \frac{k_1k_2}{k_{-1}} \cdot \frac{C_KC_{RZ}C_Y}{C_Z} = K_1k_2 \frac{C_KC_{RZ}C_Y}{C_Z}$$

ifodaga ega bo'linadi. Bunday sharoitda reaksiyaning birinchi bosqichi qaytmasdir. Katalizatorning $[RN_4]$ va $[Nu]$ qiymatlarini birinchi va ikkinchi bosqichlar tezligini tengliklaridan aniqlash mumkin bo'ladi:

$$k_1C_{RZ}[Nu] = k_2C_Y[RNu]$$

$$\frac{[Nu]}{[RNu]} = \frac{k_2C_Y}{k_1C_{RZ}}$$

4. (5.4) tenglama maxrajidagi k_1C_Z ning qiymati kichik va keyingi xadlarni $k_1C_Z \approx k_1C_Y$ deb hisobga olinsa

$$r = \frac{k_1k_2C_KC_{RZ}C_Y}{k_{-1}C_Z + k_2C_Y} \quad (5.8)$$

teng bo'ladi. Bu tenglama katalizatorni dastlabki xolatida — $[Nu]$ RZ reagent bilan sekin reaksiyaga kirishishni va oraliq Rnu moddani Z va Y bilan tez ta'sirlanib mahsulot yoki dastlabki moddalarni hosil qilishini ifodalaydi.

5. (5.4.) tenglama maxrajidan k_2C_4 ning qiymatini kichik va qolgan hadlarni o'lchash mumkin deb qabul qilinsa

$$r = \frac{k_1k_2C_KC_{RZ}C_Y}{k_1C_{RZ} + k_{-1}C_Z} \quad (5.9)$$

Bu xolat ikkinchi bosqichda oraliq RN_4 modda va Y ni o'zaro ta'sirlanishi hisobidan reaksiya tezlanishini belgilaydi. (5.3) tenglamaga muvofiq bunday sharoitlarda reaksiyaning birinchi bosqichida $[Nu]$ va $[RNu]$ konsentratsiyalarini bir biriga yaqin qiymatlari bilan muvozanat qaror topadi:

$$\frac{[RNu]}{[Nu]} = \frac{k_1 C_{RZ}}{k_{-1} C_Z} = K_1 \frac{C_{RZ}}{C_Z}$$

6. Reaksiya tezligini ifoda etuvchi (5.4) tenglamaning barcha xadlarini o'lchash mumkin deb hisoblansa jarayonning birinchi bosqichida muvozanat qaror topmaydi va $[Nu]$ hamda $[RNu]$ larni konsentratsiya qiymatlari (5.4) tenglama orqali ifodalanadi.

Gomogen katalitik reaksiyalar kinetikasi odatda davriy sharoitlarda o'rganiladi. Bunda reaksiya aralashmasining hajmi har vaqt deyarli o'zgarmasdan qoladi. Kinetik tenglamalarni ancha soddalashtirish uchun olib boriladigan tajribalarning bir qismini katalizator va reaksiyaga kirishuvchi reagentlarning konsentratsiyalarini bir xil qiymatda ammo reagentni birortasini ko'p miqdor olgan holda o'rganiladi. Demak, $[YH]_0 \gg [RZ]_0$ xolatda $C \approx [YH]$ deb e'tiborga olish mumkin bo'ladi. Bunday sharoitda (3.2) tenglama soddalashib

$$r = \frac{K k_1 C_{YH,0} C_K}{1 + K C_{YH,0}} C_{RZ} = k' C_{RZ} \quad (5.10)$$

ko'rinishga ega bo'ladi. Agar Y ni ancha ko'p miqdorlarda olinsa (5.4)- (5.10) tenglamalar quyidagilardan birortasi kabi ko'rinishga keladi:

$$r = k' \quad r = k' C_{RZ} \quad r = \frac{k' C_{RZ}}{k' + C_{RZ}} \quad \text{yoki} \quad r = \frac{k' C_{RZ}}{k' - C_{RZ}}$$

Bu yerda, k^1 , $C_k, C_{y,0}$ larni, k^{11} esa $C_{y,0}$ va $C_{RZ,0}$ larni funksiyasidir.

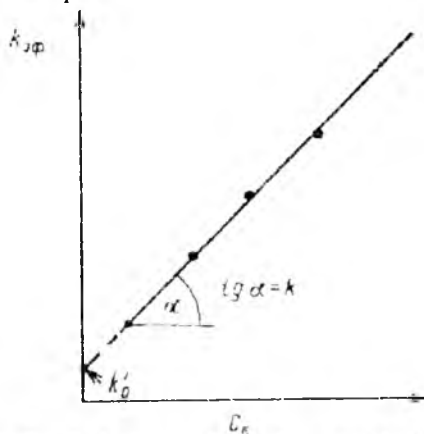
Bu tenglamalar oson integrallanadi va bog'lanishlarni grafik tarzda ham ifodalash mumkin. k^1 va k^4 larni $S_{Y,0}$ yoki $S_{RZ,0}$ lar bilan bog'liqligini aniqlash uchun turli qiymatlarda teng sharoitlarda qo'shimcha ravishda tajribalar o'tkaziladi. Kinetik tenglamalardagi konstantalarni aniqlashning differensial usuli

ham mavjud. Jumladan, $V=k'C/(k^n+C)$ tenglamani quyidagi uch xil to'g'ri chiziqli bog'lanish xolatlariga o'tkazish mumkin:

$$\frac{C}{r} = \frac{k''}{k'} + \frac{C}{k'} \quad r = k' - \frac{k''r}{C} \quad \frac{1}{r} = \frac{1}{k'} + \frac{k''}{k'} \cdot \frac{1}{C}$$

Bulardan oxirgi bog'lanishdan amalda keng foydalaniladi.

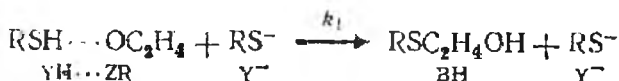
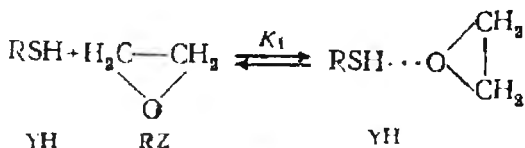
k' har vaqt katalizator konsentratsiyasiga to'g'ri chiziqli bog'langan bo'lib ($k'=kC_k$) $k_{\text{eff}}-C_1$ koordinatalarida k_0 aniqlash va k ni hisoblab chiqarish mumkin (5.1-rasm).



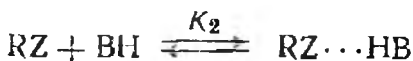
5.1.-rasm. Reaksiya tezlik konstantasini katalizator konsentratsiyasiga bog'liqligi.

Nukleofil katalitik reaksiyalarning kinetik tenglamalarini murakkablashishiga hosil bulayotgan mahsulotlarni reaksiya tezligiga ta'siri va katalizator tabiatini vaqt birligi ichida o'zgarib turish ham sababchi bo'ladi.

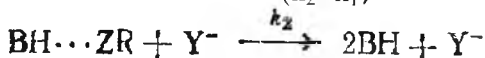
Meraptanlarni nukleofil tarzda moddalarni biriktirib olish reaksiyalarida hosil bo'luvchi mahsulotlar jarayon tezligini oshirish (avtokataliz) kuzatilgan, masalan,



Reaksiya natijasida hosil bo'luvchi spirt-VN dastlabki etilenoksidni (RZ) merkaptan (YH) ga nisbatan kuchli faollashtiradi ($k_2 > k_1$):



Natijada yonma-yon (parallel) ravishda tez boruvchi reaksiya tufayli Y^- mahsulotlar xosti bo'ladi ($k_2 > k_1$)



Bunday avtokatalitik reaksiyaning asosiy kinetik tezlik tenglamasi teng:

$$v = K_1 k_1 C_{\text{YH}} C_{\text{Y}^-} C_{\text{RZ}} + K_2 k_2 C_{\text{BH}} C_{\text{Y}^-} C_{\text{RZ}} \quad (5.11)$$

YN ko'p miqdorda olinsa va S_{Y} qiymati o'zgarmasa bu tenglama quyidagicha o'zgaradi:

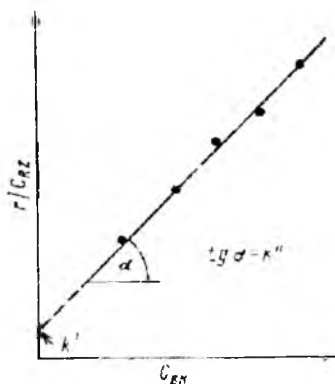
$$v = (k' + k'' C_{\text{BH}}) C_{\text{RZ}}$$

bu erga

$$k' = K_1 k_1 C_{\text{Y}^-} C_{\text{YH},0} \text{ Ba } k'' = K_2 k_2 C_{\text{Y}^-}.$$

Bu tenglamaning parametrlarini aniqlash uchun differensial usuldan foydalanish mumkin (5.2- rasim). Buning uchun v/C_{RZ} bog'lanishlar garafigi chiziladi va undan k hamda k' lar qiymati topiladi.

Nukleofil katalitik reaksiyalarni borish vaqtida katalizatorlarning boshqa ko'rinishlarga aylanishi reaksiya tezligini bitta tenglama bilan ifodalashga imkoniyat yaratmaydi. Bunday sharoitlarda Katalizatorni turli formalari konsentratsiyalarini reagentlar konsentratsiyasiga bog'liqligidan qo'shimcha differensial tenglamalar keltirib chiqariladi.



5.2-rasm. Avtokatalitik nukleofil reaksiyalarni tezlik konstantasini aniqlash usuli.

5.6. Nukleofil kataliz selektivligi

Oldingi bo'limlarda nukleofil katalizni borish haqida keltirilgan nazariy ma'lumotlardan (5.1 va 5.2 lar) bu jarayonni amalga oshirish samaradorligi nukleofilni substrakt reaksiya mahsulotini hosil qiluvchi asosiy reagent) yoki YN ni substrakt kompleksi bilan uzaro ta'sirlanishiga bog'liqligi ko'rib o'tildi. Bu bosqichning tezlik Katalizatorni nukleofiligiga bog'liqdir. Reagentlarni nukleofillik xossasi esa uning asoslilik va qutblanishi bilan ifodalanadi. Nu nukleofilini uning asosligi va qutblanishi bilan miqdoriy bog'lanish edvars tenglamasi bilan aniqlanadi:

$$\lg(k_{Nu}/k_{H_2O}) = \alpha P + \beta H \quad (5.12)$$

bunda, $[k_{Nu}/k_{H_2O}]$ — Nu ni suvga nisbatan nukleofiligi (uning qiymati tegishli tezlik konstantalari nisbatiga teng); $R = \lg(R_{Nu}/R_{H_2O})$ — nisbiy qutblanishni xarakterlovchi parametr R refraksiya, $\lg R_{H_2O} = 0,5647$; $H = \lg(K_V^{Nu}/K_V^{H_2O})$ nukleofilning suvga nisbatan asosligini

$$(K_V^{Nu} = \frac{[NuH^+][HO^-]}{[Nu]}; \lg K_V^{H_2O} = 15,74)$$

xarakterlovchi parametr α va β borayotgan reaksiyani nukleofilning qutblanish (R) va asoslilik (H) qiymatlariga

nisbatan sezgiruvchanligini xarakterlovchi parametrlar. Suv, spirtlar, kislotalar va boshqa erituvchi ishtirokida boruvchi nukleofil almashinish reaksiyalarda boruvchi nukleofil almashinish reaksiyalarda nukleofil kutblanishi xossasini o'zgarishi ta'sir ko'rsatadi. Suvli eritmalarda bunday reaksiyalarda $\alpha=3,60$ va $\beta=0.0624$ ga teng. Nisbiy nukleofillik qiymatlari $YEN=\lg(k_{Nu}/k_{H_2O})$ 5.1 jadvalda keltirilgan.

5.1-jadval

Nukleofil almashinish reaksiyalaridagi YEN ning qiymatlari

Nukleofil [Nu]	H	R	E _N	[Nu]	H	R	YEN
F ⁻	4,90	- 0,149	- 0,23	HO ⁻	17,48	0,142	1,60
H ₂ O	0	0	0	NH ₃	11,22	0,184	1,84
CH ₃ COO ⁻	6,46	-	0,95	SN ⁻	10,88	0,383	2,01
Cl ⁻	-3,00	0,389	1,21	J ⁻	-9,00	0,719	2,02
C ₆ H ₅ O ⁻	11,74	-	1,46	C ₂ O ₃ ²⁻	3,60	-	2,52
Br ⁻	-6,00	0,539	1,57	C ₂ H ₅ O ⁻	18,3	-	3,28

Agarda nukleofillikni moddalarning asoslik ko'rsatkichi belgilasa Edvardsning tenglamasidagi birinchi xadni hisobga olmasa ham bo'ladi (ya'ni $\alpha R \leq \beta H$ bo'lsa) va bu holatda Brensted tenglamasi hosil bo'ladi:

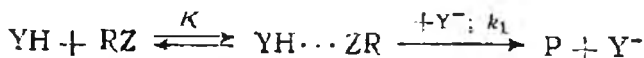
$$\lg(k_{Nu}/k_{H_2O}) = \beta H = \beta \lg(K_B^{Nu}/K_B^{H_2O}) \quad (5.13)$$

Bunga ko'ra,

$$k_{Nu} = G(K_B^{Nu})^\beta \text{ yoki } \lg k_{Nu} = \beta \lg(K_B^{Nu}) + \lg G \quad (5.14)$$

Odatda fenolyantlar ArO merkaptidlar (RiS⁻) aminlar-RiNH₂ va boshqa shu kabi moddalar ishtirokida boradigan nukleofil katalitik jarayonlarda qublanishni o'zgarimas (R= sonst) deb hisoblanadi. Shuning uchun (5.13) tenglamadagi $\lg k_{Nu} - \lg K_B^{Nu}$ orasida chiziqli bog'lanish namoyon bo'ladi. Bunda $0 < \beta < 1$ holda o'zgaradi (nukleofil almashinishlarda).

Nukleofil birikish reaksiyalarda nukleofil (Y⁻) va uning YH kislotasi bilan quyidagicha boradi:



YH ning kislotaligi oʻsishi bilan muvozanat konstantasi ortadi va reagentni $[YH \cdots ZR]$ kompleksidagi faolligi kuchayadi, natijada reaksiya tezlashadi, yaʼni k_1 ortadi. YH ni kislotaligi oshgan sari Y^- ning asosligi pasayadi.

Nukleofil katalitik jarayonlarda katalitizator va oʻzaro taʼsirlanayotgan reagentlar solvatlanishni orqali sodir boʻlishi aniqlangan. Bu holat nukleofil kataliz samaradorligi bevosita taʼsir oʻtkazish mumkin.

Nukleofil katalizator faolligiga erituvchilarni taʼsiri barcha reaksiyalar uchun taalluqlidir. Bu xolat $[M^+ Y^-]$ koʻrinishda ifoda qilinadi. Eng yuqori tezlik bilan boradigan reaksiyalar aproton erituvchilar (dimetilformamid, dimetilsulfoksid, asetonitril, tetrametilen-sulfon) da sodir boʻladi. Bunda tuz dissosialanadi, erkin anion Y^- amalda erituvchi bilan oʻzaro birikmaydi. Protonli xususiyatga ega erituvchilar (suv, metanol, etanol) da erkin Y^- ning nukleofillik faolligi 2–5-marotaba pasayadi. Bunga vodorod bogʻlanishli $[Y^- \cdots (HOR)_n]$ solvatlarni hosil boʻlishi asosiy sababchisidir. Oʻrtacha qutblanish ($15 < E < 40$, yuqori spirtlar, aseton) xususiyatiga ega boʻlgan erituvchilarda $M^+ + Y^- \leftrightarrow M^+ \cdots Y^-$ dissosialanishni muvozanati ionlar juftligi hosil boʻlish tomoniga siljiydi. Anionni (Y^-) kation bilan assosiasiyalanish anionni nukleofillik faolligini kamaytiradi. Kationning oʻlchamlarini koʻpayishi anionning nukleofillicini ortishiga har vaqt ijobiy taʼsir etadi. Bu xolatni katalizator tanlash davrida hisobga olish kerak.

Nukleofil katalizator tanlovchanligi (sektivligi) proton xususiyatiga ega boʻlgan erituvchilar ishtirokida boradigan reaksiyalarda salvo izlanish hodisasi sodir boʻlishi bilan ifodalanadi, yaʼni



Natijada, kataliz vaqtida anionlar (A^-) erituvchilar bilan qoʻshimcha bogʻlanishlari hisobidan yonlanma mahsulotlar hosil boʻladi. Nukleofil katalizatorlari tanlovchanligi toʻliq ifoda etuvchi umumiy qonuniyat reaksiya uchun uziga xos xususiyatlar yigʻindisidan iborat.

5.7. Kislota-asos va elektrofil kataliz mexanizmi

Kislota kataliz. Organik moddalarning sintezida protonlik xususiyatiga ega bo'lgan H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 , ArSO_2OH , HCOOH va boshqa kislotalar ishtirokidagi kataliz jarayonlari keng tarqalgan bo'lib, gidratasiya va degidratasiya, eterifikasiya, alkilash, karbonil birikmalar kondensatsiyasida eng ko'p qo'llaniladi. Ma'lumki, protonli kislotalar asoslar bilan kislota-asos (protolitik) muvozanati kirishadi va bunda kislotaaning kuchi va muhitning xossasiga bog'liq holda zaryad bermaydigan oraliq kompleks birikmalar (vodorod bog' hisobiga), zaryad beradigan komplekslar (ion juftlari) va erkin ionlar hosil bo'lishi mumkin:



Erkin yoki labil elektron juftli organik asos reagentlar proton biriktirish xususiyatiga ega. Ularga misol qilib kislorod va azotli birikmalarni (ROH , RCOOH , R_2CO , R_3N), shuningdek, π -elektronli to'yinmagan ($\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$) yoki aromatik bogli birikmalarni olish mumkin. O'z navbatida, protonli kataliz nafaqat protonli kislota-katalizatorning dissosiasiyalanmagan shakli hisobiga sodir bo'lmasdan kislota xossali erituvchi (RCOOH , ROH , H_2O), shuningdek aralashma tarkibidagi protonli molekulalar, protonni erituvchiga uzatish hisobiga ($\text{C} + \text{HA} \rightleftharpoons \text{CH}^+ + \text{A}^-$) hosil bo'ladigan ioniy ionlar, masalan N_3O^+ va RO^+H_2 hisobiga sodir bo'lishi mumkin.

Organik reagentning protonlanishi musbat zaryad hosil bo'lishi va kuchli bog'lar kuchli qutblanish sodir bo'lishiga olib keladi, natijada atomlarning birortasida elektron tanqisligi paydo bo'ladi, bu esa keyingi kimyoviy o'zgarishlarni osonlashtiradi. Bu jarayon ikki mexanizm asosida sodir bo'lishi mumkin: A-1 va A-2.

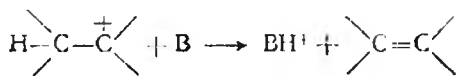
Birinchi mexanizm bo'yicha protonirlangan molekuladagi σ -bog hisobiga monomolekulyar parchalanish bosqichi sodir bo'ladi:



Bunda parchalanish reaksiyani boshlaydi. Elektrdonorlik xossaga ega o'rinbosarlari reaksiyaga ijobiy ta'sir ko'rsatadi, karbkation tezda nukleofil – reagenti bilan reaksiyaga kirishadi (H_2O , ROH , $RCOOH$ va x.k.)



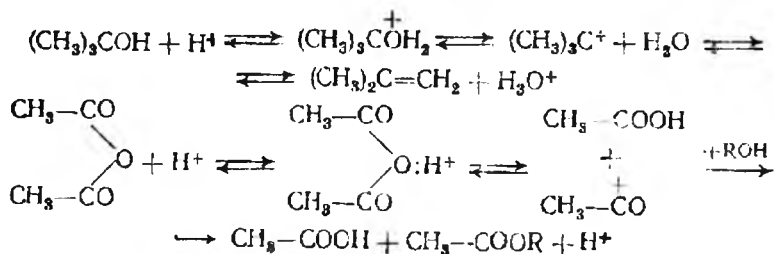
yoki asos bilan reaksiyaga kirishadi, natijada to'yinmagan birikma hosil bo'ladi:



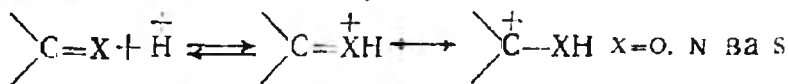
Birinchi bosqichda hosil bo'lgan karbkation ba'zida barqaror holgacha izomerlanadi:



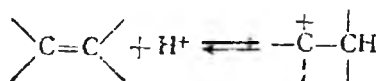
A-1 mexanizmi bo'yicha sodir bo'ladigan reaksiyalarga spirtlar, oddiy va murakkab efirlar, azotli birikmalarni stabillangan oraliq kationlar hosil qilishni misol qilish mumkin:

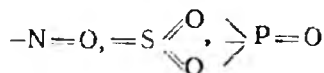


A-2 mexanizmi bo'yicha sodir bo'ladigan reaksiya turlari ancha keng. Bu mexanizm σ -bog'li almashuvchi ($R \rightarrow XH^+$) tomonidan protonlanishi tufayli reagentni faollanishdan tashqari kiska bog'lanish orqali geteroatom bilan uglerodni protonni biriktirib olishini tashkil etadi, ya'ni



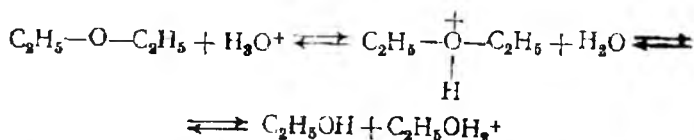
Shu bilan birga bu mexanizmga ikkilamchi uglerod-uglerod bog'larini hosil bo'lish ham kiradi.





Bu bog'lanish va boshqa bog'lar hisobidan ham sodir bo'ladi. Dastlabki moddalarni protonlashishi har vaqt biomolekulyar reaksiya asosida boradi. Ikkinchi reagent tabiati va Katalizatorni regenerasiyalanishi dastlabki birikmalarni xili va reaksiya sharoitiga bog'liq.

Gidroksil, efir, tioefir va amin guruhlar kislotali mexanizm bo'yicha almashinish reaksiyasiga uchraydi. Bunda to'yingan uglerod atomlari protonlangan nukleofil tomonidan kuchli ta'sirlanadi:



Ko'pchilik reaksiyalar uchun oksoniy ionii (H_3O^+) va OH^- ionlari katalizatoridir. Demak, kuchsiz kislota va asoslarning katalitik aktivligi $R_n = -\lg[H_3O^+]$ qiymatiga proporsionaldir. Kuchli kislota va asoslarda esa ularning katalitik aktivligi kislotalik funksiyasi H_0 (yoki asoslik funksiyasi) ga bog'liq. H_0 -ni ba'zan Hammet funksiyasi deb ham aytiladi va u teng

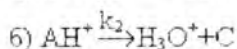
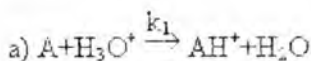
$$H_0 = -\lg h_0 \quad (5.15)$$

h_0 - muhit xossasiga bog'liq kattalik bo'lib, uning qiymati kanchalik kichik bo'lsa, ma'lum asos kuchliroq protonlashgan bo'ladi. Shunday qilib h_0 qiymati muhitning proton berish qobiliyatini xarakterlaydi va shunga ko'ra uni muhitning kislotaligi deyiladi:

$$h_0 = \frac{a_{H_3O^+}}{a_{H_2O}} \cdot \frac{\gamma_A}{\gamma_{AH^+}} \quad (5.16)$$

bu yerda, γ_A , γ_{AH} - ionlashmagan va ionlashgan asosning aktivlik koeffitsiyenti, a -aktivlik. Suyultirilgan eritmalarda $a_{H_2O} \approx 1$, $\gamma_A = \gamma_{AH} \approx 1$ va demak, $a_{H_3O^+} \approx [H_3O^+]$ bo'ladi.

Kislota-asos kataliz quyidagi mexanizm bilan boradi:



va doimo $k_1 \gg k_2$ bo'ladi. Bunda, A-substrakt, C-mahsulot. Demak,

$$v = k_2[AH^+] \quad (5.17)$$

k_2 -chin tezlik konstantasi. Agar dissosialanish darajasi (α) orqali yozilsa

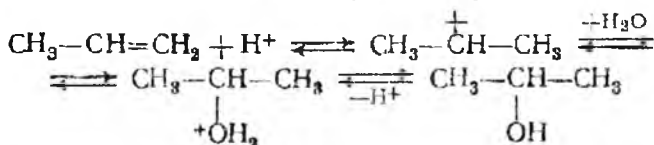
$$\alpha = \frac{[AH^+]}{[A]} \quad (5.18)$$

bo'lganidan $v = k_2\alpha[AH^+] = k_{eff}[A]$ teng

Bu yerda, k_{eff} - **effektiv tezlik konstantasi** bo'lib amalda tajribalar utkazish orqali topiladi.

Reasiya tezligi (V) ga teagentlarning miqdori (konsentratsiya) dan tashqari tajribalar utkazish sharoitida mavjud har xil omillar (faktor) ta'sir qiladi. Bu omillarga reaksiya muhiti (pH), ingibitorlar (reaksiyani sekinlatuvchilar), aktivatorlar (reaksiyani borishini tezlatuvchilar) va boshqalar kiradi. Mana shunday omillar ta'sir qilmaydigan sharoitda olib borilgan va demak, faol (aktiv) masalalar ta'siri qonuniga muvofiq aniqlangan omillar mavjudligida tajribalar o'tkazib topilgan tezlik kuzatilgan (yoki effektiv) tezlik deb ataladi. Ko'pchilik reaksiyalarning tajribalarda kuzatilgan tezligi olinadi.

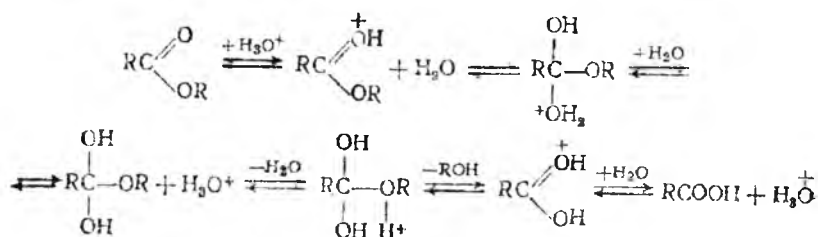
Qisqa boglar orqali protonlangan birikmalar nukleofilni biriktirib olishni davom ettirish va protonni ajratish mumkin.



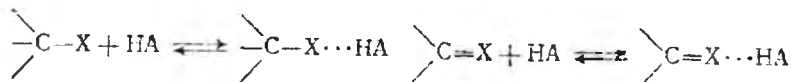
Shuningdek bu xildagi birikmalar aromatik yoki ikkilamchi boglar yordamida ham biriktirish va protonni ajratish aniqlangan:



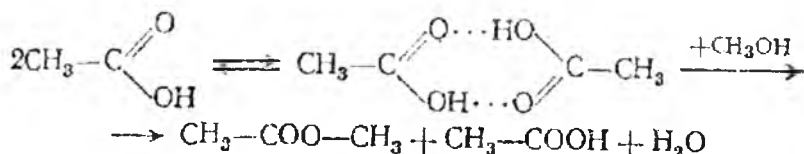
Karbon kislotasining hosilalari (RCOZ) reaksiyalarida protonlangan karboksil guruhiga nukleofilni birikishi keyinchalik Z va o'rin olish mahsulotini hosil bo'lishiga sababchi bo'ladi, ya'ni



Kuchsiz asosli xossaga ega reagentlar, kuchsiz kislotali katalizatorlarda va qutblanmagan erituvchilarda kislotali kataliz jarayoni kislotadan reagentga protonni to'liq bermaslik xolatida kechadi. Shu sababli ushbu kislota-asos katalizi vaqtida kislotali reagent bilan vodorod bog'lanishi hisobidan hosil bo'luvchi kompleksi vujudga kelish davrida jarayon tuxtab qoladi:



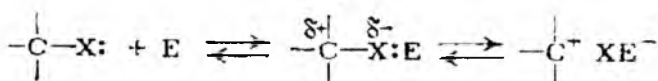
Ushbu komplekslarda C-X bog'larni qutblanishi reagentlarni mahsulotlarga aylanishini ta'minlaydi, ammo proton berish samaradorligi bir muncha pastdir. Masalan, uksus kislotasini spirtlar bilan eterifikatsiyalash reaksiyalarida kislotali katalizator vazifasini (agar boshqa kuchli kislota qo'shilmasa) uksus kislotasini ikkinchi molekulasini bajaradi:



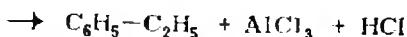
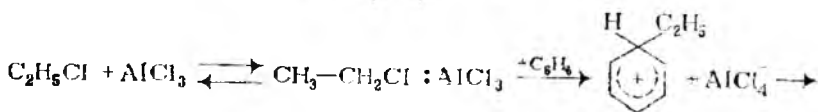
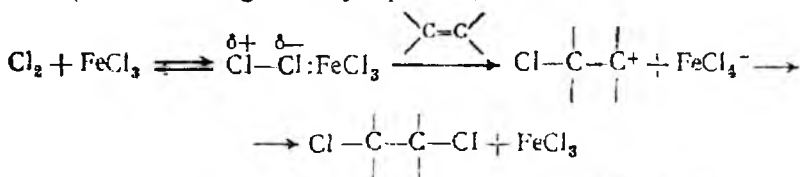
Bunday sharoitlarda reaksiya katalizatori salvatlanishga xos ravishda harakat qiladi. Elektrofил kataliz Lyuis kislotalari tomonidan amalga oshiriladi. Bunday xil kislotalarga erkin holdagi juft elektron asosidan foydalanish xossasiga ega bo'lgan neytral birikmalar va ionlar misol bo'ladi Aprotон kislotalar: ZnCl_2 , AlCl_3 , FeCl_3 , TiCl_4 , SnCl_4 , BF_3 larni ayrim tuzlari, Li^+ , Ag^+ , Hg^{2+} metall ionlari, CO_3 , P_2O_5 , R^+ , NO^+_2 va boshqalar Lyuis kislotalariga kiradi. Bu kislotalarni asoslari yoki elektron jufti bo'lgan organik reagentlar bilan donor-akseptor bog'lanish tufayli o'zaro ta'sirlanadi:



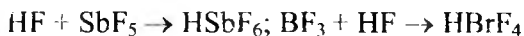
Donor akseptor bog'lanishli kompleks birikmani elektron katalizator yordamida hosil bo'lishi galogenni molekulani qolgan qismi bilan kuchli kutblanishga yoki uzili shorqali ion jufti tarkibida kationni vujudga kelishiga olib boradi:



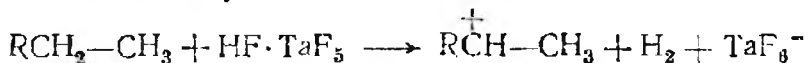
Jarayon muvozanatida hosil bo'luvchi kation (yoki qutblangan molekula) keyinchalik kuchli elektrofил zarrachalar va karbkationlarga uxshab osonlikda aylanish reaksiyalarida ishtirok etadi (katalizator regenerasiya qilinadi):



Lyuis kislotalarining ayrim komplekslari, ya'ni

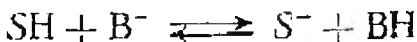


dastlabki kislotalarga nisbatan proton beruvchi donor sifatida ancha samaraliroq ekanligi topilgan. Oraliq modda sifatida karbkationlar hosil qilish bilan boradigan reaksiyalarda Ushbu komplekslar juda faol katalizatoridir. Jumladan, $\text{HF} \cdot \text{TaF}_5$ kompleksi juda kuchli kislota hisoblanib uglevodorodlar molekulasidan gidrid-ionni ajralib chiqib karbkation hosil bo'lishini ta'sirlaydi:



Bunday moddalarning ayrim reaksiyalarida faol elektrofil katalizator sifatida metall ionlar muhim o'rin egallaydi.

Asos katalizi erkin yoki labil elektron jufti bor bo'lgan moddalar, ya'ni asoslar orqali sodir bo'ladi. Bu vaqtda anionlar NO^- , RO^- , NH_2^- va boshqa neytral molekularlar (CH_3 , C_6H_5 va) asosiy katalizatorlar bo'lib hisoblanadi:

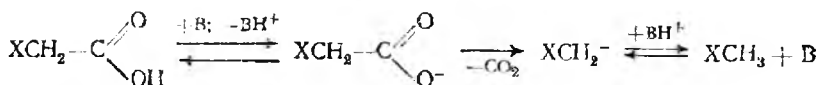


bu yerda , $\text{SH}=\text{H}_2\text{O}$, ROH , RCOOH va shu kabilar. Asosiy katalizda reagent kislotali xossalarga ega bo'lish lozim va protonni ajralishi hisobidan u faollashadi, natijada vodorod bog'lanishli anion yoki kompleks hosil bo'ladi:



Aktivlangan reagentni bundan keyingi parchalanishni ikkita turga bo'lish mumkin:

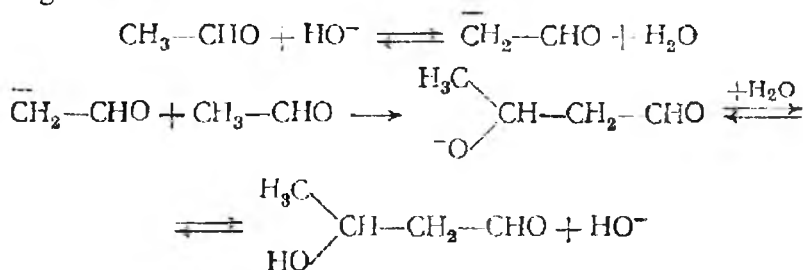
1. Monomermolekulyar parchalanishi. U protonni uzilishidan keyin anionning elektron zichligini kayta taqsimlanishi natijasida sodir bo'ladi:



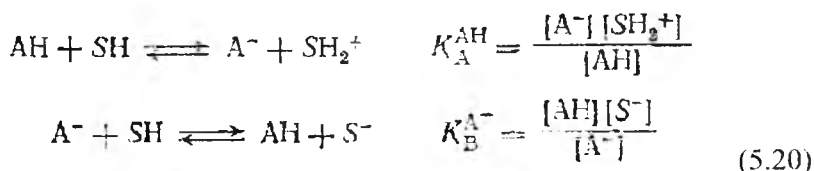
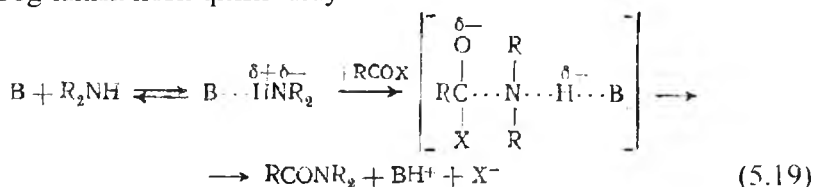
Katalizator tomonidan faollashtirilgan reagentni nukleofil sifatida ikkinchi reagent bilan reaksiyaga kirishishadi.

Bayon etilgan bu reaksiyalar borish mexanizmi bo'yicha nukleofil kataliz jarayonlariga juda o'xshash. Faqat katalitik

zanjirda yana bir vujudga kelish bilan farqlanadi. Bu vaqtda vujudga kelishi bilan farqlanadi. Bu vaqtda katalizator reagentdan protonni ajratadi natijada nukleofil katalizator rolini o'ynovchi reagent hosil bo'ladi:



Boshqa holatlarda esa protonni to'liq ajralishi sodir bulmaydi va reagentni nukleofillik xossasi asos-katalizatorni vodorod bog'lanish hosil qilish tufayli oshib boradi:

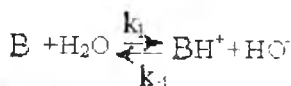
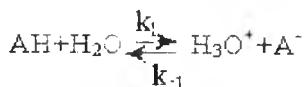


Organik sintez amaliyotida proton kislotalar bilan katalitik jarayonlarni olib borish keng tarqalgan. Brenstedni kislota-asos nazariya siga muvofiq kislota sifatida erkin holda mavjud bo'lmaydigan proton emas, balki uning birorta asos bilan birikkan mahsuloti (HCl , H_3O^+ , H_2O va boshqalar) aytiladi. Bu xolatni miqdoriy jihatdan ifodalashda muvozanat konstanta qiymatidan foydalaniladi:

$$K_A^{\text{AH}} K_B^{\text{A}^-} = [\text{SH}_2^+][\text{S}^-] = K_{\text{SH}} \quad (5.21)$$

bu yerda, SH- standart asos yoki kislota sifatida ishlatiladigan erituvchi (masalan, H_2O yoki ROH).

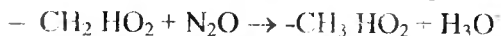
Kislota va asoslar katalizatorligida boradigan reaksiyalarni kinetik jihatdan ifoda etish uchun muvozanatni qaror topishi tezliklari to'g'risidagi miqdoriy ma'lumotlar quyidagi reaksiyalar uchun olingan:



O.N. va S ishtirokida boradigan reaksiyalar katta tezlik konstantasiga ($10^9 \div 10^{11}$ l/mol·s) ega bo'lib termodinamik nuqtai nazaridan to'liq amalga oshirish mumkinligi aniqlangan, masalan,



C-H kislotalari va ularni anionlarini suv bilan reaksiyasi 6–10-marotaba sekin boradi:



Lyuys kislotalari ishtirokida sodir buluvchi reaksiyalar ham ancha tezlikda boruvchi jarayonlardir.

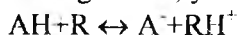
5.8. Kislota-asos katalizi kinetikasi

Kislota va asolar katalizatorligida boradigan ko'pgina reaksiyalar tezligi asosan muhitning kislotaligiga karab aniqlanadi. Kolgan vaqtlarda reaksiya tezligi kislota yoki asosning umumiy konsentratsiyasiga ham bog'liq bo'ladi. Suvli eritmalarini reaksiya muhiti kursatkichini (rN) doimiy tarzda bir xil bo'lib turishini ta'minlash uchun bufer eritmalar ishlatiladi. Kinetika nuqtai nazardan reaksiyalar tezligiga bufer eritmalarining konsentratsiyalarining ta'siri ($[H_3O^+] = \text{const}$ yoki $[AH]/[A^-] = \text{const}$ bo'lganida:– o'ziga xos (spesificheskiy) va umumiy.

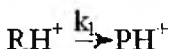
O'ziga xoslik xususiyatiga ega kataliz turida reaksiya tezligi faqat pH (H^+) qiymati yoki $[H_3O^+]$ yoxud $[HO^-]$ ionlari konsentratsiyalari bilan ifodalanadi va reaksiyada ishtirok etilayotgan boshqa kislota yoki asoslarning konsentratsiyalariga

bog'liq bo'lmaydi. Shu holdagi reaksiyalar tezligini muhitning pH qiymati bo'yicha o'zgarishni namunaviy xillari 5.3-rasmda berilgan. Umumiy kataliz jarayonida reaksiya tezligi muhit pH ga bufer eritmasida mavjud bo'lgan kislota yoki asoslar konsentratsiyasiga va tabiatiga bevosita bog'liq bo'ladi (5.4-rasm).

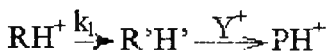
O'ziga xos bo'lgan kislotali katalitik jarayonlarda reaksiya muvozanati tez ro'y beradi va protonlangan reagent asta-sekinlik bilan reaksiya mahsulotiga aylanadi. Bu jarayonlar muvozanati (uni amalda protolitik muvozanat deb ham aytiladi) kislota katalizator [AH], reagent [R] va erituvchi [S] orasida proton uzatish reaksiyalarini o'z ichiga oladi, ya'ni



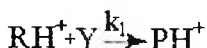
RH^+ ni keyingi o'zgarishlari monomolekulyar reaksiya holida (A-1) mexanizm boradi:



yoki



yoxud ikkinchi reagent bilan quyidagicha sodir bo'ladi (A-2 mexanizm):



Protonlangan reaksiya mahsuloti [PH^+] va ikkinchi reagent Y hamma vaqt nukleofil xossaga ega bo'ladi. Shu sababii unda asoslilik xususiyati bo'lganligi uchun protolitik muvozanatlarda ishtirok etadi:



O, N, S va F atomlari orqali protonlanadigan reagentlar ishtirokida boruvchi barcha katalitik reaksiyalar yuqoridagi kataliz sxemasi bo'yicha boradi. Shu sxemalarga muvofiq reaksiya tezligi quyidagi kinetik tenglamalar bilan ifodalanadi:

$$r = k_1 [RH^+] \quad (A-1)$$

$$r = k_1 [RH^+] [Y] \quad (A-2) \quad (5.24)$$

Bu yerda $[RH^+]$ – protonlangan reagent konsentratsiyasi $[Y]$ – erkin holdagi nukleofil reagent konsentratsiyasi. Ularni C_R va C_Y holda hamda $[CH_2^+]$ ni h bilan belgilash kiritilgan.

A-1 mexanizmi bo'yicha boruvchi katalitik jarayonlar uchun (5.24) tenglamani quyidagicha yozish mumkin:

$$C_R = [R] + [RH^+] = \frac{[RH^+] K_A^{RH^+}}{h} + [RH^+]$$

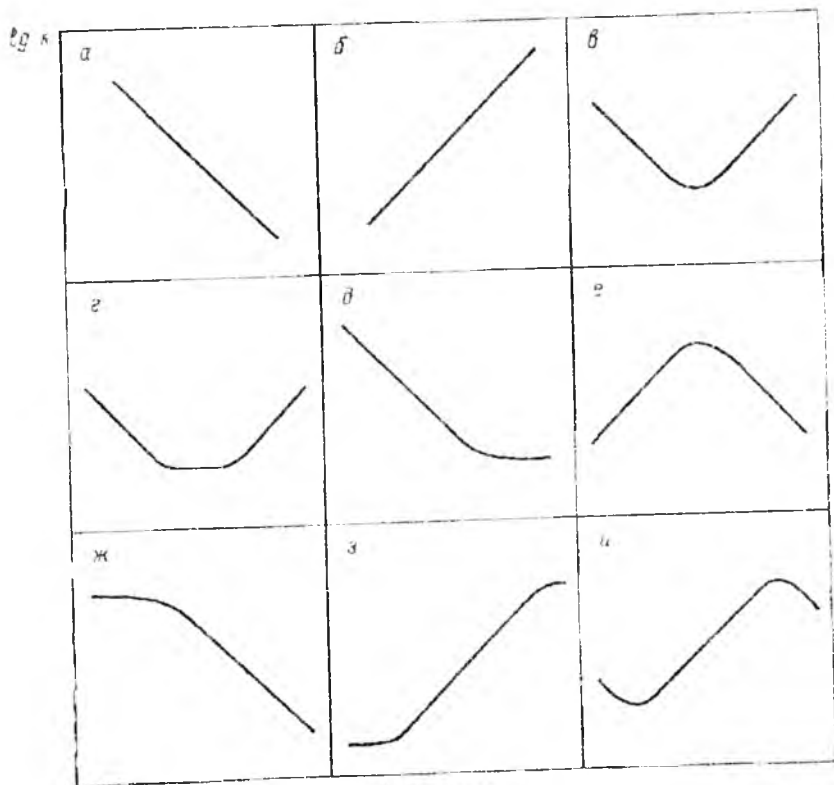
$$[RH^+] = \frac{C_R h}{K_A^{RH^+} + h} \quad r = \frac{k_1 h}{K_A^{RH^+} + h} C_R \quad (5.25)$$

kelib chiqadi.

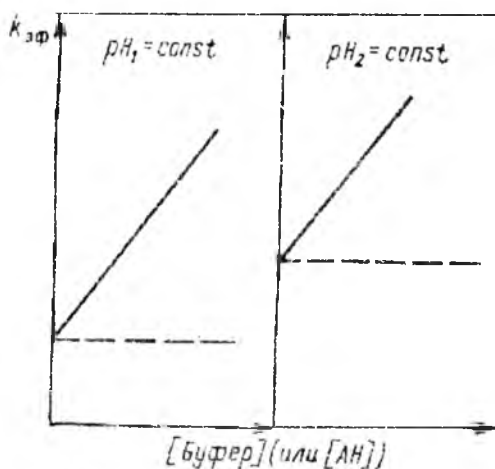
Agar $h([CH_2])$ doimiy bo'lganda S_R ni vaqt bo'yicha o'zgarishi birinchi tartibli reaksiyani kinetik tenglamasi bilan $V = k_{eff} C_R$ ifoda qilinadi. Demak, bundan reaksiyaning tezlik konstantasi massani kislotalik xossasiga bog'liq (funksiya) ekanligi ko'rinadi:

$$k_{eff} = \frac{k_1 h}{K_A^{RH^+} + h} \quad (5.26)$$

5.3. rasmda bu tenglama logarifm qiymatlarda j ko'rinishli grafikka ega bo'ladi.



5.3-Rasm. Reaksiya tezlik konstantasini muhit kislotaligiga bog'liq grafiklari



5.4-Rasm. Umumiy katalizda keff ni bufer eritma konsentratsiyasiga bog'liqligi:

1- umumiy kislotali kataliz.

2- o'ziga xos bo'lgan kislota-asos katalizida ($pH_1 > pH_2$).

Darhaqiqat, kichik kislotalik muhit va reagent kuchsiz asoslik xossalriga ega bo'lganida (5.26) tenglama quyidagi ko'rinishga ega:

$$k_{эф} = \frac{k_1}{K_A^{RH^+}} h \quad \text{va} \quad \lg k_{эф} = \lg \frac{k_1}{K_A^{RH^+}} - H \quad (5.27)$$

va 5.4 rasmdagi a ko'rinishida sodir bo'ladi.

Reaksiya muhiti kislotaligi yuqori va reagent yetarli darajada asoslik xossaga ega, ya'ni sharoitda (5.26) tenglamani maxrajidagi $K_A^{RH^+}$ ni hisobga olmasa ham bo'ladi, natijada tajriba bo'yicha aniqlanadigan tezlik konstantasi muhit kislotaligiga bog'liq bo'lmay qoladi, ya'ni $k_{eff} = k_1$. U holda (5.26) tenglama quyidagi ko'rinishga keladi:

$$\frac{1}{k_{эф}} = \frac{1}{k_1} + \frac{K_A^{RH^+}}{k_1} \cdot \frac{1}{h} \quad (5.28)$$

3.28 tenglama bo'yicha $1/k_{eff}$ ni $1/h$, bog'lanish egri chizig'idan foydalanib, k_1 va kislotalik konstantasi - $K_A^{RH^+}$ larni

topish mumkin bo'лади. Uchlamchi spirt va ularni efirlarini hosil bo'lishi sirka angidridini gidrolizlanishi va shu kabi boshqa 3.28 tenglama mos ravishda sodir bo'лади. Bu reaksiyalar kuchli kislota ta'sirida tezlashadi, reaksiya tezligi muhit kislotaligi (h_0 , $[H_3O^+]$) ga mutanosib bo'lib nuklofil reagent konsentratsiyasi va tabiatiga bog'liq emas. Konsentrlangan kislotalar ishtirokida A-1 mexanizmi bo'yicha boradigan reaksiyalar tezligi (5.25) tenglama bilan ifodalanadi.

A-2 kataliz mexanizmi bo'yicha boruvchi reaksiyalar quyidagi kinetik tenglamalarga egadir:

$$C_R = [R] + [RH^+] = \frac{K_A^{RH^+} [RH^+]}{h} + [RH^+] \quad [RH^+] = \frac{C_R h}{K_A^{RH^+} + h}$$

$$C_Y = [Y] + [YH^+] = [Y] + \frac{[Y] h}{K_A^{YH^+}} \quad [Y] = \frac{C_Y K_A^{YH^+}}{K_A^{YH^+} + h}$$

$$r = k_1 [Y] [RH^+] = \frac{k_1 K_A^{RH^+} h}{(K_A^{RH^+} + h)(K_A^{YH^+} + h)} C_Y C_R \quad (5.29)$$

(5.29) tenglamadan $k = \text{const}$ bo'lganda A-2 mexanizmi bo'yicha boradigan reaksiyalar ikkinchi tartibli reaksiyalarni kinetik tenglamalari bilan ifodalanadi va tezlik konstantasi muhit kislotaligiga bog'liq bo'лади:

$$k_{\text{эф}} = \frac{k_1 K_A^{YH^+} h}{(K_A^{RH^+} + h)(K_A^{YH^+} + h)} \quad (5.30)$$

Agar $h \leq K_A^{YH^+}$ va $h \leq K_A^{RH^+}$ bo'lsa (3.30) tenglama quyidagilarga teng bo'lib koladi:

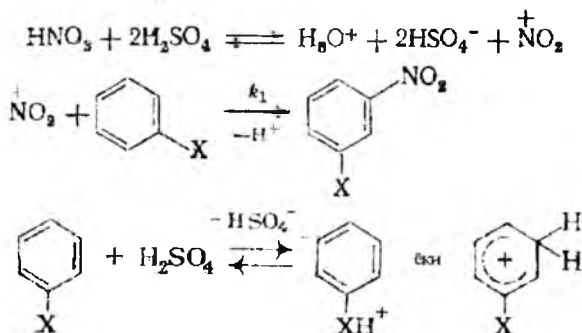
$$k_{\text{эф}} = \frac{k_1}{K_A^{RH^+}} h \quad \text{ёки} \quad \lg k_{\text{эф}} = \lg \frac{k_1}{K_A^{RH^+}} - H \quad (5.31)$$

(5.31) tenglamadagi bog'lamishga 5.3- rasmdagi ko'rinish to'g'ri keladi.

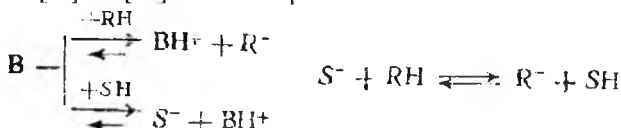
Agarda kislotaning qiymatlari katta ya'ni $h \leq K_A^{RH^+}$, $h \leq K_A^{YH^+}$ bo'lsa u holda (5.31) tenglama teng bo'лади:

$$k_{\text{эф}} = \frac{k_1 K_A^{\text{YH}^+}}{h} \quad \text{ёки} \quad \lg k_{\text{эф}} = \lg (k_1 K_A^{\text{YH}^+}) + H$$

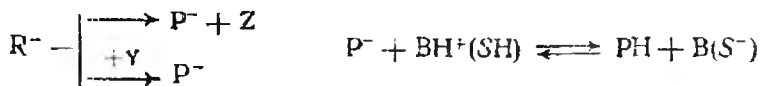
Bu xil ko'rinishda boruvchi reaksiyalarga aromatik birikmalarni nitrolash jarayoni misol bo'ladi:



O'ziga xos bo'lgan (spesifik asllilik katalizi bo'yicha boradigan kimyoviy reaksiyalar kislota katalizi bo'yicha boruvchilarga nisbatan kam tarkalgan. Bunday reaksiyalar asosli katalizator [B] va [S⁻] bilan tez protonlanadi:



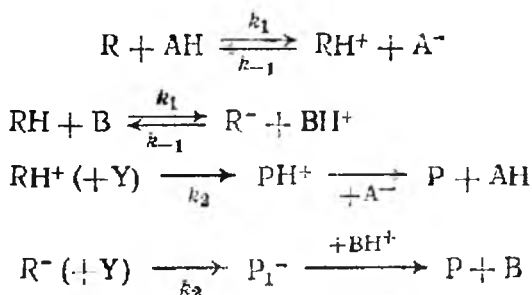
Bu jarayonlarning keyingi bosqichlarida faollashgan reagent [R⁻] ni hosil bo'lishi monomolekulyar reaksiya bo'yicha sekin boradi:



Shu mexanizmi bo'yicha boradigan reaksiyalar tezligi miqyoslash (S⁻) yoki rN (N⁻) qiymatlari aniqlanadi va kinetik tenglamalar bilan ifodalanish o'ziga xos bo'lgan kislotali katalitik jarayonlarnikiga o'xshashdir.

Endi umumiy kislota-asos kataliz mexanizmi bo'yicha boruvchi reaksiyalarni ko'rib chiqamiz. Agar asosli katalizator yordamida reagent atomidan proton ajralib chiqish yoki kislota

katalizator ishtirokida reagentga protonni birikishi reaksiyalari bosqichi jarayonning asosiy belgilovchisi bo'lib hisoblansa umumiy kislota-asos katalizi sxemasi quyidagicha bo'ladi:



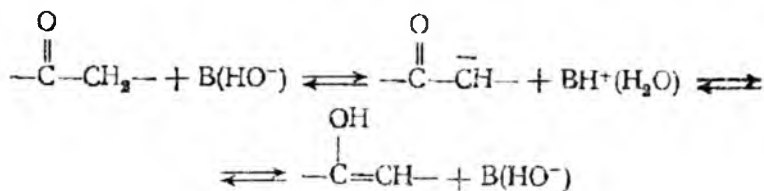
Birinci bosqichda hosil bo'luvchi faollashgan reagent (R^- yoki RH^+) monomolekulyar reaksiya bo'yicha mahsulotga PH^+ yoki R aylanadi. Bu ikkinchi reagent- Y bilan sodir bo'ladi. Agarda quyidagi sharoit, ya'ni $k_2[Y] \gg k_1[R(RH)]$ bo'lsa reaksiya tezligi protolitik reaksiya hisobidan belgilanadi, hamda uning kinetik tenglamasi teng:

$$V = C_Y k_1 [R] [AH] \text{ yoki } V = k_1 [RH] [B] \quad (5.33)$$

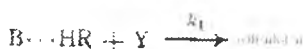
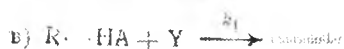
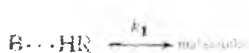
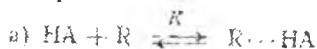
Jarayon katalizatorlarining barcha ko'rinishida reagentlar bilan o'zaro ta'sirlanishini tezlik konstantasi mavjud, deb e'tiborga olinsa, yuqorida 5.33 tenglama umumlashgan holda quyidagicha bo'ladi:

$$r = \left\{ \sum_i k_i [A_i H] \right\} [R] \quad \text{yoki} \quad r = \left\{ \sum_i k_i [B_i] \right\} [RH] \quad (5.34)$$

Bunday mexanizm bilan boruvchi katalitik jarayonlarda S-N bog'ni sekin uzilish yoki hosil bo'lish (dastlabki bosqichlarda) kuzatiladi. Oraliq karbakation hosil qiluvchi olefinlar ishtirokidagi kislotali yenollash mexanizmi bunday sxemaga binoan sodir bo'ladi:

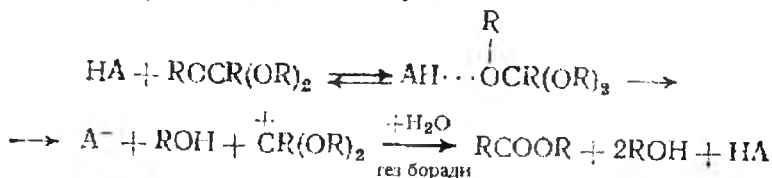


Umumiy kislota – asos katalizi O-O, H-O, H-H va shu kabi atomlari orasida proton berish xolatlari ham mavjud. Bunday sharoitda vodorod bog‘lanish hosil bo‘lishi hisobidan kislota va asoslar koordinatsiyalardan va jarayon mexanizmi quyidagi bosqichlardan iborat:



Vodorod bog‘lanishi hisobidan O, N, S, F va Cl atomlari orasida komplekslarni hosil bo‘lishi tezda amalga oshadi. Keyingi bosqichlarda esa R yoki RN bog‘larini o‘zgarishi natijasida protonni tashish sodir bo‘ladi. Bu reaksiyalar monomolekulyar (b) yoki biomolekulyar (v) xilda bo‘lishi mumkin. Sirka kislotasi bilan metanolni eterifikatsiyalash, trifenilxlorometanni metanolizlash, karbon kislotalar hosilalarini aminlar bilan reaksiyaga kirishishi shunday mexanizmi bo‘yicha boruvchi biomolekulyar xildagi jarayon bo‘lib hisoblanadi.

Monomolekulyar tarzda sodir bo‘luvchi reaksiyalar turiga orto-efirlarni gidrolizini misol tariqasida keltirish mumkin:



Yuqoridagi (a) va (v) bosqichlari uchun kinetik tezlik tenglamasi:

$$V = k_1 [R \cdots HA] [Y] \quad (5.35)$$

Muvozanat konstantasi qiymati katta bo‘lganida yoki C_R qaysini $KC_R \gg 1$ bo‘ladi, unda

$$V = k_1 C_K C_Y \quad (5.36)$$

Agarda muvozanat konstantasi qiymati kichik bo‘lsa ya’ni $KC_R \ll 1$, unda

$$V = k_1 C_K C_Y \frac{C_R}{1/K + C_R} \quad (5.37)$$

Umumiy kislota-asosli kataliz jarayonlarida kislota yoki asosni katalitik faolligini uning tuzilishi bilan bog'liqligini aniqlash muhim vazifalardan biridir.

Brenstad katalitik reaksiyalar tezlik konstantasi va kislota yoki asosning kislotalik konstantasi orasidagi miqdoriy bog'lanishni aniqladi va u teng:

$$k_{\text{eff}} = G_A K^{\alpha}_A \text{ yoki } k_{\text{eff}} = G_B K^{\beta}_B \quad (5.38)$$

bunda, G_A , G_B – empirik parametr reaksiya energiyasi. α va β kattaliklar katalizatorning kislotalik yoki asoslik xususiyatlarini o'zgarishiga, ushbu reaksiyaning sezgirligini ifoda qiladi va reaksiya turiga qarab $0 < \alpha(\beta) < 1$ qiymatlar oraligida o'zgaradi, α va β ni grafik usul bilan ($\lg k = f(\lg K_A$ to'g'ri chiziqli bog'lanishdagi burchak tangensi bo'yicha topish mumkin. Umuman, kislota-asos kataliz reaksiyalar juda murakkab mexanizm asosida boruvchi katalitik jarayonlar bo'lgani uchun ularning kinetikasini o'rganish bo'yicha alohida maxsus ilmiy tadqiqotlar olib boriladi.

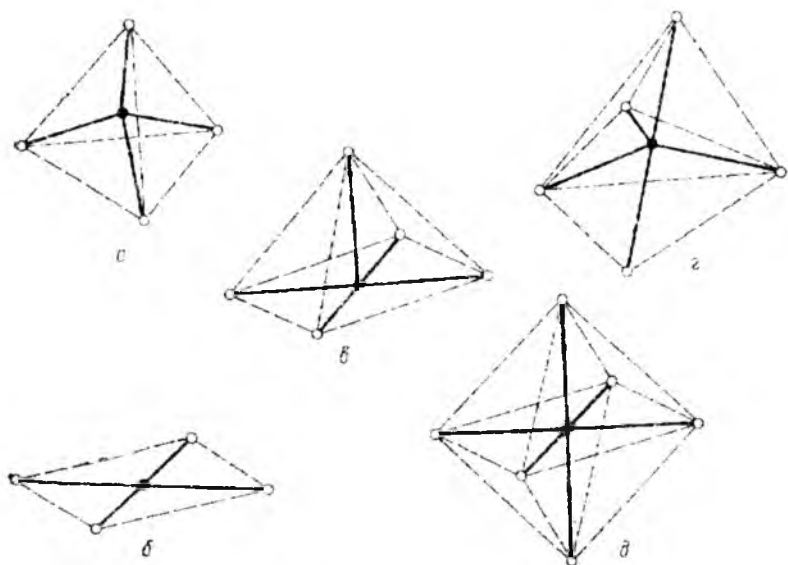
5.9. O'zgaruvchan valentli metallar komplekslari ishtirokida katalitik organik reaksiyalar

Gomogen katalitik jarayonlarda metallar asosida hosil qilingan kompleks katalizatorlarni qo'llash hozirgi kunda tez sur'atlarda oshib bormoqda. Bunday turdagi katalizatorlar ishtirokida reaksiyalar yuqori tezlikda borishi va tanlovchanlik (selektivlik) samarali bo'lgani sababli ularga qiziqish ortayapti. Boshqa usullar bilan amalga oshirilmagan yangi reaksiyalar metall kompleksli katalizator yordamida o'tkazilmoqda.

O'zgaruvchan valentli metal komplekslari bilan boruvchi reaksiyalarda katalitik xossalari erkin energiyasi mavjud bo'lgan uchta *np*- va beshta (*n*-1) *d*-hamda energiya bilan qisman to'lgan *ns* – orbitallar asosida namoyon bo'ladi. Ushbu to'qqizta valentlik orbitallari amalda davriy sistemaning har bir elementi bilan bog'lar hosil bo'lishida ishtirok qiladi. Natijada tarkibida organik

molekula va CO, O₂, H₂, NO₂, NO, SO₂, N₂O va boshqalar reagentlari bilan ligandalar kompleks hosil qiluvchi modda ko'p bo'lgan o'zgaruvchan valentli metalli komplekslari hosil bo'ladi. Ammo metall komplekslari bilan katalitik reaksiyaga uchragan jarayonlarda koordinasiyalanish soni asosan 4,5 va 6 ga teng. Shu sababli τ – bog'larini hosil bo'lishida ishtirok etuvchi orbitallarni gidridlanishi yo'nalishini aniqlovchi ligandalarni fazoviy joylashish 5 ta ko'rinishdan iborat (5.5 – rasm).

Komplekslarda τ – bog'larni hosil qiluvchi gibridlashgan orbitallari ligandalar elektronlari orqali ta'sirlanadi. Qolgan d – orbitallar esa ligandalar bilan π – bog'larni hosil qilishda qatnashadi. Bunday holatlarda metall kompleksmi valentlik qobig'ida 16 va 18 ta elektron bo'ladi. Metall liganda bilan bog'lar hosil qilganida atom yoki metall ionining zaryadi o'zgaradi.



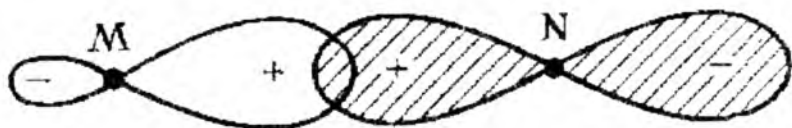
5.5–Rasm. O'zgaruvchan valentli metallarni ligandalar bilan hosil qilgan komplekslarini fazoviy joylashishi:

a-tetrahedr; b-kvadrat; v-tetragonal piramida; g-trigonal bipiramida; d-oktaedr.

Agar metallni juft elektroni hisobidan bog'lar hosil bo'lsa zaryad miqdori oshadi yoki elektronlar jufti ligandalar bog'lanishda ishtirok qilsa kamayadi. Amalda har qaysi ligandani juft elektronlari hisobidan faqat bitta bog'lanadi. Demak, ligandalarni metallar bilan o'zaro bog'lanish turlari σ - va π - ligandalarga sinflanadi.

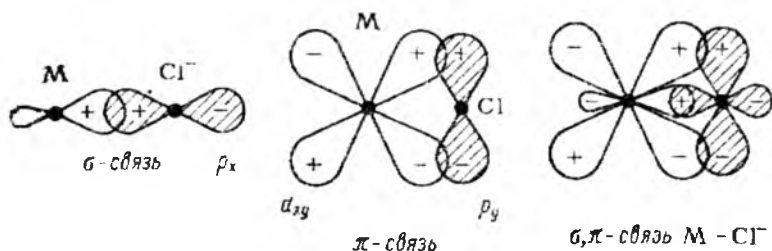
σ - ligandalar bitta donor amtomida mujassamlashgan bittagina yoki birqancha bo'linmagan elektron juftlari bor bo'lgan moddalardir. σ - bog' hosil qiladi. σ - ligandani metallar bilan qo'shimcha bog'lanishi uch guruhga bo'linadi:

1. Bitta erkin elektron juftiga va qulay orbitalari bo'lmagan (ya'ni CH_3 , R_3C kabi) σ - ligandalar. Bunday ligandalar bittagina σ - bog'ni hosil qiladi (5.6-rasm).



5.6. – Rasm. M metallni σ -liganda ($:\text{CH}_3$) bilan bog' hosil qilishi.

2. Metall bilan bog'lar hosil qiluvchi bir nechta elektron jufti bor (va boshqalar) σ -ligandalar. Bu xil ligandalar σ -bog'dan tashqari qo'shimcha π - bog'larni ham (5.7-rasm) hosil qiladi. Ligandaning R_x orbitali uni metall bilan σ -bog' hosil bo'lishiga olib keladi. Ligandaning boshqa erkin juft elektroni (Ru) π - bog'ni vujudga keltiradi. Bunday σ -ligandalar π - donorlar ham deb ataladi.

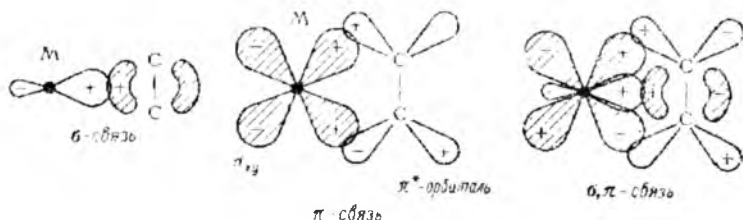


5.7–Rasm. M metallni π -donorli σ -ligandalar (Cl) bilan bog' hosil qilishi.

3. Erkin holdagi juft elektron bilan birga qo'shimcha kompleks hosil qilish uchun qulay orbitallari bor τ -ligandalar (va boshqa). Yuqorida keltirilgan π – akseptor ligandalar orbitallari d – metallarni erkin juft elektronlari bilan o'zaro ta'sirlanganida qo'shimcha ravishda π – bog'larni hosil qiladi. Bunday qo'shimcha π – bog'larni hosil qiluvchilar erkin karbon – R_2C dagi np -orbitali (yoki nitren – R_2H dagi) bo'lishi mumkin. Bunday tur ligandalar bilan metallni bog' hosil qilish CO molekulasida 5.8-rasmda keltirilgan. CO ni metall bilan τ -bog'i erkin gibrid orbitallardan birini sp – orbitalga to'yingandagi uglerod atomi bilan o'zaro ta'sirlanish natijasida hosil bo'ladi. CO ni π – orbitallarini metallarni d -elektronlari bilan ta'sirlanishidan qo'shimcha ravishda π – bog'lar vujudga keladi. Bu xil bog'lanishlarda oldingilariga nisbatan farq qiluvchi metallardan ligandaga qaytadan elektronlar berilishi kuzatilgan.

π – ligandalar donorlik xususiyati bor π – elektron juftiga ega. Ular bilan hosil qilingan metall komplekslari π – komplekslar deyiladi. π – ligandalarga ikkilamchi va uchlamchi uglerod-uglerod bog'laribor bo'lgan moddalarga aromatik birikmalar hosillari va diyenlar misol bo'ladi. Ayrim ligandalar (CO , H_2) ham τ -liganda va π – liganda vazifasini bajarishi mumkin.

5.8–Rasmda metallarni olenfinlar bilan o'zaro ta'sirlanib hosil qiladigan bog'laridagi orbitallar ko'rsatilgan. Olenfinni π -elektron juftini metallning erkin gibrid orbitali bilan o'zaro ta'sirlanishi hisobidan τ -bog' hosil bo'ladi. Metallning erkin d - elektron jufti olenfinni erkin π – orbitali bilan bog'lanib π – bog'larni vujudga kelishida ishtirok qiladi.

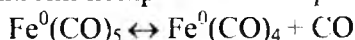


5.8-Rasm. M metallini π - liganda ($C=C$) bilan bog'lar hosil qilishi

Hosil bo'ladigan ikala o'zaro ta'sirlanish $C=C$ bog'ni kuchsizlanishiga va uni qaytarilishini kamayishiga olib keladi. Natijada C-C bog'ining uzunligi oshadi. Bunday tarzda CO, olefin molekularini metal bilan δ - va π - bog'lar hosil qilish natijasida ancha faollashadi. Bu holat ularni keyinchalik nukleofil zarracha va boshqa reagentlar bilan o'zaro ta'sirlanishini oshiradi.

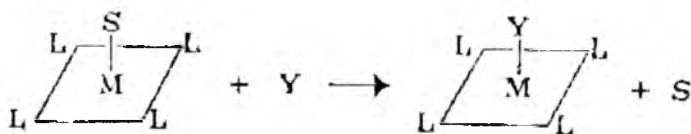
Metal komplekslari katalizatorligida boruvchi reaksiyalar ketma-ket boruvchi bosqichlardan iborat bo'ladi. Quyidagi metall kompleks katalizatorida hosil buluvchi kompleks birikmalar reaksiyalari turi bilan tanishib chiqamiz.

A) **Ligandalarni dissosialanishi, biriktirish va o'rin olish.** Kompleksni koordinasion qobig'iga (sferasiga) reagent molekulasini olib kirish asosan birikish reaksiyalari bo'yicha amalga oshadi. Yoki ligandalardan birini o'rin olishi hisobidan t. Masalan, temirni pentakarbonil $Fe^0(CO)_5$ 18- elektronli kompleksini $160^\circ C$ da termik dissosiasiyalanishi natijasida to'yinmagan 16- elektronli kompleksni hosil qiladi:

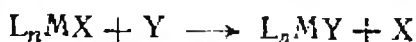


Bu kompleks substrat molekulasini bo'sh joylariga bog'lanish va katalitik fael zarrachaga aylanadi (masalan, gidridlanish reaksiyalarida) Koordinasion to'yinmagan 16-elektronli komplekslarga $Rh^I Cl(CO)[P(C_6H_5)_3]_2$, $Pt^{II} HCl[P(CH_3)_3]_2$ (yoki d^8 - komplekslarda) misol bo'ladi.

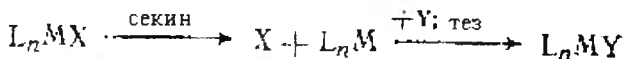
Bunday komplekslar uchun reaksiyani birinchi bosqichda erituvchi (s) ning molekulasini substrat (y) bilan o'rin olish tashkil etadi:



yoki



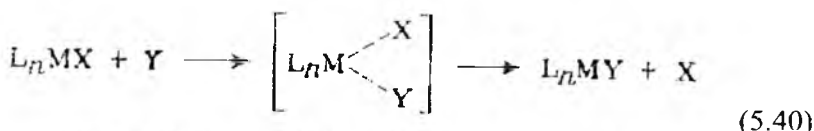
Bu reaksiya mexanizimi ikki bosqichdan iborat. Birinchisida kompleksni sekin tarzida dissosialanishi va substratni biriktirish sodir bo'ladi:



Bu bosqichning reaksiyasi tezligi teng:

$$v = k [L_nMX] \quad (5.39)$$

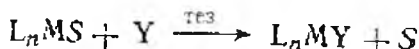
Ikkinchi bosqichda assosiativ mexanizm bo'yicha boradi va liganda bilan hosil qilingan eski bog'larni uzilishi hamda yangi bog'larni hosil bo'lishi quyidagicha:



Uning tezligi quyidagi kinetik tenglama bilan ifodalanadi:

$$v = k [L_nMX] [Y] \quad (5.41)$$

Ayrim holatlarda bunday reaksiyalarda erituvchi (S) molekulasini qatnashishi sababli o'rin olish jarayoni quyidagicha 2-bosqichda boradi:

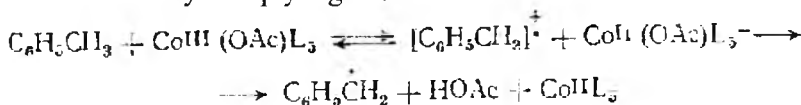


Jarayon tezligi birinchi tartibli reaksiyani kinetik tenglamasi ifoda etiladi va u teng:

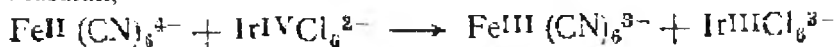
$$v = k_1 [L_nMX] + k_2 [L_nMX] [Y] \quad (5.42)$$

Liganda (L) ning tabiati X ni o'rin olish reaksiyalari tezligiga ta'sir etadi.

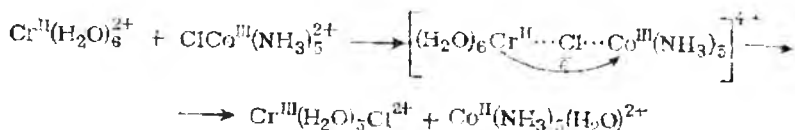
B.Elektron tashish. Ikkita kompleks yoki metall organik molekula kompleksi orasida elektron tashish reaksiyalari sodir bo'ladi. Organik molekula va metall kompleksi orasida bu xil reaksiyalar borganida metallni oksidlanish darajasi o'zgaradi va organik molekula esa kimyoviy o'zgarishlarga uchraydi. Masalan, alkilaromatik birikmalarni Co komplekslari katalizatorligida boruvchi reaksiyalar quyidagichadir:



Bunda ikkita kompleks orasidagi reaksiyalarda elektron biridan ikkinchisiga berilayapti va ikkala kompleksda metallni oksidlanish darajasi o'zgarmoqda. Bu xil reaksiyalar ayrim oksidlanish-qaytarilish katalitik jarayonlarida boradi va odatda katalizatorni regenerasiyalash bosqichi bo'lib hisoblanadi. Bunday reaksiyalar ikki xil: tashqi va ichki qobug'i (sferali) mexanizm bo'yicha boradi. Tashqi qobug'li mexanizmida ikkala kompleks o'zining koordinasion qavatini (obolochka) saqlab qoladi va elektron ikkala koordinasion qobug' orqali uzatiladi. Masalan,



Ichki qobug'li mexanizmida ikkala kompleks orqali mahsulotni hosil qiladi. Bunda ligandalardan biri elektron o'tkazuvchi bo'lib hisoblanadi:



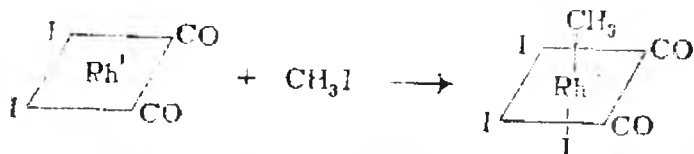
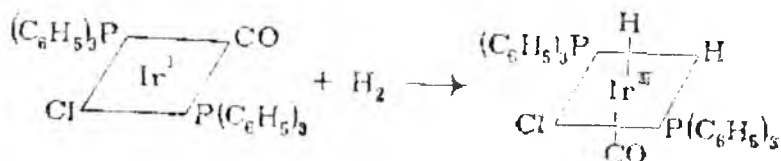
B) X-Y molekullarni dissosialanishi. Aktivlangan reagent (X-Y) ni metall bilan kordinasiyalanishida uning molekulasidagi birorta bog'ni to'liq uzilish mumkin. Natijada hosil bo'lgan X va Y bo'laklar (fragment) yoki ulardan bittasi kordinasion qobug'da mavjud bo'ladi va keyingi o'zgarishlarga uchraydi. X-Y ni dissosiativ holda metallga birikishini 3 xili bor: oksidlangan, gomolitik va geterolitik.

1. Oksidlanish bilan birikish quyidagi umumiy sxema bo'yicha boradi:

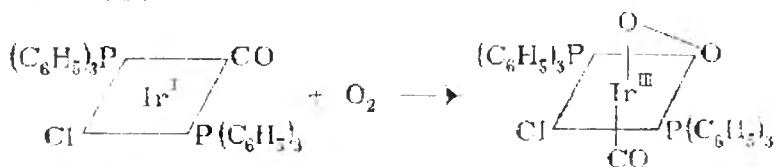


Bu jarayonni X-Y molekulasiga metallni ikki elektronini berishi va natijasida bog' uzilishi hisobiga unda ikkita meganda (X va Y) ni hosil bo'lishi ko'rinishida tasavvur qilinadi. Hosil bo'lgan bu ligandalar yangi kompleksda ozod koordinasion joylarni egallaydi. Ayrim holatlarda bu reaksiyalar qaytar tarzda boradi va ularni qaytarilish bilan boruvchi eliminirlash jarayon

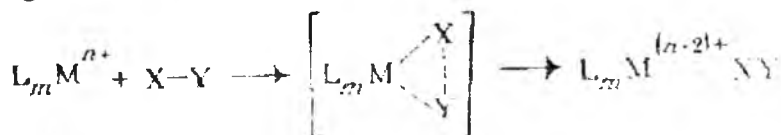
deb ataladi. Oksidlanish bilan biriktirib olish jarayoniga quyidagi misol bo'ladi:



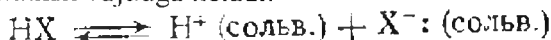
Bu xil reaksiyalar turiga $\text{Pd}^0 \rightarrow \text{d}^{10} \rightarrow \text{d}^8$, $\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \text{Ru}^{\text{IV}} (\text{d}^6 \rightarrow \text{d}^4)$ orasida boruvchi jarayonlar kiradi. Oksidlanish bilan biriktirib olish reaksiyalariga alkilgalogenlar, galogenlar, vodorod, galogenvodorod, asilxloridlar, karbon kislotasi angidridi (C-O bog'li), C-H va C-X bog'li aromatik birikmalari ham uchraydi. C=O, C≡C, O=O qisqa bog'lar orqali oksidlanish bilan birikuvchi reaksiyalar mavjud. Unda uch a'zoli halqalar (sikl) hosil bo'ladi:



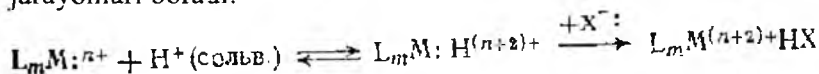
Oksidlanish bilan birikish jarayonlari bir nechta mexanizm bo'yicha amalga oshadi. Qutbsiz reagentlar va ayrim qutbli reagentlar ishtirokida sis-birikish sodir bo'ladi:



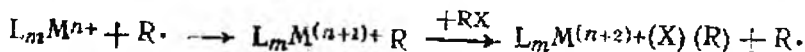
Kislotalik xossaga ega bo'lgan moddalar qutbli muhitda dastlab ionlanish vujudga keladi:



keyin kompleksni protonlanishi va X ni biriktirib olish jarayonlari boradi:

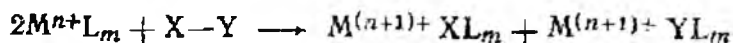


Ayrim metallarga oksidlanish bilan birikish reaksiyalari radikallar mexanizmi bo'yicha boradi va radikal-zanjir reaksiyalari inisiatorligida tezlashadi. Masalan,

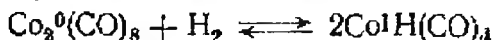


Bosqichli ravishda boruvchi barcha reaksiyalar mexanizmida mahsulotlar hosil bo'lishi trans-birikish bilan ham sodir bo'ladi.

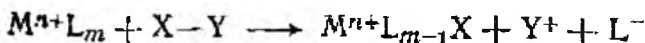
2. Gomolitik biriktirish vaqtida metallni oksidlanish darajasi bir miqdorga ortadi va X-Y molekulasini ikkita metall atomi bilan o'zaro ta'sirlanishida ro'y beradi:



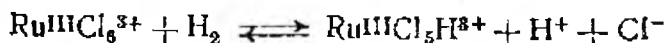
Misol uchun, $So^I H(CO)_4$ -ni gidrokarbonillash reaksiyasi orqali olish jarayonini keltirish mumkin.



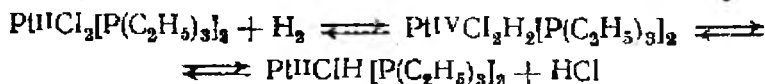
3. Geterolitik biriktirishda metallni oksidlanish darajasi va koordinasiya soni o'zgarmaydi, natijada X-Y bog' geterolitik tarzda uziladi:



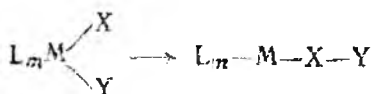
Masalan, Ru^{III} (ruteniy) kompleksini hosil bo'lishi:



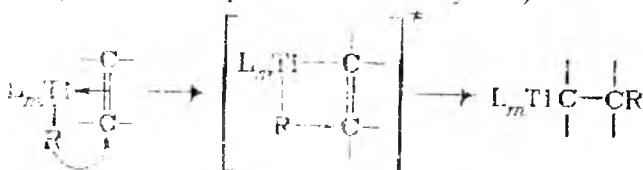
Bu reaksiyalar hosil bo'layotgan NSI ni bog'lab oluvchi NO , RN_2 asoslar hisobiga tezlashadi. Geterolitik biriktirish jarayoni ketma-ket ravishda boruvchi oksidlanish bilan biriktirish va eliminirlangan qaytarish reaksiyalari asosida ham vujudga keladi, masalan,



G) **Metall-ligand bog'i bo'yicha kiritish.** Bunday kiritish metallni koordinasion qobig'idagi X va Y ligandalarni kimyoviy bog'lar hosil qilishni anglatadi:

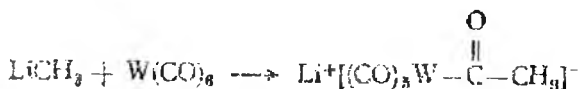


Metall-alkil yoki metall-vodorod bog'lari bo'yicha etilenni kiritish (oligomerlash va polimerlash reaksiyalari):

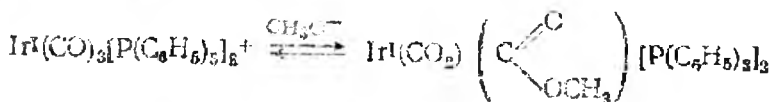


D) **Ligandaga tashqi nukleofil yoki elektrofил ta'sir etish.**

Tashqi nukleofil ta'sir natijasida ligandalarni koordinatsiyalanishi sodir bo'ladi:

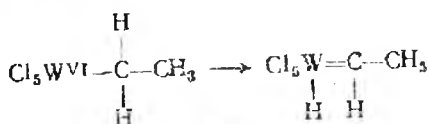
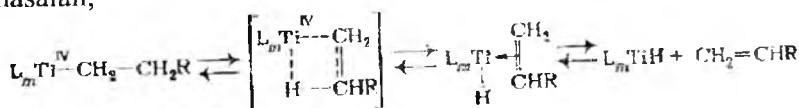


Ularni borish mexanizmi nukleofil katalizdagi jarayonlarga o'xshashdir. SO, olefin, asetilen, nitril va iznitrillarga tashqi nukleofilni ta'sir etish bosqichlari ham shunday reaksiyalar turiga kiradi, masalan,



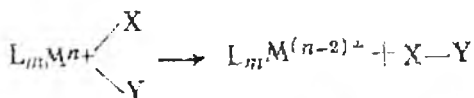
E) **α va β -eliminirlash.** τ - bog'larga ega bo'lgan o'zgaruvchan valentli metallari bor ligandalar gidrid-iondagi α - yoki β - uglerod atomini hamda boshqa anionlarni metallga uzatish mumkin.

Gidrid – iondan β -uglerod atomini uzilishi olefin va metall gidridini hosil qiladi. Bu jarayon qaytar bo'lib hisoblanadi, masalan,



α – uglerodli atomdan vodorodni uzilishi hisobiga shunga o'xshash jarayonlar ham mavjud. Bu vaqtda katalitik aktiv zarracha hisoblanadigan karbon komplekslari hosil bo'ladi, ya'ni

J) *Eliminirli qaytarilishi*. Bu xil qaytarilishi reaksiyalari oksidlanish bilan biriktirish jarayonlaridan farqi qaytar hisoblanadi. Ularda koordinasion qobig'idagi X va Y ligandlari orasida π – bog'lanish ro'y beradi. Yangi zarracha, yoki X – Y molekula koordinasion qobig'ini tark etadi va matallda bo'shagan juft elektronlar qoladi. Ular oksidoanish darajasini 2 barovar pasaytiradi:



Bu xildagi reaksiyalar koordinasion qobig'ida kimyoviy o'zgarishni tugatib oxirgi mahsulotlarni hosil bo'lishiga olib keladi.

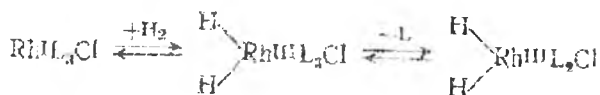
5.10. Metall komplekslarni katalizatorligida boruvchi reaksiyalar mexanizmi va kinetikasi

Hozirgi kunda metall komplekslari ishtirokida boruvchi katalitik reaksiyalar keng miqiyosida o'rganilgan. Bunday jarayonlar mexanizmi oldingi bo'limlarda keltirilgan asosiy bosqichlarni kombinasiyalangan (turli ko'rinishdagi) turlarini mavjud bo'lishi aniqlangan. Ushbu bosqichlarni zanjir usulida sodir bo'lishi dastlabki reagentlarni reaksiya mahsulotlariga

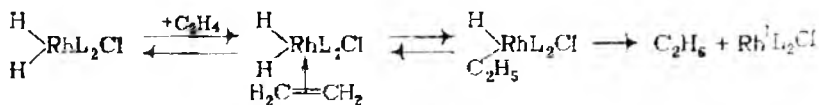
aylanishini va katalizatorni oldingi holatigacha regeneratsiyalanishni ta'minlaydi. Quyidagi sanoat ishlab chiqarishi nuqtai nazaridan amaliy ahamiyatga ega bo'lgan reaksiyalarni mexanizmini ko'rib chiqamiz.

Gomogen gidridlanish. Gidridlanish, ya'ni vodorod biriktirib olish bilan boruvchi barcha reaksiyalarda o'zgaruvchan valentli metallarni komplekslari katalitik aktivlikni namoyon qiladi. Bunday metall komplekslari ichida davriy sistemaning VIII guruhi metallari ancha faol bo'lib ular qisqa bog'lanish ($C\equiv C$, $C=C$, $C=O$, $N=N$ va boshqalar) bo'yicha vodorodni biriktirib olish jarayonini katalitik ravishda samaradorligini oshiradi. Liganda (o'z atrofida bir necha atom, ion yoki molekulani biriktiruvchi modda) va metallni to'g'ri tanlash bilan gidridlash reaksiyalarini yuqori tanlovchanlikda olib borish mumkin. Masalan, $C\equiv C$ bog'ini $C=C$ gacha, diyenlarni olefinlarga va boshqa shu kabi jarayonlar shunday boradi. Turli metall komplekslari ishtirokida gidridlanish jarayoni har xil mexanizmida boradi. Bu mexanizmlar yuqoridagi bo'limlarda ko'rib o'tilgan metallni koordinasion sferasiga vodorodni kiritish usullarini o'z ichiga oladi, ya'ni gomologik, geterolitik va oksidlanish bilan boruvchi biriktirish bosqichlarini. Misol tariqasida Uilkinson kompleksi yordamida boruvchi gidridlanish reaksiyasi mexanizmini ko'rib chiqamiz. Bu metall kompleksi kvadrat strukturali radiy d^8 -kompleksidir, ya'ni $Rh^I[P(C_6H_5)_3]_3Cl$

Trifenilfosfinli ligandalardan birini uzalishi va oksidlanish bo'yicha N_2 ni birikish natijasida bu metall kompleksi gidridlash jarayonida faol (aktiv) xolatga o'tadi:



Keyin katalitik halqa hosil bo'lib etilen molekulasini $Rh-N$ bog'ga kiritiladi, shundan so'ng eliminirlashli qaytarilish ap boshqa vodorod molekulasini oksidlanish bilan biriktirib olish bosqichlari boradi:

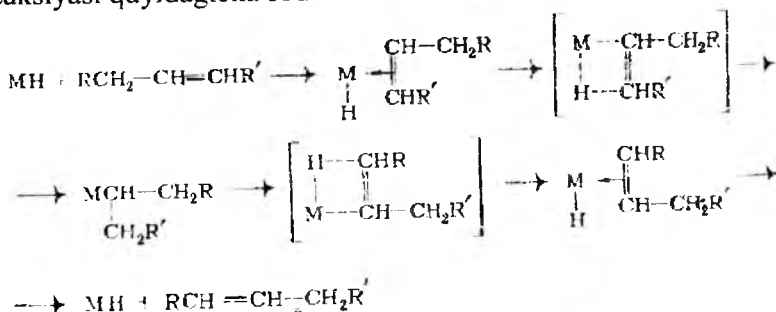


Olefinlarni kirishi bosqichi reaksiyani belgilovchi (limitiruyue'iy) qismi bo'lib hisoblanadi.

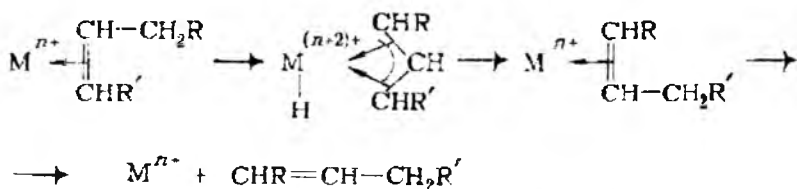
Rutemiy kompleksi- $\text{Ru}^{\text{II}}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3\text{Cl}_2$ ham vodorodni geterolitik mexanizm bo'yicha biriktiradi. Jarayonning boshqa bosqichlari yuqoridagi bayon qilingan reaksiyanikiga o'xshashdir.

Olefinlarni izomerlanishi. Olefinlarni izomerlanish jarayoni ikkilamchi bog'lar hisobiga oraliq metall-alkil yoki metall-allil komplekslarini hosil bo'lishi bilan ikki xil mexanizmda boradi. Metall-alkil mexanizmi bilan borganida metalni gidrid kompleksini bo'lishi zarur bo'ladi. Bu metalni koordinasion qobig'iga vodorodni kiritish bilan hosil bo'ladi.

Olefinlarni izomerlanishi reaksiyalarini yaxshi katalizatori bo'lib radiy kompleksi $\text{Ru}^{\text{II}}\text{H}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3\text{CO}$ hisoblanadi. Fosfini ligandani dissosialanishi katalitik halqani yaratadi. Keyin erkin koordinasion joyniolefin molekulasini egallaydi va izomerlanish reaksiyasi quyidagicha sodir bo'ladi:



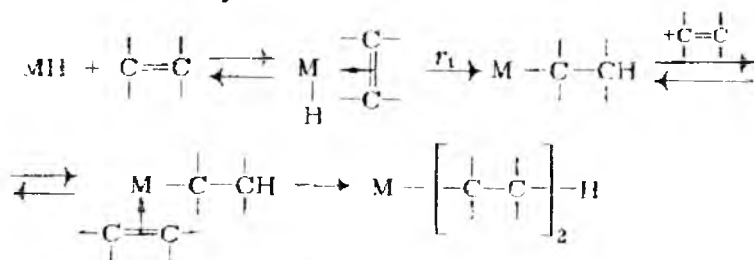
Metall-allil mexanizmi allil kompleksi hosil boruvchi oksidlanishli biriktirish bosqichini o'z ichiga oladi. Keyin izomerlangan olefinni eliminirli qaytarilish jarayoni boradi, ya'ni



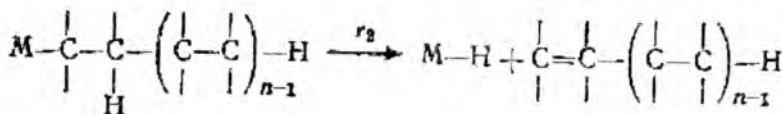
Bunday mexanizm izomerlanish reaksiyasi borishi uchun metall $(n+2)^+$ qiymatli oksidlanish darajasi va ikkita erkin koordinasion joyi bo'lishi kerak. Bu joylarda gidrid ionii va hosil bo'layotgan allil liganda birikadi.

Olefinlarni oligomerlanishi va izomerlanishi. Bu reaksiyalarning katalizatorlari sifatida davriy sistemaning IV-VI va VIII guruh metallari komplekslari ishlatiladi.

Bunday jarayonlarda M-H va keyinchalik M-C bog'larga olifenlar ketma-ket birikishi natijasida oligamerlanish va polimerlanish reaksiyalari boradi:



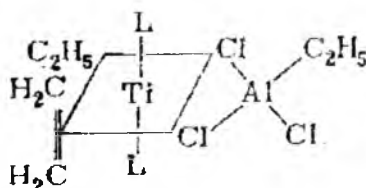
Polimer zanjirini ko'pyishi dastlabki metall gidridini regeneratsialanishi hisobidan boruvchi β - eliminirlash reaksiyasi bilan tamom bo'ladi:



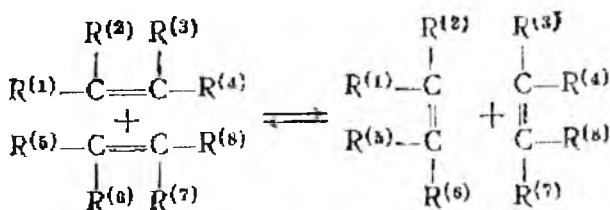
Oligamerlanish va polimer zanjirining uzunligi M-H bog'ga olefinniolib kirish va β -eliminirlash reaksiyalari tezliklariga bog'liq. Agar $V_1 \gg V_2$ bo'lsa polimerlanish darajasi (p) 2000dan yuqori bo'lgan yuqori molekullari polimer hosil bo'ladi. V_1 va V_2 larni o'lchash mumkin bo'lgan qiymatlarida oligamerlanish darajasi yoki o'nga teng bo'lgan oligamerlar, agar $V_1 \gg V_2$ bo'lsa olifenni selektiv tarzda dimerlanishi vujudga keladi. V_1 va V_2

larni o'zaro nisbailari metall tabiati, uni oksidlanish darajasi va ligandasining o'ralishga bog'liq.

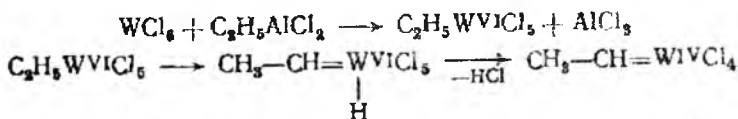
Polimerlanish reaksiyalarini katalizatori sifatida davriy sistemaning IV-IV guruhi metallarining komplekslari ishlatiladi. Dimerlanish jarayonlarini esa VIII- guruh metallai kompleksi katalitik ravishda tezlashtiradi. Jumladan, $\text{HNi}^{2+}\text{LXS}$ (bu yerda S-erituvchi, X-anion) kompleksi katalizatorligida dimerlanish, alkilalyuminiy va Ti (yoki V, Cr, Zr) dan tashkil topgan L_2TiCl_2 va $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ kompleksi katalizatorligida polimerlanish reaksiyalari olib boriladi:



Alkilen qoldiqlarini ikkita olefin molekulasida orasidagi almashinish jarayoni metatezis (qayta proporsiolanish) deb ataladi, masalan,

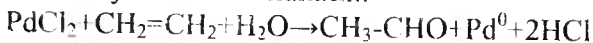


Bunday reaksiyalarning faol katalizatorlari bo'lib, ko'pgina metallarni alkilidienli komplekslari hisoblanadi. Ular quyidagicha hosil bo'ladi:



Organik birikmalarni geterolitik oksidlanish mexanizmi metall kompleksini ichki koordinasion qobig'ida ro'y beradi. Masalan, sanoat miqyosida boruvchi etilenni xavo kislorodi bilan miss-

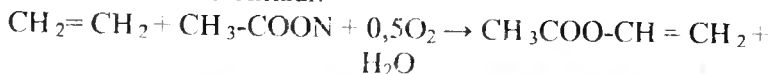
palladiy gomogen katalizatori ishtirokida asetaldegidgacha oksidlanish reaksiyasini olish mumkin:



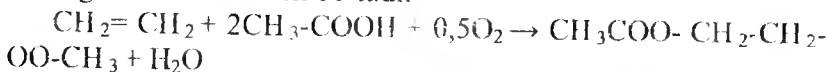
Pd^0 metalli SuCl_2 ishtirokida Pd^{2+} gacha oksidlanadi va bu vaqtda olingan Cu_2Cl_2 molekulyar kislorod yordamida Cu_2Cl_2 oksidlanadi:



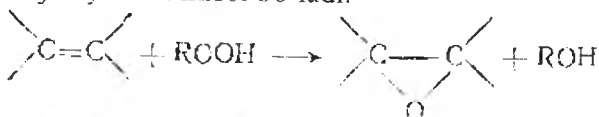
Shu katalizator yordamida vinilasetatni sirka kislotasini etilen ishtirokida oksidlab olinadi:



Agarda CuCl ni miqdori PdCl_2 ni miqdoriga nisbatan oshib ketsa glikol efirlari hosil bo'ladi:

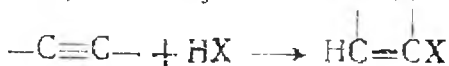


Metallkompleks katalizatorligida organik moddalar molekulasiga kislorodni olib kirishni geterolitik reaksiyasiga sanoatda qo'llaniladigan gidroperoksidlar bilan olefinlarni epoksidlash jarayonlari misol bo'ladi:

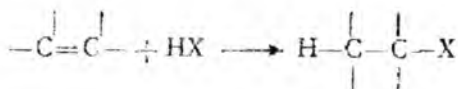


Bu reaksiyani Mo,V,W,Ti metallari komplekslari katalitik tezlashtiradi.

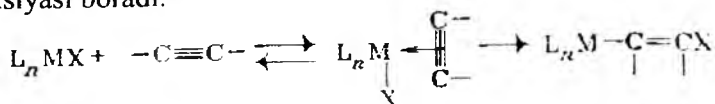
Katalitik xossaga ega bo'lgan (HX) moddalarni olefin va asetilenga birikishi ham metall komplekslari katalizatorligida sodir bo'ladi. Hg(II) , Cu(I) , Zn(II) , Cd(II) , Rh(I) , Pd(II) kabi metall komplekslar yordamida juda oson boradi:



Bunda, $\text{X}=\text{OH}$, OR , OCOR , HR_2 , Cl , Br , F , CN , SiR_3 . Xudi shunday tarzda olefinlar ham birikadi.



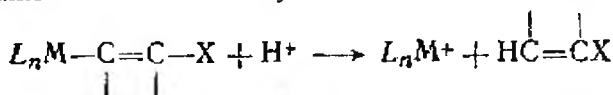
HX larni asetilenga birikishida oraliq bo'yicha kiritish reaksiyasi boradi.



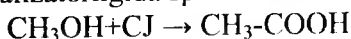
Yoki quyidagicha



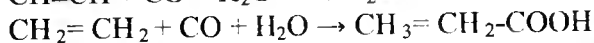
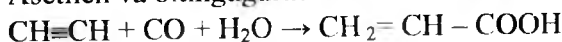
Bunda hosil bo'luvchi oraliq metallorganik birikmani protolizlanishi hisobidan reaksiya mahsuloti hosil bo'ladi:



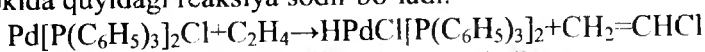
Uglerod oksidi asosida sintez qilish. Metall komplekslari katalizatorligida spirtlarni karbonlash jarayonlari boradi, ya'ni



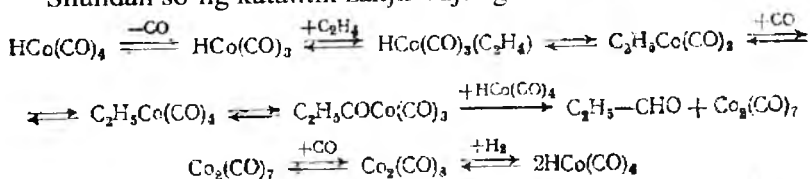
Asetilen va oltingugurtlarni karbonlanishi esa



Olefinlarni karboksillashda Co, Pd, Rh metallini komplekslari ancha faol katalizatorlardir. Masalan, palladiy kompleksi ishtirokida quyidagi reaksiya sodir bo'ladi:



Shundan so'ng katalitik zanjir vujudga keladi:



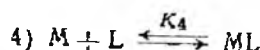
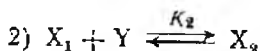
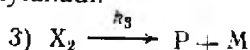
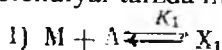
Amalda Rh metallarning komplekslari ko'proq katalizator sifatida foydalaniladi.

Metallkomplekslari katalizatorligida boruvchi reaksiya kinetikasi ifodalash quyidagicha amalga oshiriladi:

Bu xil reaksiyalar quyidagicha borsin:



Bu reaksiya A va Y reagentlarni metall kompleksining koordinasion qobig'iga ketma ket kiritilgan va X_2 kompleks monomolekulyar tarzda mahsulotga aylanadi.



Bunda, M – ligandani metall bilan kompleksni bu kompleks dissosialanmaydi va reaksiya davomida o'rin almashmaydi, X_1 va X_2 – oraliq komplekslar.

Yuqoridagi (3) reaksiya tezligi teng

$$V = k_3[X_2] \quad (5.43)$$

Reagentlar va ligandaning konsentratsiyasini $[A]=C_A$; $[Y]=C_Y$; $[L]=C_L$ va katalizatori dastlabki konsentratsiyasini S_m deb belgilasak, unda

$$C_M[M] + [ML] + [X_1] + [X_2]$$

Buni yuqoridagilarga qo'llab ko'rsak unda

$$C_M = [M] + K_4[M] C_L + K_1[M] C_A + K_2 K_1 [M] C_A C_{Y,0}$$

$$\text{yoki } C_M[M] = 1 + K_4 C_L + K_1 C_A + K_1 K_2 C_A C_{Y,0} = F_M \quad (5.44)$$

Bu yerda, F_M - katalizatori ortiqcha komplekslanishi deb ataladi. F_M qiymati $[M]$ ga nisbatan kichik bo'lganida bir soni dan boshlanadi. (5.43) tenglamadagi $[X_2]$ teng bo'ladi:

$$[X_2] = K_1 K_2 [M] C_A C_{Y,0} = K_1 K_2 C_A C_{Y,0} \frac{C_M}{F_M} = \frac{K_1 K_2 C_M C_{Y,0} C_A}{1 + K_4 C_L + K_1 C_A + K_1 K_2 C_A C_{Y,0}}$$

U holda (3.43) – kinetik tenglama quyidagi ko'rinishiga keladi:

$$v = \frac{K_1 K_2 k_3 C_M C_{Y,0} C_A}{1 + K_4 C_L + K_1 C_A + K_1 K_2 C_A C_{Y,0}} \quad (5.45)$$

Nukleofil katalizdagi reaksiya tezligini e'tiborga olinsa

$$v = \frac{k' C_A}{k'' + C_A} \quad (5.46)$$

Undagi k_1 va k^4 lar teng:

$$k' = \frac{K_2 k_3}{1 + K_2 C_{Y,0}} \quad k^3 = \frac{1 + K_4 C_L}{K_1 + K_1 K_2 C_{Y,0}}$$

Agarda (3.46) k_1 va k^4 larni qiymatlarini qo'yib uni differensialasak

$$\frac{1}{v} = \left(\frac{1}{k_3 C_M} + \frac{1}{K_1 k_3 C_M C_{Y,0}} \right) + \left(\frac{1 + K_4 C_L}{K_1 K_2 k_3 C_{Y,0} C_M} \right) \frac{1}{C_A} \quad (5.47)$$

kelib chiqadi.

Shunga muvofiq $[1/v - C/C_A]$ koordinatlarda to'g'ri chiziqli bog'lanish kelib chiqadi.

ML kompleksi juda kichik miqdordlarda dissosialangani uchun $K_4 C_L$ qo'shiluvchi qiymati katta bo'ladi. Bunday sharoitda hamma katalizator amalda ML formada bo'lib $C_M \cong [ML]$ ga bo'ladi va (5.45) tenglamani quyidagi ko'rinish oladi:

$$v = \frac{K_1 K_2 k_3}{K_4} \cdot \frac{C_{Y,0} C_M}{C_L} C_A = k_{3\Phi} C_A$$

Bu sharoitlarda kinetik bog'lanishlar birinchi tartibli reaksiya tenglamalari bilan ifodalanadi. Yuqoridagi (1) reaksiyaning muvozanat konstantasi – K_1 qiymati K_2 va K_4 ga nisbatan katta bo'lganligi sababli $K_1 C_A \gg (1 + K_4 C_L + K_1 K_2 C_A C_{Y,0})$ holatda X_1 kompleksni ko'p miqdorda hosil bo'lishini ta'minlaydi va unda $[X_1] + C_M$ teng.

Shunday sharoitda (3.45) kinetik tenglama A bo'yicha nol tartibli reaksiya tenglamasiga o'tadi:

$$v = \frac{K_2 k_3}{K_1} C_{Y,0} C_M = k_{3\Phi} \quad (5.48)$$

Agar $K_1 K_2 C_A C_{Y,0} \gg (1 + K_1 C_A + K_4 C_L)$ (bunda K_2 ni qiymati kata yoki $C_{Y,0}$ ko'p miqdorda olingan) bo'lsa hammasi X_2 kompleks bilan bog'lanadi va natijada reaksiya tezligi ikkala reagent konsentratsiyasiga bog'liq bo'lmaydi. Reaksiya tezligi katalizator konsentratsiyasiga orqali aniqlanadi ($[X_2] \cong C_M$);

$$v = k_3 C_M \quad (5.49)$$

Agar $[k_1 k_2 C_A C_{Y,0} \ll (1 + k_1 C_A + K_4 C_L)]$ bo'lsa u holda X_2 kompleksga metallni kam birikishini va $X_1 + Y \rightarrow P + M$ reaksiyasida muvozanat qaror topilmasligi anglatadi. Kinetik tenglama bunday sharoitda quyidagi ko'rinish ega bo'ladi:

$$\nu = \frac{K_1 K_2 K_3 C_M C_{Y,0} C_A}{1 + K_1 C_A + K_4 C_L} \quad (5.50)$$

Muvozanatga keladigan reaksiyalar natijasida metall saqllovchi boshqa komplekslarni hosil bo'lsa (5.45) tenglama boglangan yangi hadlarni hisobidan ancha murakkablashadi.

Shu sababli metall kompleksli katalitik jarayonlarda boruvchi barcha reaksiyalarning tezlik va muvozanat bog'lanishlari xususiyatlarini belgilash va tahlil qilish uchun maxsus ilmiy tadqiqot olib boriladi.

5.11. Immobilizon gomogen katalizatorlari

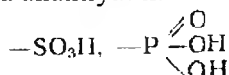
Yuqori aktivlik va tanlovchanlik (selektivlik) xossalari bog'lanishiga qaramasdan gomogen katalizatorlarni sanoat ishlab chiqarish texnologiyalarida qo'llash chegaralangan. Bundan tashqari gomogen katalizatorlarni reaksiya aralashmasidan ajratib olish va uni regenerasiya qilish ancha qiyinchiliklar keltirib chiqaradi. Gomogen va geterogen katalizatorlarning afzallik xossalari birlashtirish faqat gomogen katalizatorlarni qattiq yoyuvchilar (tregerlar) bilan bog'lash orqali bog'lash, ya'ni immobilizatsiyalash mumkin. Tregerlar (qattiq g'ovakli materiallr bo'lib) sifatida tuproq, silikagel, asbest, ko'mir, metall oksidlari yoki metall ishlatiladi. Ma'lum reaksiya va katalizator uun yoyuvchi tanlashda yoyuvchining tabiatini va uning xossalari e'tiborga olish kerak. Gomogen katalizatorlarni qattiq yoyuvchining tabiatini va uning xossalari e'tiborga olish kerak. Gomogen katalizatorlarni qattiq yoyuvchilarga biriktirish kimyoviy bog'lanishlar orqali amalga oshiriladi. Yoyuvchi ta'sirida katalizator tabiatining o'zgarishi hamda jarayonning yo'nalishi o'zgarishi mumkin. Masalan, mis katalizatori etil spirtini vodorodsizlantirib (degidrogenlab) asetaldegidga aylantiradi. Xuddi shu mis ko'mir yoyuvchiga biriktirilganda spirtni etilen bilan suvga parchalash reaksiyalarini borishga olib keladi.

Organik yoki noorganik yoyuvchilarga katalizatorlarni biriktirib foydalanish ancha keng tarqalgan usul. Erituvchi va

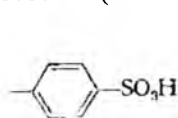
suvda erimaydigan organik yoyuvchilar sifatidapolistirol va uning sopolimerlari (butadiyen, divinilbenzol) ishlatiladi. Shunday maqsadlar uchun turli polamidlar, polivinilpiridin va boshqalardan foydalanish mumkin.

Katalitik faol guruhlar bilan biriktirilgan organik polimerlar gel ko'rinishida bo'ladi. Ularning ichki yuzasi tarmoqlangan bo'lib 20–70 m²/g ga teng. Yirik g'ovaklari diametri 10–70 nm ni tashkil etadi. Organik yoyuvchilarni kislota yoki asosli guruhlar bilan kimyoviy bog'lanish, yoxud shunday guruhlar bor bo'lgan monomerlarni polimerlanish natijasida ion almashivu smolalar hosil bo'ladi. Bu smolalar eritmalardan turli kation yoki anionlarni ajratib olishda qo'llaniladi.

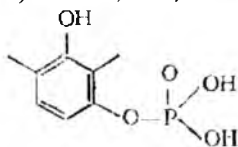
Kislotali katalizda kation almashuvchi smolalar (kationlar) katta ahamiyat kasb etadi.



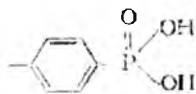
Kationlar o'zining tarkibida kuchli kislotalik xossaga ega guruhlarini tutadi. Ularga sulfopolistirol (KU-2 va boshqa) va fosforli (II-RR kationiti, III-CR, KR) kationitlari keladi:



I



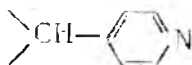
II



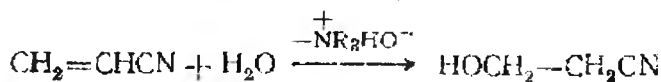
III

Sulfopolistirol kationlarida kislotalik xossaga ega guruh miqdori 3–5 mekv/g ga mekv/g ga teng. Kationitlarni qullanshi tufayli reaksiyona massada kislotalik xossaga ega bo'lgan guruhlar miqdori ko'pligi uchun reaksiya gomogen katalizga nisbatan ancha tezlikda boradi. Bundan tashqari reaksiya temperaturasi ham uncha yuqori bo'lomaydi, masalan, KU kationitlari qo'llanilganda temperatura 140°C, CR, KR da 150°C, RR da 80°C ga teng. Unda yuqori temperaturalarda katalitik aktiv guruhlarini ajralib (terik destruksiya ketishi) mumkin.

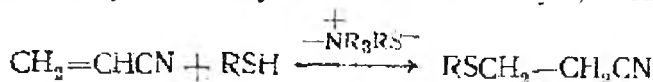
Nukleofil va asosli katalizda anionalmashuvchi smolalar (anionitlar) qo'llaniladi.



Anionlar $\sim\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{NR}_3\text{HO}^-$ (polistirol asosli AV-17 anioniti), (polivinilpiridinda) guruhlarini tarkibida tutadi. Kationitlarga nisbatan anionitlar termik chidamchiz hisoblanadi. Shu sababli $60-70^\circ\text{S}$ da boradigan reaksiyalarda qo'llaniladi. Anioitlar akrilonitrilga suvni (nukleofil katalizda) birlashtirish reaksiyasida katalizatorlik xossasini samarali namoyon etadi.

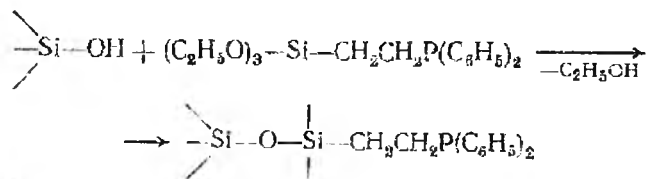


Anionitga birkkan boshqa guruhlar ham nukleofil kataliz mexanizmi bo'yicha reaksiyani borishini ta'minlaydi, masalan,



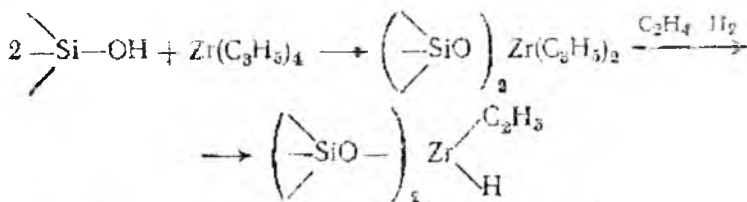
Organik yoyuvchilar oxirgi yillarda metall komplekli katalizatorni immobilizatsiyalash uchun keng qo'llanilmoqda. Olefinlarni gidridlash reaksiyalaridagi radiy kompleksi immobilizatsiya qilinadi. Olefinlarni oligomerlashda $\sim\text{R}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{-RhCl}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ katalizatorlar ishlayapti.

Organik polimer yoyuvchilar bilan birga hozir alyumosilikatlar va silikagel kabi noorganik minerellardan ham foydalanilmoqda. Noorganik yoyuvchilar bilan birlashtirilgan gomogen katalizator termik jihatdan chidamli va mexanik pishiqdir. Silikagelning OH guruhlarini bilan metall kompleksini geterogenizatsiyalash kremniyorganik liganda asosida quyida reaksiya bo'yicha amalga oshadi:



Keyingi ligandl bilan metall kompleksini almashinishli hisobidan gidridlanish, karbonillash reaksiyalari uchun immobilizion katalizatorlarini olish mumkin. Metall kompleksiga

yoyuvchining OH yoki SiO-guruhlarini to'g'ridan to'g'ri ta'sir ettirish ham mumkin:



Sirkoniyning olingan bu kompleksi olefinlarni polimerlashning aktiv katalizatoridir. Silikagel, alyumosilikatlar va alyuminiy oksidlari bilan $\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ va $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ larni o'zaro ta'sirlanadi. Noorganik yoyuvchilarda tayyorlangan metall kompleksli katalizatorlar yuqori temperaturada boruvchi gaz fazali jarayonlarda (degidridlash, degidrokondensasiya va degidrosiklizasiyalash) qo'llanilmoqda. Masalan, $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ kompleksini alyuminiy oksidida biriktirib uglevodorodlarni degidridlash reaksiyalarini katalizatori sifatida ishlatiladi.

5.12. Geterogen-katalitik reaksiyalar. Geterogen katalizatorlar

Asosiy organik va neft kimyo sintezi sanoatidagi gidridlash va degidridlash, ko'pgina oksidlash, gidridlash va degidratlash, alkillash hamda boshqa jarayonlar geterogen-katalitik reaksiyalar yordamida amalga oshiriladi. bu xil jarayonlarda ko'pincha katalizator qattiq modda holida, reagentlar esa suyuq yoki gaz (bo'g' da bo'lishi mumkin. Geterogen-katalitik reaksiyalari fazalarga chegarasida boradi, shunga muvofiq, bu xildagi birin-ketin boradigan quyidagi uch bosqichdan iborat bo'ladi:

– Dastlabki moddalarni katalizator yuzasidagi so'rilib diffuziylanish,

– Katalizator yuzasidagi reaksiyalar,

– Mahsulotlarning katalizator yuzasidan hajmga desorbsiya bo'lish yoki aktiv markazlarni bo'shashi.

Bu bosqichlarda boruvchi jarayonlarning qaysi biri sekin bo'lsa, reaksiyaning umumiy tezligi shu bosqichning tezligiga teng bo'ladi. Shunga ko'ra ushbu bosqichga chegaralovchi –

belgilovchi (limitlovchi) bosqich deyiladi. qaysi bosqichning belgilovchi (chegaralovchi) bo'lishligi katalizatorning xossaga (aktivligiga) va reaksiyani borish sharoitiga bog'liq.

Geterogen – katalitik reaksiyalarda gomogen fazali jarayonlarga nisbatan hosil bo'luvchi mahsulotlarni miqdoriy hajm birligiga ko'ra katalizatorlar kam sarflanadi va zaharli oqava suvlarni chiqishi kamayadi (yoki ayrim holatlarda umuman hosil bo'lmaydi). Bundan tashqari geterogen kataliz vaqtida jihoz va qurilmalarni korroziyalanish yuqori emas. Geterogen-katalitik jarayonlarni olib borilish usuliga nisbatan quyidagi turlarga bo'linadi:

a) qo'zg'almas (stasionar) holda ishlovchi katalizatorlar bilan (bunda katalizator donachalarini kattaligi 0.3–1.0 sm).

b) qo'zg'aluvchan (suzib yuruvchi, dispergirlangan) holda ishlovchi katalizator bilan. Bunday sharoitda katalizator maydalangan ko'rinishda ishlatiladi va reagentlar oqimi ta'sirida qo'zg'aluvchan holda bo'ladi.

Uglevodorodlarni geterogen-katalitik oksidlanish reaksiyalari asosiy organik sintez texnologiyasida ko'p amalda qo'llaniladi. Ular ichida quyidagilar eng asoslari bo'lib hisoblanadi:

1) olefin va ularning birikmalarini to'yingan uglerod atomi bilan oksidlash.

2) olefinla va boshqa uglevodorodlarni ammiak ishtirokida (ammoroliz) oksidlash:

3) aromatik va boshqa uglevodorodlarni oksidlash (bularda di yoki tetrakarbon kislotalarini angidridi hosil bo'ladi):

4) etilen oksidni tug'ridan tug'ri sintez qilish:

Keltirilgan bu jarayonlar akril va metakril kislota, akrilonitril, malein va ftalat angidrid kabi monomerlarni, plastifikator, erituvchi va boshqa zarur moddalarni (etilenoksid, nitril, akrolein) sanoat miqyosida olishda katta amaliy ahamiyatga egadir.

Geterogen – katalitik jarayonlarda katalizator aktivligiga turli faktorlar (temperatura, bosim, katalizatorni maydalanganlik darajasi) ta'sir ko'rsatadi:

Temperatura katalizatorning aktivligiga eng ko'p ta'sir etadi. Har bir katalizator tarkibi va tayyorlanish sharoitiga qarab ma'lum

reaksiya uchun birorta temperatura oralig'ida eng yuqori aktivlikka ega bo'ladi. Odatda, katalizator qancha aktiv bo'lsa uning past temperaturadagi aktivligi shuncha yuqori bo'ladi va temperaturaning katalizator aktivligiga ta'siri keskinroq seziladi. Temperaturaning katalizator normal ishlaydigan ish temperaturasidan oshishi uning aktivligini kamaytiradi va xatto, uni butunlay passiv qilib qo'yadi. Shuning uchun geterogen – katalitik reaksiyalarda temperaturaning o'zgarib turishi va ayniqsa, uni haddan tashqari oshib ketishi katalizator faoliyati uchun xavflidir. Shunga ko'ra reaksiya natijasida, masalan, ekzotermik reaksiyalarda issiqlikni keraksiz qismini reaksiya muhitidan (zonasidan) chetlatib turishi kerak bo'ladi. Ba'zan temperatura minimum ish temperaturasidan oshganida katalizatorning aktivligi uzluksiz oshmaydi, balki ma'lum temperaturadan so'ng aktivlik o'zgarmas bo'lib qoladi. Bu hol gidrogenlash reaksiyalarida ko'p uchraydi. Katalizatorning aktivligi namoyon bo'ladigan minimum temperatura katalizatorning qanday tayyorlanganligiga va reaksiya mexanizmiga bog'liq.

Bosim o'zgarishi bilan geterogen-katalitik reaksiyalarning unumi o'zgaradi. Lekin, geterogen-katalitik reaksiyalarda jarayonning birinchi bosqichi adsorbsiyalanish bo'lgani uchun bosim o'zgarishi bilan reaksiyaning tezligi, binobarin, katalizatorni aktivligi ham o'ziga xos ravishda o'zgaradi. Bunday reaksiyalarda effektiv konsentratsiya gaz muhitidagi gazlarning parsial bosimiga emas, balki ularning katalizatorga adsorbsiyalangan konsentratsiyasiga teng bo'lgani va adsorbsiyalanish to'yinuncha bu konsentratsiya osha borgani sababli, to'yinish bosimigacha bosim oshishi bilan reaksiyaning tezligi ham ortadi, shuning uchun bosimning o'zgarishi faqat molekular sonining o'zgarishi bilan boradigan reaksiyalarning tezligini emas, hatto molekular soni o'zgarmasdan boradigan reaksiyalarning tezligini ham o'zgartiradi. Adsorbsiyalanish to'yinish bosimidan so'ng yuzadagi konsentratsiya o'zgarmanligi uchun yuqori bosimida reaksiya tezligini o'zgartira olmaydi. Bosim o'zgarishi bilan reaksiya tezligini

ortishi yoki kamayishining tabiati turlicha bo'lishi mumkin. Bu o'zgarish ba'zan to'g'ri chiziqli bog'lanish qonuni asosida, ko'pincha esa o'ziga xos tarzda sodir bo'ladi. Bosimning ortishi yoki kamayishi reaksiyaning yo'nalishini ham o'zgartiradi. Masalan, N_2 bilan SO_2 . SO orasida boradigan reaksiyada oksidli katalizator ishtirokida yuqori bosimda olib borilsa, metil spirt, juda yuqori besimlarda esa yuqori molekulali spirtlar hosil bo'ladi.

Katalizatorni maydalanganlik darajasini ta'siri ham mavjud. Ma'lum miqdordagi katalizator donachalarining o'lchami kichraygan sari uning yuzasi ortib boradi, natijada katalizatorning aktivligi oshadi. Ikkinchi tomondan uning donachalari kichiklashgan sari reagentlarning diffuziyalanishi kamayadi, bu esa katalizatorning faolligini susayishiga olib keladi. Ko'pincha katalizatorlar aktivligini oshirish uchun qo'shimcha moddalar, ya'ni aktivlovchilar (yoki promotorlar) qo'shiladi. Masalan, seriy va toriy metallari gidrogenlovchi katalizator bo'lib hisoblanmaydi. Lekin ularning har birini nikelga 5% dan qo'shilsa hosil qilingan katalizator CO_2 ni CH_4 ga aylantirishda ishlatiladi va bunda katalizator aktivligi 10-marta oshadi. Al_2O_3 dan 14.5% miqdorda nikelga qo'shib tayyorlangan katalizator gidrogenlash jarayonini 15-marta oshiradi. Ko'pincha katalizatorlar g'ovak materiallar (moddalar) yuzasiga surtilgan, ya'ni yoyilgan holda qo'llaniladi. Bunday g'ovakli moddalar katalizator **yoyuvichlari** yoki **tregerlar** deb ataladi. Yoyuvichlar sifatida ko'pinchva tuproq, asbest, ko'mir, metallar, metall oksidlari, silikagel va shularga o'xshash moddalar ishlatiladi. Yoyuvchi ta'sirida katalizatorlar tabiatining o'zgarishi va shuningdek uning yo'nalishi ham o'zgarishi mumkin. Masalan, mis katalizatori etil spirtini vodorodsizlantirib (degidrogenlash) asetaldegidga aylantiradi. Xuddi shu misni ko'mirga yoyilgan katalizatori spirtni etilen bilan suvga parchalaydi.

Geterogen fazali jarayonlarda katalizator sifatida qo'yidagilar ishlatilishi mumkin:

I. O'zgaruvchan valentli xossiga ega bo'lgan davriy sistemaning I-guruhchasi (Cu, Ag) va III-guruh (Fe, Ni, Co, Pt.

Pd) metallari. Bular ichida kumushdan tashqari barcha metallar gidridlash reaksiyalarida, mis va kumush oksidlanish va oksidlanishli degidriqlash (masalan, etilen oksidni Ag ishtirokida sintez qilish, metanoldan formaldegidni va spirtlardan Ag va Cu ishtirokida ketanollarni olish) reaksiyalarida katalizator sifatida qullaniladi.

2. Yarim o'tkazgich bo'lib hisoblanadigan metall oksidlar masalan, ZnO , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , WO_3 , MoO_3 , Y_2O_5 va boshqalar. Bu xildagi katalizatorlar metall oksidlarini aralashmasidan ham iborat bo'ladi, masalan xromitlar ($\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{CuO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$), molibdatlar ($\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MoO}_3$), volfratlar ($\text{CaO} \cdot \text{WO}_3$), vanadatlar va boshqalar. Bu katalizatorlar gidriqlash (metanolni xromitlar ishtirokida sintez qilish), degirirlash (Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , CrO), oksidlash (Y_2O_5 katalizatorligida naftalin va o-ksilolni ftalat angidridga aylanish, molibdatlar ishtirokida propilenni akrolein va akril kislotasiga oksidlanishi), oksidlanishli ammonoliz (molibdatlar katalizatorligi propilen va amuniakdan akrilonitrilni hosil bo'lish reaksiyasi).

3. Metall oksidlari (Al_2O_3 , SiO_2), ularning o'zaro va neytral tuzlari – [$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaHPO_4], MgHPO_4], shu jumladan, tabiiy va sintetik alyumosilikatlar [$(\text{Al}_2\text{O}_3)_m$, $(\text{SiO}_2)_n$ (H_2O) $_r$] va seolitlar. Bu xildagi katalizator ishtirokida kislota-asos katalizi mexanizmi bo'yicha sodir bo'ladigan reaksiyalar boradi. Masalan, neftning uglevodorod fraksiyalarini alyumosilikat va seolitlar katalizatorligida krekingsh, Al_2O_3 ishtirokida degidratlash va gidratlash, aynlarni spirtlardan sintez qilish jarayonlari.

4. Kislotalar va tashuvchilardagi ularni tuzlari. Bunday katalizatorlarni tarkibiga nisbatan kislotali yoki metall komplekli kataliz mexanizmi bo'yicha boruvchi jarayonlar o'tkaziladi. Masalan, H_3PO_4 etilenni gidratlashda, spirtlarni degidratlashda, olefinlarni oligomerizatsiyalashda, ZnCl_2 metanolni gidroxlorlashda, HgCl_2 katalizatorlari C_2H_2 va HCl lardan vinilxloridni olishda, $\text{Zn}(\text{OOCCH}_3)_2$ katalizatori esa C_2H_2 dan vinilasetatni sintez qilish reaksiyalarida qo'llaniladi va hokozo. Bu turdagi katalizatorlarni immobilizon gomogen katalizatorlar xiliga kiritish mumkin.

5. Bifunksional katalizatorlar. Bunday katalizatorlar metall oksidi yoki kislota tipidagi tashuvchi (Al_2O_3 , alyumosilikatlar) o'zgaruvchan valentli metall yoki uni oksidi bilan aralashtirilgan (kombinasiyalashtirilgan) birikmalardir. Bu xil katalizatorlar turli ko'rinishdagi reaksiyalarni bir vaqtda olib borish uchun qo'llaniladi. Kombinasiyalashgan tarkibli birinchi xil katalizator $\text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ etanoldan butadiyen-1.3ni sintez qilishda qo'llanilgan. Ma'lumki, butadin-1.3ni sintez qilish aldolli kondensasiya, degiratasiya va degidritlash reaksiyalaridan iboratdir. Xozirgi vaqtda neft fraksiyalarini riforming qilish tashuvchi Al_2O_3 bo'lgan Pt katalizatorlarida, uglevodorodlarini izomerlash reaksiyalari esa kislotali tashuvchiga Pt va Pd joylashtirilgan katalizatorlarda olib borilmoqda.

Geterogen katalizatorlar qo'yidagi asosiy talablarga javob berishlari belgilangan:

- yuqori katalitik aktivlik,
- asosiy reaksiyaga nisbatan talab darajaisdagi tanlovchanlik (sektivligi);

- katalizatorni barcha xossalarini yo'qotmagan holda uni tayerlash va olish jarayonini oddiyligi;

- siqilgan, ishqalanish, urilish va boshqa shu kabilarga mexanik chidamlilik;

- katalizatorni ishlatish muddati davomida o'zini barqarorligini (stabilligini) saqlab qolish va uni aktivligini qayta tiklash (regenerasiyalash) mumkinligi;

- ma'lum miqdordagi mahsulot ishlab chiqarishda katalizatorni iqtisodiy samara berish.

Yuqorida keltirilgan bu talablar katalizatorni tarkibini yaratish va uni olish davrida amalga oshiriladi.

Geterogen katalizatorlar tarkibiga odatda ko'pincha turli qo'shimchalar qo'shiladi. Bu qo'shimchalar modifikatorlar deyiladi. Modifikatorlarni katalizatorlarga qushishdan iborat asosiy maqsad ularni aktivligini oshirish, tanlovchanlik va stabilligini ta'minlash, mexnaniq va strukturaviy xossalarini yaxshilashdan iborat. Fazali va strukturali modifikatorlar katalizatorni aktiv fazasini yoki g'ovaklilik tuzilishini

barqarorlashtiriladi (stabillashadi). Jumaladan, gidrirlashdagi mis-xromitli katalizatorlarida xrom oksidi mis oksidini aktiv bo'lmagan formaga o'tishiga yo'l qo'ymaydi. Agar temir katalizatorga 1% Al_2O_3 qo'shilsa uning yuzasi ancha ortadi, g'ovaklarni bekilib qolish va qaynab chiqishni oldi olinadi. Ayrim modifikatorlar katalizatorlarning ishlash barqarorligini (stabillik) sezilarli tarzda oshiradi yoki katalitik aktivlik xarakterini kuchli o'zgartirib yuboradi. Masalan, ruh oksidiga katalizatoriga ishqorlar qo'shilsa metanolni sintez qilish jarayonida yuqori molekulyar spirtlar hosil bo'lishi tomoniga yo'naladi, yoki sintinni olishda ishlatiladigan kobalt katalizatorlarini xossalari ham shunga o'xshash o'zgaradi.

Aralash katalizatorlarda komponentlarni miqdorini o'lchash mumkin bo'lgan holatda bo'lib, ular yanada kuchli aktivlikka ega bo'lgan yangi birikmalarni hosil qilishi mumkin. modifikatorlar qatoriga qimmat hisoblanish metall katalizatorlarini (Ni, Co, Pt, Pd) tejash uchun ishlatiladigan tashuvchilarini (treger) kiritish mumkin. Tashuvchilarini katalitik jarayondagi qo'yidagi misol bilan ifodalash mumkin: aktivlangan ko'mirga joylashtirilgan platina rolini katalizatorligida metilsiklopentanni degidriklanish metilsiklopentanni va pentadiyenni hosil bo'lishiga, agar Pt ni Al_2O_3 ga joylashtirilsa degirirlash jarayonida metilsiklopentandan benzol va siklogeksan hosil bo'ladi. Boshqa holatlarda tashuvchilar katalizatorni aktivligi va tanlovchanligini o'zgartiradi. shunga ko'ra, katalizatorni tashuvchilarini tanlash ma'lus bir jarayon uchun optimal katalizator yaratishda muhim o'rin egallaydi.

Sanoat korxonalarida qo'llaniladigan katalizatorlarini quyidagi turlari mavjud:

1. cho'ktirilgan (tuzli, oksidli) – ko'rinishi yaxlit (monolit), tabletka yoki formalin ko'rinishida;
2. tashuvchilardagi katalizatorlar (tuzli, oksidli, metalli) – donga o'xshash, tabletka ko'rinishida va formalin;
3. tabiiy (silikat va alyumosilikatlar);
4. qotishma holidagi (metali oksidli), jumladan sim, spiral shaklida metallar.

5. skeletli (metalli).

Katalizatorlarni olish usuli ularning xossalariга katta ta'sir o'tkazadi. Reaksiyalar katalizator yuzasida borganligi uchun yetarli g'ovaklarga ega yuzali katalizator yaratish talab egaladi. Turli reaksiyalar uchun tor yoki keng g'ovaklar kerak bo'ladi. Katalizatorlarni shakli va o'lchami (formasi) ham muhim o'rin tutadi. Bu xossalari katalizatorlarni nisbiy unumdorligini va katalizator qatlamini gidravlik qarshiligini aniqlab beradi.

Katalizatorlar ikki xil quruq va ho'l usul bilan tayyorlanadi. Bu usullar ichida ho'l usuli ko'p tarqalgan. Bunda katalizatorni asosiy aktiv asosi suvli eritmadan gel ko'rinishida turli cho'ktiruvchilar yordamida olinadi, masalan:

Tuzlarning aralashmasidan bir yoki undan ko'p gidroksidlarni cho'ktirib proomtorlangan aralash katalizatorlarni tayyorlash mumkin. Shu usul bilan sintetik tashuvchilar olinadi. katalizatorlarning aktivligiga reagentlarni tanlash bilan birga ularni tozaligi ham katta ta'sir ko'rsatadi. Katalizatorni aktivligi va g'ovakligi tuzilishiga ega bo'lishsa cho'ktirish jarayonini tezligi va temperaturasi, eritmalar konsentratsiyasi, cho'kmani hosil bo'lish vaqti, muhim rN va boshqalarga bog'liq. Katalizator tuzilish (strukturasi) olingan cho'kmani keyingi qayta ishlashga bog'liq, ya'ni begona ionlardan yuvish, filtrlash, quritish va toblashga (prokalka) bog'liq.

Katalizatorni kerakli o'lchamli donachalar va shakllarga (forma) o'tkazishni bir nechta usullari mavjud. Bu usullar katalizatorlarni mustahkamligini ta'minlash kerak. Buning uchun quritilgan cho'kma (gel)dan monlit (yaxlit) katalizator hosil bo'ladi va uni keyin kerakli o'lchamga keltirish uchun yanchiladi. Tabletk va boshqa ko'rinishidagi katalizatorlar kukun holdagi materiallarni ho'lligida shakllantiriladi. Uni mustahkamligini ta'minlash uchun toblanadi.

Tashuvchilarda katalizatorlar shimdirish usuli bilan tayyorlanadi. Odatda oldindan tashuvchi borilgan shakldagi tashuvchiga bir necha marta tuzning suvli eritmasi shimdiriladi, keyin filtrlanadi va zarur bo'lsa quritiladi va toblanadi. Agarda metall oksidi Katalizatorni aktiv qismi bo'lib hisoblansa, uning

shimdirish termik beqaror bo'lgan tuzlari yoki aralashmalari bilan (nitratlar, oksalatlar, shu metallni ammoniyli tuzlari) bilan olib boriladi, natijada ular katalizatorni toblash vaqti oksidlarga aylanadi. Agar tashuvchilarda metall katalizator tayyorlanayotgan bo'lsa bu oksidlar vodorod ishtirokida erkin metallgacha qaytariladi.

Quruq usul bilan katalizatorlar tayyorlash kam tarqalgan. Bu usul bilan masalan, qotishmali katalizatorlar (oksidli va metali) tayyorlanadi.

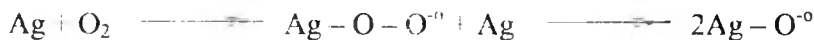
Skeletli katalizatorlar juda aktiv katalizatorlar bo'lib hisoblanadi. Masalan, nikel reney katalizatori shular jumlasiga kiradi. Ayrim qator kamchiliklari bor bo'lsa ham (uzoq muddat ishlatish mumkinmasligi, qimmatligi va boshqalar) bunday xildagi skelet katalizatorlari laboratoriya va ishlab chiqarish sharoitlarida keng qo'llanilmoqda. Nikel-Reny katalizatori nikel-alyumin qotishmasini (odatda 50:50 nisbatda) issiq holdagi natriy gidroksidi bilan ishqorlab olinadi. Bu vaqtda mavjud bo'lgan barcha alyuminiy chiqib ketadi va juda g'ovakli (skeletli) nikel massasi qoladi. Bunday turdagi katalizatorlarni yaratish ustida hozirgi kunda ham ilmiy-tadqiqot ishlarini olib borish davom ettirilmoqda.

Asosiy organik sintez texnologiyasi jarayonlarida organik moddalarni geterogen katalizatorlar yordamida oksidlash reaksiyalari amaliyotda ko'p qo'llaniladi. Bu vaqtda katalizatorlar sifatida metall (Cu, Ag yoki Pt, Pd), metall oksidlari Cu^+ , Cu_2O , V_2O hamda ularni aralashmalari ($ZnO \cdot V_2O_5$, $CoO \cdot WO_3$, $Bi_2O_3 \cdot 2MoO_3$, va boshqa xil moddalar ishlatiladi. Bunday katalizatorlar qalamchalar yoki to'r (setka) masalan, Cu katalizatorlari hamda donachalar shaklida (V_2O_5) tayyorlanadi. Tashuvchilar sifatida Ag, CuO yoki tuzlar qo'llaniladi.

Geterogen katalizatorlar ishtirokida boradigan oksidlanish reaksiyalarida reagentlarni o'zaro to'qnashuv (kontakt) yuzada adsorbsiyalanish sodir bo'ladi. Kislorod dissosiaslanmasdan sorbsiyalanadi, bunda metall unga kerakli elektron

Geterogen katalizatorlar ishtirokida boradigan oksidlanish reaksiyalarida reagentlarni o'zaro to'qnashuv (kontakt) yuzada

adsorbsiyalanish sodir bo'ladi. Kislorod dissosiyalanmasdan sorbsiyalanadi, bunda metall unga kerakli elektronlarni yetkazib beradi va natijada adsorbsiyalangan kislorod ion radikal holatiga o'tadi:



Uglevodorodlar metallarga kamroq sorbsiyalanib qaytar yo'nalishga egadir. Ular oksidli va tuzli katalizatorlar ishtirokida mustahkam sorbsiyalanadi. Bunda bog'larni hosil bo'lishini ta'minlovchi elektronlarni olefinlarni molekulari tomonidan ta'minlanadi, ya'ni:



Geterogen- katalitik oksidlanish jarayonlarini borish mexanizmini 2 turi mavjud. Bunda birinchisi bo'yicha uglevodorod katalizatorni oksidlangan yuzasiga sorbsiyalanadi va keyin oksidlanish mahsulotlarini hosil qiladi:



Umumiy ko'rinishida bu jarayon quyidagicha ko'rinishda bo'lib oksidlanish 85% gacha boradi:



Benzolni malein anhidridga oksidlanish ham shu mexanizm bo'yicha boradi. Geterogen-katalitik oksidlanish jarayonlarida oksidlanish-qaytarish mexanizmi bo'yicha boruvchi jarayonlar ko'p tarqalgan. Bu bo'yicha metall ioniga sorbsiyalangan uglevodorod katalizator panjarasidagi kislorod bilan oksidlanadi va u yana kislorod bilan o'zaro ta'sirlanib oldingi holatiga o'tadi.

Bunday mexanizm bo'yicha ko'proq olefinlar va metilbenzollarni oksidlanish reaksiyalari sodir bo'ladi.

5.13. Geterogen-katalitik reaksiyalari katalizida

adsorbsiyalanish. Geterogen-katalitik reaksiyalar mexanizmi

Geterogen – katalitik reaksiyalar katalizi xodisasi katta amaliy ahamiyatga ega. Yuzaki qaraganda tushunish qiyin bo'lgan hodisalarning ro'y berish oqibatida bu xil kataliz xodisasining

nazariyasini o'rganish zarurati tug'ildi. Hozir bo'nday katalizni to'la-to'kis va mukammal tarzda tushuntirib beradigan yagona nazariya yo'q, lekin katalizning turli tomonlarini alohida tavsiflab beruvchi nazariyalar mavjud. Ammo bu nazariyalar ham to'liq tushuntirib berolmaydi.

Kataliz nazariyasi tarixiy nuqtay nazaridan ikki guruhga: kimyoviy nazariya (oraliq birikmalar hosil bo'lish nazariyasi) bilan fizikaviy nazariyaga bo'linadi. Oraliq birikmalar nazariyasi gomogen katalizni yaxshi tushuntirib bersada, geterogen katalizda kuzatilgan turli faktlarning sababini tushuntirib berolmaydi. Masalan, katalizator yuzasining tuzilishi ta'sirini va zaharli hodisasi singari bir qancha faktlarni tushuntirib bera olmadi. Bundan tashqari bu nazariya kataliz hodisasining faqat kimyoviy tomonini hisobga olgan. So'nggi vaqtlarda bu nazariya katalining fizikaviy tomonini, ya'ni adsorbsiyanishni e'tiborga olganligi sababli kataliz hodisasini to'laroq tushunishga imkon berdi.

Katalizning fizik nazariyasi bo'yicha geterogen-katalitik reaksiyalarni borish mexanizmini birinchi bosqich reagentlarning katalizator yuzasida adsorbsiyanishidir. Bu nazariya adsorbsiyanish jarayoniga asoslanadi. Fizik nazariya geterogen katalitik reaksiyalarni borishidagi ko'pincha kuzatishlar va tajribadan olingan natijalarni tushuntirib bera oldi. Shuning uchun adsorbsiya haqida qisqacha to'xtalib o'tamiz.

Gaz yoki bug'larning qattiq moddalarga yutilishi murakkab jarayon bo'lib, asosan uch xil ayrim-ayrim jarayonlardan, ya'ni adsorbsiyanish, absorbsiyanish va kapilyar suyuqlanish deb ataladigan jarayonlardan iborat.

Gazni yoki bug'ning qattiq modda ichida diffuziyanib, uning butun massasi bo'yicha yutilish, umuman olganda, bir moddaning ikkinchi modda ichida erishi absorbillanish deyiladi.

Gazning qattiq modda yuzasiga zichlanishi va umuman, bir moddaning ikkinchi modda yuzasida ushlanib qolishi adsorbsiyanish deb ataladi. Ko'pincha absorbsiyanish va absorbsiyanish jarayonlari bir vaqtda borganligi sababli uni sorbsiyanish deyiladi. Yutuvchi modda adsorbent (sorbent) deb, yutilayotgan modda esa absorbtiv (sortiv) deb ataladi.

Agar adsorbillanish jarayoni gazning kritik temperaturasidan pastda borayotgan bo'lsa, siqilgan bug' qatlami sorbent g'ovaklarida suyuqlanish mumkin. Bu jarayon, ya'ni bug'ning sorbent g'ovaklarida suyuqlanishi hisobiga boradigan yutilishiga kapilyar suyuqlanish deyiladi. Amalda fizik va kimyoviy adsorbilanish mavjud bo'lib bunda adsorbktiv adsorbent yuzasiga turli kuchlar vositasiga kuchsiz bog'langan bo'lib bir-biriga van-der-Vals kuchi bilan molekulalar urtasida tortishuv sodir bo'ladi. Jumladan, agarda adsorbktiv molekulalari qutblangan bo'lsa u yuzaga oriyentasion kuch bilan tortiladi. Adsorbktiv molekulalari qutblanmagan bo'lsa u holda adsorbent yuzasidagi mavjud zaryadlar yoki dipol molekulalar ta'sirida induksion dipolga ega bo'lishi mumkin. Bunday holda ular yuzasiga induksion kuch ta'sirida tortiladi va nihoyat dispersion kuch bilan vodород bog'lanish vositasida tortiladi. Shu sababli geterogen katalizatorlarning eng muhim xossalaridan biri bo'lib ularni yuzasi, g'ovaklarni o'lchami va tuzilishi, adsorbat bilan adsorbent -katalizator orasidagi o'zaro ta'sirlanishini energiyaviy va muvozanat holatlari hisoblanadi. Adsorbent bilan adsorбилangan molekulalar orasida ta'sir etuvchi kuchlar tabiati kimyoviy kuchlarga yaqin bo'lib u Lengmyur formulasi (qattiq jismga gaz adsorбилangan taqdirda) bilan ifodalanadi:

$$G = a^* (vP) / (1 + vP) \quad (5.51)$$

Bunda G- adsorbilangan gaz miqdori, a^* va v shu izotermaga xos o'zgarish kattaliklar, P - gaz bosimi.

Eritmalarda sodir bo'ladigan adsorbsiya uchun lengmyur tenglamasi quyidagicha yoziladi:

$$G = G_e^* (c) / (1 + k^* c) \quad (5.52)$$

Bu yerda G- solishtirma adsorbsiya, G_e^* - maksimal solishtirma adsorbsiya, c - eritmaning adsorbsion muvozanat vaqtidagi konsentratsiyasi, k – konstanta.

Ba'zan bu tenglama:

$$G = G_e^* (c) / (v + c) \quad (5.53)$$

Bilan yoziladi va bunda $v=1 / k$ ga teng. Lengmyur tenglamasidagi konstantalarni (ya'ni v va G_e) aniqlash uchun grafik usuldan foydalaniladi. Katalizatorni nisbiy yuzasini uning

yuzasida monomolekulyar qatlami hosil qilib adsorbsiyalangan gaz hajmi orqali aniqlanadi:

$$S_{\text{nisbiy}} = (a \cdot V \cdot M_1) / (m_k \cdot V_0) \quad (5.54)$$

bu yerda a – bitta molekula egallagan yuza; M_1 – Loshmitd soni; V – normal sharoitdagi gazni mol hajmi; V_0 – normal sharoitdagi gazni mol hajmi; m_k – katalizator massasi.

Vni aniqlash uchun past temperaturada inert gazlarni (azot, geliy, kripton, butan) adsorbsiialanishi ko'rib chiqiladi. Bu sharoitda olingan natijalar fizik adsorbsiyani ifodalovchi BET izotermasi bo'yicha muhokama etiladi, ya'ni bunda:

$$V_{\text{ads}} = (V \cdot c \cdot P) / (P_0 (1 - P/P_0) (1 - P/P_0 + c \cdot P/P_0)) \quad (5.55)$$

bunda, V_{ads} – muvozanat qaror topganidagi Raxmonberdiyev G'.R. bosimda adsorбилangan gaz hajmi; P_0 – tajriba olib borilayotgan temperaturada adsorbatni tuygan bug' bosimi; c – doimiy son.

BET (Brunauer, Emmet va Teller nazariyasi) tenglamasi bilan yuqori o'lchamga ega g'ovakli jismlarni nisbiy yuzasini aniqlash mumkin emas, chunki mikrog'ovaklarda adsorbat kondensasiyalanadi. Shu sababli bu vaqtda Dubinin izotermasi qo'llaniladi:

$$\ln Q = -B (\ln P_0 / P)^2 \quad (5.56)$$

bu yerda Q – egallagan yuza qismi; V – doimiylik.

Tajribalar geterogen katalizatorlarning nisbiy yuzasini qiymati 1–2 dan 800–1000 m²/g gacha o'zgarishni ko'rsatdi.

Katalizatorning g'ovaklar miqdori $\epsilon = V_n / V_k$, bunda, V_n – g'ovakning nisbiy hajmi bo'lib, siqib chiqarilgan geliy gazning hajmidir (u butun g'ovakli egallaydi), V_k – donachalarning nisbiy hajmi bo'lib, siqib chiqarilgan simob hajmidir (u g'ovaklarni to'ldirmaydi). G'ovaklarni nisbiy hajmi va nisbiy yuza qiymati (g'ovak silindr shaklida deb olinsa) orqali g'ovaklarni o'rtacha radiusi topiladi:

$$N_{\text{g'ovak}} = 2 (V_n / S_{\text{nisb}}) \quad (5.57)$$

Katta g'ovaklar radiusi 2.5dan 7–8*10³nm ga tengdir. Nisbatan katta bo'lmagan g'ovaklarda (1.5dan 30nm) adsorbat kapillyar kondensasiyalanishga uchraydi va Kelvin temperaturasi bo'yicha ifodalanadi:

$$\ln (P_0/P) = - (2\beta V_m \cos y) / (PTN_{g'ovak}) \quad (5.58)$$

bunda, β – sirt taranglik, y – ho'llanish burchagi, V – adsorbatni mol hajmi.

Agar suyuqlik adsorbent sirtini yaxshi ho'llanmasa, adsorbentdagi kapilyar ichida botiq menstk (chiziqli belgi) paydo bo'ladi, so'ngra qolgan bug' ana shu mensk ustida suyuqlikka aylanib adsorbentning barcha g'ovaklarini suyuqlikka to'ldiradi.

Adsorbenlangan gaz qattiq jism sirtida bir yoki bir necha qatlam molekulalardan iborat bo'lishi mumkin. Shunga qarab adsorбилanish monomolekulyar yoki polimolekulyar adsorбилanish deb nomlanadi. Adsorбилangan molekula adsorbsion qavatida qancha vaqt davomida istiqomat qilishi adsorbsiya vaqti deb ataladi va u Frenkel tenglamasiga $t = t_0 \cdot e^{-Q/RT}$ muvofiq o'zgaradi. Bu yerda, Q – molekula bilan sirt orasidagi o'zaro ta'sir energiyasi (adsorbsiyaning molyar issiqligi), $t_0 = 10^{-3}$ dan 10^{-12} sek, ya'ni molekula bilan sirt orasida hech qanday tortilish kuchlar mavjud bo'lmagan sharoitdagi adsorbsiya vaqti.

Igr. adsorbentga gaz yoki bug' yutilganda chiqqan umumiy issiqlik miqdori adsorbsiyaning integral issiqligi deyiladi.

$$q_{int} = Q/m \quad (5.59)$$

bunda Q – ajralib chiqqan umumiy issiqlik miqdori (joule), m – adsorbent massasi (gr).

Adsorbentga ma'lum miqdorda modda yutilganidan keyin yana bir mol modda yutilganda ajralib chiqqan issiqlik adsorbsiyaning differensial issiqligi deyiladi, ya'ni:

$$q_{diff} = dQ/dm \quad (5.60)$$

Adsorbsiya issiqligi bilan gaz bosimi orasida quyidagicha bog'lanish mavjud:

$$\lg = P_2/P_1 = (q^{-1} / 2.3P)(1/T_2) - (1/T_1) \\ \text{yoki } q = (2.3PT_1T_2) / (T_1T_2) (\lg (P_2/P_1)) \quad (5.61)$$

Qattiq adsorbent sirtiga o'zgarmas temperaturada yutilgan gaz yoki erigan modda miqdori bilan adsorbent massasi orasidagi bog'lanish Freyndlixning adsorbsiya tenglamasi:

$$x/m = k \cdot c^{1/n} \quad (5.62)$$

bilan ifodalanadi. Bu yerda, x – yutilgan moddaning gramm hisobidagi miqdori, m – adsorbent massasi, s – eritmaning adsorbsion muvozanat vaqtidagi konsentratsiyasi, k va n – tajriba asosida topiladigan o'zgarmas qiymatlar, k – adsorbialanuvchi modda tabiatiga bog'liq. Agar $c=1$ va $m=1$ bo'lsa $k=x$ bo'ladi. p ning qiymati 1.5dan5 orasida bo'ladi. Bu tenglamadagi k va p ning qiymatlarini topish uchun grafik usulidan foydalaniladi. Buning uchun bu tenglama qo'yidagicha yoziladi:

$$\lg (x/m) = \lg k + (1/n)\lg c \quad (5.63)$$

So'ngra abssissa o'qiga $\lg c$, ordinatalar o'qiga $\lg (x/m)$ qo'yilsa to'g'ri chiziqli bog'lanish hosil bo'ladi. Grafikdagi OA chizig'i $\lg k$ ni beradi. α -burchak tangensi $\tg \alpha = 1/p$ ga teng.

Polimolekulyar adsorbsiyaning muvozanat konstantasi:

$$k = q \cdot \exp ((Q-L)/(PT)) \quad (5.64)$$

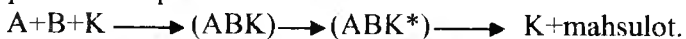
bunda, $(Q-L)$ – adsorbsiyaning sof issiqligi. Agar bug' to'yinish holatidan ancha uzoq bo'lsa $k>1$ bo'ladi. Bu holda adsorbsiya natijasida adsorbent sirti monomolekulyar qavat bilan qoplanadi.

Ko'proq ishlatiladigan g'ovaksiz adsorbentlar jumlasiga organik va kremniy organik moddalarning chala yonishi mahsulotlari (qora qurum, oq qurum), shuningdek, kremniy galogenidlari (SiCl_4 , SiF_4)ning suv bo'g'i bilan gidrolizlanish mahsulotlari (aerosillar) kiradi. Bu adsorbentlarning solishtirma yuzasi (sirti) $100\text{m}^2/\text{g}$ ga teng. G'ovakli adsorbentlar odatda kukun holida ishlatilmasdan, mustahkam donacha yoki tabletka shaklida qo'llaniladi. Ularga aktivlangan ko'mir va silikagellar misol bo'ladi. Agar gaz o'zining kritik temperaturasidan past temperaturalarda adsorbsialansa, gaz bosimi ortishi bilan monomolekulyar adsorbsiya polimolekulyar adsorbsiyaga aylanadi. Temperaturaning ortishi va bosimning pasayishi yutilgan gazni desorbsiyaga uchraydi. Shu sababli moddalarni havo muhitidan ajratib olishda, gaz va bug'larni tozalashda adsorbsirning desorbsion usullardan sanoatda qo'llaniladi.

Kimyoviy kuchlari ta'sirida adsorbativ molekulalari adsorbent yuzaga kimyoviy bog'langan bo'lsa xemosorbsiya yoki kimyoviy adsorbsiya sodir bo'lasi. Adsorbativ adsorbent yuzasidagi molekula,

atom yoki ionlar bilan kimyoviy reaksiyaga kirishadi yoxud bo'linmagan elektron juft hisobiga yuza birikma hosil qiladi. Masalan, O_2 ni aktivlangan ko'mirga $O^{\circ}S$ da adsorbiyalab so'ngra chiqarilsa, uning ko'p qismi shu temperaturada qaytadan kislorod holida, bir qismi esa (ayniqsa yuqori temperaturada) uglerod atomlari tomonidan kuchli tortilishi natijasida CO va CO_2 lar holida ajralib chiqqanligi kuzatilgan. Demak, bu tajribaga muvofiq O_2 ning ko'p qismi ko'mir bilan fizikaviy adsorbiyalangan bo'lsa, ozroq qismi ko'mir sirtidagi atomlar bilan juda mustahkam kimyoviy adsorbsiya orasida keskin chegara yo'qligini anglatadi. Kimyoviy adsorbsiya issiqlik effekti 500 kJ/mol ga yetishi mumkin. Bunday qiymat kimyoviy reaksiyalar issiqlik effektlariga yaqin keladi. Aktivlanish energiyasi $40\text{--}120 \text{ kJ/mol}$ ni tashkil etadi. Geterogen katalizatorlar ishtirokida boruvchi jarayonlardagi o'zgarishlar termodesorbsiyalanish egri chiziqlari olish asosida o'rganiladi. Katalizatorga adsorbiyalangan reagent bilan gaz tashuvchi ishtirokida uning temperaturasini bir meyorda o'zgartirib qizdirish orqali olinadi. Grafikda hosil bo'livchi eng yuqori o'zgarish (piklar) reagent bilan katalizatorni turli shakllarda o'zaro ta'sirlanishini ko'rsatadi.

Geterogen -katalitik reaksiyalar katalizatorning yuzasidagi aktiv markazlarda reagentlarni bir holatdan ikkinchisiga aylanishidan iboratdir. Katalizning asosiy nazariyasini D.I.Mendeleyev yaratdi. Bu nazariyaga ko'ra adsorlangan molekula ma'lum o'zgarishlarga uchraydi. Katalizator yuzasidagi aktiv o'zgarishlarga ta'sir natijasida molekuladagi bog'lanishlar bo'shashadi va hatto o'ziladi. Buning uchun kam aktivlanish energiyasi kerak bo'ladi va reaksiyaning borish osonlashadi. Katalizator yuzasida reagent va katalizator atomlari aktiv kompleks hosil qilishi mumkin:



Katalizatorning aktiv markazlarini tabiati va moddalar bilan qanday o'zaro ta'sirlanishiga qarab geterogen katalitik reaksiyalar gomogen va geterolitik turlariga bo'linadi bir kimyoviy jarayonlardan iborat:

1. Dastlabki reagentlar katalizator (K) yuzasiga adsorblanadi:



Bu adsorbilanish aktiv va ekzotermik bo'lgani uchun ABK ni potensial energiyasidan kam bo'ladi.

2. Sistema adsorbsion holatida adsorbsionaktiv kompleksga aylanadi, ya'ni $ABK \longrightarrow ABK^*$. Bu jarayon chin aktivlanish energiyasini talab qiladi. Bu sharoitda kuzatilgan aktivlanish energiyasi (E_{kuz}) chin aktivlanish energiyasi (E_{chin}) bilan quyidagicha bog'langan:

$$E_{kuz} = E_{chin} + q_{dast} + q_{mahs} \quad (5.65)$$

bunda, q_{dast} va q_{mahs} – dastlabki va so'nggi mahsulotlarning adsorbilanish issiqligi.

Aktiv markazlarning tabiatini o'rganish, o'tar holat (aktiv kompleks hosil bo'lish) nazariyasini katalizga tadbiiq etish, yuzada hosil bo'lgan oraliq birikmalarning tabiatini va ularni vujudga kelish mexanizmini o'rganish geterogen – katalitik jarayonlarda sodir bo'luvchi ko'pgina hodisalarni tushunishga yordam berdi. Yuzada ikki xil ko'rinish va o'lchamlarda boradigan raksiyalarning yo'nalishiga, saylash xodisasi (tanlovchanlik)ga va boshqalarga aktiv markazning tabiati, soni hamda uning aktivligidan tashqari bir-biriga nisbatan qanday tarzda joylashganligiga ham bog'liqligini dastlab A.A. Balapdin e'tiborga oldi. Uning multipler nazariyasini yaratadi va bu nazariyaga muvofiq adsorbsion aktiv markaz bilan katalitik aktiv markaz bir xil narsa emas. Adsorbsion aktiv markazlarning ma'lum bir sondagi guruhi katalitik markazlarni hosil qiladi. aktiv markazlar yuzada geometrik jihatdan ma'lum tartibda joylashadi. Bunday tartibli joylashish bilan kristall panjara aks etadi. katalizator yuzasida reaksiyaga kirishuvchi moddaning molekulasini birgina adsorbsion markaz bilan emas, balki ikki (dublet), uch (triplet) va umuman bir qancha (multipler) markazlar tomonidan tortilish mumkin. Agar reaksiyaga kirishuvchi modda molekulasini bitta aktiv markazga tortilsa, ya'ni (bitta aktiv markaz ta'sirida bo'lsa) u juda kam deformatsiyalanish (bo'shashadi) va natijada reaksiyaga kirishmasiligi mumkin. Agarda reaksiyaga kirishuvchi moddaning molekulasini bir vaqtda ikki yoki bir nechta aktiv markazlarga tortilsa, bu aktiv markazlarning maydoni kuchi

bittasidan kuchli bo'lgani sababli adsorbilangan molekula kuchli deformasiyalanadi va molekulaning bu aktiv markazlarga tortilish kuchi (energiyasi undagi bog'lanishlar kuchidan (energiyasidan) ortiq bo'lsa molekula hatto dissosilanadi.

Geterogen kataliz sodir bo'lish uchun reagentlar molekulasining tuzilishi bilan aktiv markazlarning tuzilishi orasida ma'lum geometrik muvofiqlik bo'lishi kerak. Masalan, H_2 molekulasini deformasiyalanish yoki dissosilanishi uchun H-H atomlar ikki aktiv markazga tortilishi, buning uchun esa aktiv markazlar orasidagi masofa H-H bog'lanishning uzunligiga taxminan teng bo'lishi lozim. Aks holda agar shunday bo'lmasa vodorod atomlari ikki aktiv markaz ta'sirida bo'lmaydi.

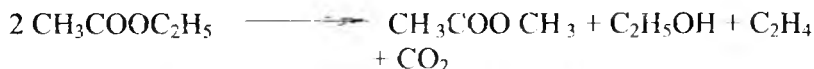
Agar aktiv markazlar tuzilishi bilan reagentlar molekulasi tuzilish orasida yuqorida aytilgan geometrik muvofiqlik bo'lsa, dastlab reagentlar katalizatorlar bilan multipllet kompleks hosil qiladi. Natijada bug'lar qayta taqsimlanib yangi mahsulot hosil bo'ladi. Kataliz jarayoni borishi uchun bu kompleks boshqacha yo'nalish bilan prachalanish va hosil bo'lgan mahsulot desorbilanishi kerak. Aktiv markazlarning o'zaro joylashishi kristall panjarani aks ettirgani uchun metallarning katalizatorlik xossasi kristallarining shakliga bog'liq bo'ladi. Shunga ko'ra gidrogenlash reaksiyalari uchun kub yoki geksonal shakldagi panjara va atomlar orasidagi masofa $2.8A^{\circ} - 2.47A^{\circ}$ bo'lgan metallarning katalizator bo'la olishi aniqlangan. Bunday metallar qatoriga Ni, Co, Fe, Cu, Ru, Ph, Pd, Jr, Os kiradi. Ularning yuzalarida aktiv markazlar to'rtbo'rchak yoki yonli uchbo'rchak shaklida joylashadi.

Etil spirtining Al_2O_3 katalizatorligida suvsizlanish (C_2H_5 — $C_2H_4 + H_2O$). agar mis katalizatori qo'llanilsa vodorod ajralib chiqishi kuzatiladi. Multipllet nazariyaga binoan Al_2O_3 katalizatori yuzasida aktiv markazlar dupletni hosil qiladi va bunga etanol molekulalari adsorbilanish tufayli multipllet kompleks vujudga keladi. Bunga uglerodni ikki atomli bitta dupletga, vodorod va gidroksil boshqa dupletga tortiladi.

Multipllet kompleks AB chiziq bo'yicha parchalanadi va etilen hamda suv hosil bo'ladi.

Mis katalizatori yuzasida ham dupletlar bor, ammo ular boshqacha kimyoviy xossalarga va atomlararo boshqa masofaga ega. Shu sababli mis yuzasida etanol boshqacha multiplet kompleks hosil qiladi.

Etilasetat efirning parchalanish reaksiyasi:



uch (triplet) aktiv markazlar ta'siri ostida boradi. Mulplet nazariyasi tanlash (izbiratelnost) xodisasi sabablarini yaxshi tushuntirib berdi.

Gomogen katalizga o'xshash holda geteroegen kataliz ham kislota-asosli bo'lishi mumkin. Bunda yuzaning kislotali yoki markazlari bilan adsorbatni o'zaro ta'sirlanishi hisobidan reagent aktivlangan holatga o'tadi. Masalan, H_3PO_4 va ZnCl_2 katalizatorlarida tegishli proton yoki aproton kislotalari shunday xususiyatli bo'ladi, ya'ni:

Katalizator sifatida ishlatidigan seolitlar katta nisbiy yuzaga ($400\text{--}800\text{m}^2/\text{g}$) egadir va o'ziga xos g'ovakli hisoblanadi. Seolitlar $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{M}_p\text{-SiO}_2 \cdot p\text{H}_2\text{O}$ umumiy formula bilan ifodalanadi, bu yerda, M_p zaryadli kation, M-modul bo'lib SiO_2 ni Al_2O_3 ning mol lar nisbatiga teng. Seolitga yutirilgan gidratlangan ko'p zaryadli ayrim metallar kationlari ham ion almashinishda kislotali xossani namoyon etadi.

Kislota xilidagi oksidli va tuzli katalizatorlarda turli kuchga ega markazlar mavjud bo'ladi. Bunday katalizatorlar asosli xossaga ega bo'lgan reagentlar bilan o'zaro ta'sirlanganda karboniy – ionlari hosil bo'ladi.

Agar reaktorga toza V gaz kelayotgan bo'lsa u holda Dalton qonumiga muvofiq quyidagini yozish mumkin:

$$\frac{P_B}{P_B^0} = \frac{n_B}{n_B + n_G + n_F} = \frac{n_B^0(1-\alpha)}{n_B^0[1+(g+e-1)\alpha]} \quad (5.66)$$

Mendeleyev- Klapayron tenglamasiga ko'ra

$$\frac{P}{n_B^0} = R \frac{T}{V_B} \quad (5.67)$$

bunda, V -vaqt birligi ichida reaktorga kelayotgan V gazni hajmi;

P_V^0 -reaktorga kelayotgan V gaz bosimi.

(5.65) va (5.67) tenglamalardan

$$\gamma = b R T \ln S_0 \sigma k \frac{1}{V_B} \quad (5.68)$$

ga ega bo'lamiz, bu yerda, $\gamma = -(g+e)2,3 \lg(1-\alpha) - (g+e-1)\alpha$ γ ni $1/V_B$ bilan bog'lanishi to'g'ri chiziqli xolatdadir. Bu bog'lanishning to'g'ri chiziqli grafigini burchak koeffitsiyenti orqali k ni topish mumkin.

Geterogen-katalitik jarayonlarning tezlik konstantasi (k) ni $1/T$ ga bog'liqligi bir kinetik sohadan boshqasiga o'tishida to'g'ri chiziqli bog'lanish grafigida sinishli ko'rinishida bo'ladi. Past temperaturalarda jarayon kinetik sohada boradi va yuqoridagi to'g'ri chiziqli bog'lanishning burchak koeffitsiyenti katta qiymatga ega bo'ladi, chunki kimyoviy reaksiyaning aktivlanish energiyasi boshqa bosqichlarnikiga nisbatan kattadir.

Sanoat miqiyosida geterogen-katalitik jarayonlarni kinetik soxada olib borishga e'tibor beriladi, chunki bu vaqtda katalizator yuzasidagi ichki bu vaqtda katalizator yuzasidagi ichki g'ovaklaridan yaxshi foydalaniladi va uning aktivligi oshadi. Geterogen-katalitik reaksiyalarning tezlik konstantasini va kinetik tenglamalari xilini aniqlash katta amaliy ahamiyatga egadir, chunki ular asosida sanoat qurilmalarini loyihalanadi (matematik modellashni qo'llagan holda). Matematik modellash usuli sanoatdagi reaktorda optimal sharoitlar asosida kimyoviy jarayonni o'tkazishning shart-sharoitlarini aniqlashtirishga yordam beradi. Bu usulni qo'llash laboratoriya sharoitida olingan ilmiy tadqiqot natijalarini sanoat miqiyosida amalga oshirish muddatlarini bir yildan ikki yilgacha qisqartiradi.

5.14. Geterogen-katalitik reaksiyalar selektivligi

Geterogen katalizdagi murakkab reaksiyalarning selektivligi turli faktorlar bilan ifodalanadi. Bunda birinchi navbatda selektivlik katalizatorlarning aktiv markazlari va uning tabiatiga bog'liq. Biz quyidagi murakkab geterogen-katalitik jarayonlarni selektivligiga reaksiyalarni borish sohaslarini ta'sirini ko'rib chiqamiz:



Tashqi va ichki kinetik sohalar.

Yonma-yon (parallel) ravishda boruvchi reaksiyalar tizimidagi oddiy jarayonlar uchun quyidagi kinetik tenglamasi yozish mumkin:

$$\frac{dn_B}{dn_C} = \frac{k_1 (b_A P_A)^{n_{A,1}} (b_Y P_Y)^{n_{Y,1}}}{k_2 (b_A P_A)^{n_{A,2}} (b_Y P_Y)^{n_{Y,2}}} \quad (5.69)$$

Demak, yonma-yon tarzda boradigan reaksiyalar tartibi bir xil bo'lganida hosil bo'layotgan mahsulotlar miqdorini katalizator yuzasidagi chin tezlik konstantasi nisbatiga teng bo'lar ekan. Bunday xolatga katalizatorni selektivligi bog'liq bo'ladi. Broq ayrim vaziyatlarda boshqacha xolatlar ham sodir bo'lish mumkin. masalan, A modda molekulasini katalizator yuzasiga b_A^I va b_A^{II} adsorbsiyalanish ko'effitsiyentlari bilan turli funksional guruhlar bo'yicha sorbsiyalanishi kuzatilgan. Unda birinchi tartibli holda yonma-yon boruvchi reaksiyalar uchun quyidagi tenglama kelib chiqadi.

$$\frac{dn_B}{dn_C} = \frac{k_1 b_A^I}{k_2 b_A^{II}} \quad (5.70)$$

Bunday vaziyatlarda boruvchi reaksiyalarga to'yinmagan aldegidlarni, keton yoki karbon kislotalarni gidritlash jarayonlari misol bo'la oladi. Bu sharoitda to'yinmagan bog'lar yoki aksincha, hamda C=O va COOH- guruhlarini gidritlanish sababli mahsulotlar hosil bo'ladi. Demak, birinchi vaziyatda boruvchi

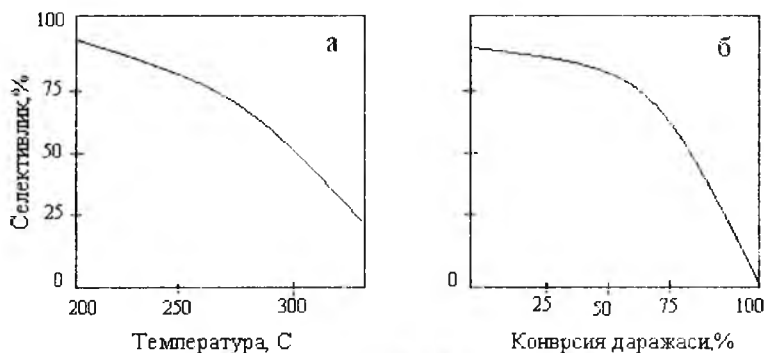
jarayonlarda to'yinmagan C-C bog'larni sorbsiyalash xossasi yuqori bo'lgan katalizatorlarni (metallarni) tanlash muhim o'rin tutadi. Ikkinchi vaziyatlarda esa tarkibida kislorod saqllovchi guruhlarni sorbsiyalovchi katalizatorlarni (metall oksidlari) tanlab olish amaliy ahamiyatga egadir.

Birinchi tartibli bo'lib ketma-ket boradigan reaksiyalarning barcha reagentlari bo'yicha quyidagi tenglmani keltirish mumkin:

$$\varphi_B = \frac{-dn_B}{dn_A} = \frac{k_1 b_A P_A b_Y P_Y - k_2 b_B P_B b_Y P_Y}{k_1 b_A P_A b_Y P_Y} = 1 - \frac{k_2 b_B P_B}{k_1 b_A P_A} \quad (5.71)$$

Demak, bunday xildagi reaksiyalarda selektivlik faqat moddalarni konsentratsiyasi (parsial bosimi) va tezlik konstantalari nisbatiga bog'liq bo'lmasdan, oraliq mahsulot va dastlabki reagentni adsorbslanish koeffitsiyentlari nisbatiga ham bog'liq ekan. Selektivlikni aniqlash uchun mahsulot bilan dastlabki reagentga nisbatan kam sorbsiyalanish xossasiga ega bo'lgan katalizator tanlaydi. Bunday xolat asosan gidrirlash reaksiyalarida sodir bo'ladi. Unda ancha to'yingan mahsulot katalizator yuzasidan oson desorbsiyalanadi. Degidriklanish va oksidlanish reaksiyalarida esa teskari vaziyat vujudga keladi. Bunda hosil bo'layotgan mahsulotni desorbsiyalash va selektivlikni oshirish uchun reaksiya aralashmaga desorbsiyalanishni tezlashtiruv (maslan, suv bug'i) modda qo'shiladi.

Xomashyo ketma-ket oksidlab mahsulotlarga to'liq aylantirish selektivligi uglevodorodlarni konversiyalash darajasi ortgan sari kamayadi. Bunga misol qilib etilenni oksidlanishdagi bog'lanishlar 5.9- rasmda keltirilgan.



5.9-Rasm. Etilenni oksidlanish reaksiyasi selektivligini temperaturaga (a) va konversiya darajasiga (b) bog'liqligi.

Bu rasmda ordinata o'qidagi kesim qimati parallel boruvchi jarayonni ahamiyatini, chiziqni pasayishi xossasi esa oksidlanish ketma-ket borib mahsulot to'liq hosil bo'lishini optimal konversiya darajasi mavjud (bunda reaksiya kirishmagan uglevodorodlarni regenerasiya qilish xarajatlarni regenerasiya qilish xarajatlari ham hisobiga olinadi).

Bir xildagi boshqa sharoitda uni ta'sirlanish vaqti yoki kislorodni yetmagan qismiga qo'shimcha to'ldirish bilan sozlab turiladi. Selektivlikka katalizatorni tayyorlash uslubi, tarkibi va boshqalar ta'sir etadi. Unga turli xildagi modifikatorlarni qo'shish yoki oksid va tuzlar aralashmalarini ishlatish katalizator aktivligi va selektivligini sezilarli darajada o'zgartirib yuborishi mumkin. Masalan, arim katalitik zaharlar (galogenlar, selen) etilenni oksidlashni kumush katalizatorni dezaktivasiya qilib uning selektivligini oshiradi. Molibden oksidi va vismut oksidlari alohida holda olefinlarni to'liq oksidlanishini ta'minlab beradi. Agar ularni vismut molibdati kurinishida ($\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{MoO}_3=1:2$) ishletsak bu katalizator asosan propilenni geterogen oksidlashni amalga oshirib beradi. Bundan tashqari katalizatorning tashuvchisi, uning donachalarini o'lchami, g'ovakliligi va shu kabi ko'rsatkichlar ham selektivlikka uncha katta bo'lmagan donacha ko'rinishida va yirik g'ovakli katalizatorlar qo'llaniladi.

Tashqi diffuzion soha. Geterogen katalizning bu sohasida tezlik massani tashish koeffitsiyentiga (β) bog'liqdir. Katalizator yuzasigacha moddalarning konsentratsiyasi birga yaqin va reaksiya yuzada reagentlarni past konsentratsiyalarida boradi. U holda yonma-yon (parallel) boruvchi reaksiyalar uchun quyidagi tenglamaga ega bo'lamiz:

$$\frac{dn_B}{dn_C} = \frac{k_1}{k_2} \frac{\theta_A^{n_{A,1}} \theta_Y^{n_{Y,1}}}{\theta_A^{n_{A,2}} \theta_Y^{n_{Y,2}}} \quad (5.72)$$

Oi ning kichik qiymatlarida selektivlik kinetik sohaga nisbatan boshqacha bo'ladi. Agarda $k_1=k_2$ bo'lsa $n_Y=0, n_{A,1}=1$ va $n_{A,2}=2$ bo'ladi, hamda θ_A ni 0,1 dan 0,01 gacha pasayishi dn_B/dn_C ning qiymatini 10 dan 100 gacha o'zgartirishga olib keladi.

Ketma-ket tarzda boruvchi reaksiyalarda katalizator yuzasidan kerakli oraliq masulotni ajratib olish uchun hajmiga sekin diffuziylanish bilan limitlanadi. buning natijasida u yuzada keyingi o'zgarishlarga uchrashi mumkin va unda selektivlik ham pasayadi. Demak, ketma-ket boruvchi reaksiyalarni olib borishda tashqi diffuzion sohani mavjud bo'lishi maqsadga muvofiq emas.

Ichki diffuzion soxa. Bunday sohada boruvchi parallel reaksiyalar uchun mahsulotlar nisbati teng bo'ladi:

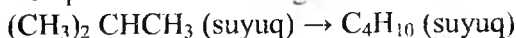
$$\frac{dn_B}{dn_C} = \sqrt{\frac{k_1 D^*}{k_2 D^*}} \frac{C_0^{0,5(n_1-1)}}{C_0^{0,5(n_2+1)}} = \sqrt{\frac{k_1}{k_2}} C_0^{0,5(n_1-n_2)} \quad (5.73)$$

Bunday sharoitlarda tezliklar yonma-yon boruvchi reaksiyalarda $k_1/k_2 > 1$ holda bo'lishi ichki diffuzion soxada selektivlik pasayishini kursatadi, agarda $k_1/k_2 < 1$ bo'lsa kinetik soxaga nisbatan selektivlik oshadi.

Ketma-ket tarzda boruvchi reaksiyalarda hosil bo'luvchi oraliq mahsulotlar g'ovakdan chiqib hajmga o'tishi kerak, vaholanki bu vaqtda u yana qaytadan g'ovak yuzasiga sorbsiylanishi va keyingi o'zgarishlarga uchrashi mumkin. Shu sababli, ketma-ket boradigan reaksiyalarda ichki diffuzion sohaning mavjud bo'lishini foydasi yo'qdir.

MAVZULAR BO'YICHA MASHQ VA MASALALAR

1-misol. Temperatura 65°C bo'lganida



Reaksiyasining tezlik konstantasi $2,0 \cdot 10^{-7} \text{ c}^{-1}$ ga teng. Shu reaksiya Al_2Br_6 katalizatorligida borganida uning tezlik konstantasi $1,8 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ ni tashkil etgan. Al_2Br_6 ni katalitik aktivligini aniqlang?

Yechish: Odatda reaksiyalar katalizatorni aktivlik va selektivlik xossalari bilan ifodalanadi. Katalizator aktivligi (kant) teng

$$K_{\text{akt}} = K' / K$$

Bu yerda, k' – katalizator ishtirokida boruvchi reaksiyaning tezlik konstantasi.

k – katalizatorsiz borgan reaksiyaning tezlik konstantasi. Shunga muvofiq

$$K_{\text{akt}} = \frac{1,8 \cdot 10^{-4}}{2,0 \cdot 10^{-7}} = 900$$

2-misol

$\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{c}) \rightarrow \text{izo- C}_4\text{H}_{10}(\text{c})$ reaksiyasining 53°C da Al_2Br_6 boruvchi reaksiyasini aktivlanish energiyasi $38,5 \text{ kJ/mol}$ ga teng. Shu sharoitda reaksiya Al_2Br_6 katalizatorligisiz borganidagi aktivlanish energiyasi $57,2 \text{ kJ/MOL}$ bo'lgan. Katalizatorning aktivligini toping?

Yechish: Reaksiyalarning tezlik konstantasi temperatura bo'yicha o'zgarishi Arrenius tenglamasi orqali ifoda qilinadi:

$$k = A_{\text{exp}}(-E/RT)$$

bunda, A – o'zgarmas kattalik (Arrenius doimiysi) bo'lib, u o'zaro ta'sirlanayotgan molekullarni samarali to'qnashishlarini nisbiy sonini belgilaydi. E – aktivlanish energiyasi, temperatura T_1 va T_2 qiymatlarga ega bo'lganida k_1 va k_2 lar bilan E ni quyidagicha hisoblash mumkin.

$$E = \frac{RT_2T_1}{\Delta T} \ln \left(\frac{k_2}{k_1} \right)$$

Yuqoridagi tenglamaning Arrenius doimiysini o'zgarmas deb hisoblansa, u holda

$$K_{akt} = \exp(\Delta E/RT) \text{ kelib chiqadi.}$$

Amalda katalizator ta'sirida Arrenius doimiysining qiymati oshadi. Shunga ko'ra K_{akt} ni quyidagicha hisoblab topamiz:

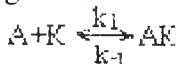
$$K_{akt} = \exp[(57,2 \cdot 10^3 - 38,5 \cdot 10^3)/(8,314 \cdot 326)] = 992.$$

3-misol. Quyidagi gomogen-katalitik reaksiyaning tezligini ifodalovchi kinetik tenglamasini keltirib chiqaring:



Bu sharoitda gomogen-katalitik reaksiyani borish mexanizmi quyidagicha:

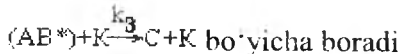
1) AK oraliq mahsulot katalizator bilan dastlabki moddalarning birortasini qaytar dastlabki moddalarning birortasini qaytar reaksiyaga kirishishi natijasida hosil bo'ladi:



2) Aktivlangan kompleks oraliq mahsulotni ikkinchi komponent bilan ta'sirlanish hisobidan vujudga keladi, ya'ni



3) Reaksiya mahsulotlarini hosil bo'lishi va katalizatorni regenerasiyalanishi:



Yechish: Aktivlangan kompleks hosil bo'lishining reaksiyasi tezligi teng

$$\frac{d[C]}{d\tau} = k_3[(AB^*)K]$$

Jarayon boshlanganidan so'ng bir oz vaqt o'tgach aktivlangan komplekslarni hosil bo'lish tezligi quyidagicha aniqlanadi:

$$\frac{d[(AB^*)K]}{d\tau} = k_2[AK][B] - k_3[(AB^*)K] = 0$$

Bundan,

$$[(AB^*)K] = \frac{k_2}{k_3}[AK][B] \quad (3)$$

Berilgan sxema bo'yicha reaksiya borganida oraliq mahsulot (AK) ni hosil bo'lishi qaytar hisoblanadi, shu sababli

$$\frac{d[AK]}{d\tau} = k_1[A][K] - k_{-1}[AK] - k_2[AK][B] = 0 \quad (4)$$

(4) tenglamadan $[AK]$ ni topish mumkin:

$$[AK] = \frac{k_1[A][K]}{k_{-1} + k_2[B]} \quad (5)$$

(5) tenglamani (3) ga qo'yib olingan qiymatni (1) inchi tenglamagaquysak, unda

$$\frac{d[c]}{d\tau} = \frac{k_1 \cdot k_1 \cdot [A][B]}{k_{-1} + k_2[B]}$$

Bu tenglamadan reaksiyaning tezligi katalizator konsentratsiyasiga to'g'ri proporsional ekanligi kelib chiqadi.

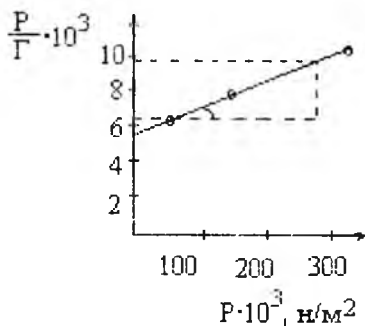
$P \text{ n/m}^2$	R/G
$31,9 \cdot 10^3$	$6,4 \cdot 10^3$
$130,5 \cdot 10^3$	$8,7 \cdot 10^3$
$290 \cdot 10^3$	$12,1 \cdot 10^3$

5-mashq. koks ko'mirra argonni $T=194,7^0\text{C}$ da adsorbsiyalanishida quyidagi natijalar olingan:

P		G
n/m^2	mm.sim.us	mg/g
$31,9 \cdot 10^3$	24	5
$130,5 \cdot 10^3$	98,4	15,4
$290 \cdot 10^3$	218	24

Lengmyur doimiysini hisoblang.

Yechish: Lengmyur tenglamasiga muvofiq P/G bilan P bog'lanish grafigi chiziladi. Bu bog'lanish to'g'ri chiziqli bo'lib uni ordinata o'qi bilan kesishgan qismi $1/K G_\infty$ ni beradi. Bu grafikdagi burchak α bo'lib G/G_∞ ga teng.



Grafikdan shuni aniqlash mumkin:

$$\frac{1}{G} = \frac{9,8 - 6,8}{270 - 70} = 0,015$$

Bundan $G=66$

$$\frac{1}{KG_x} = 5,7 \cdot 10^3$$

Demak, $K=0,004$

6- mashq. Etilbenzol AlCl_3 ishtirokida benzolni etilen bilan alkillab olinadi. Agarda reaksiya massa (alkilat) reaktordan chiqish vaqtida quyidagi tarkibga ega bo'lganidagi katalizator selektivligini hisoblang:

$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$ 51,0; $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ bilan $\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ birgalikda 31,0; reaksiyaga kirishmagan C_6H_6 18,0%

Yechish: Masala shartiga muvofiq $51,0 + 31,0 = 82,0\%$ asosiy mahsulot bo'lib hisoblanadi. Katalizator ta'sirining yo'nalishini belgilovchi kattalik bo'lib asosiy mahsulot massasini (m_{max}) jarayon vaqtida hosil bo'lgan barcha (umumiy) (m_{umum}) mahsulotlar (moddalar) ga nisbati bilan aniqlanadi, ya'ni

$$S_k = \frac{m_{\text{MAX}}}{m_{\text{YMYM}}} \quad S_k = \frac{V_{\text{MAX}}}{V_{\text{YMYM}}}$$

Shunga ko'ra

$$S_k = \frac{51,0}{51,0 + 31,0} = \frac{51,0}{82,0} = 0,622 = 62,2\%$$

7-mashq. Gaz holdagi azot hajmi V_m bosim $1,04 \cdot 10^5 \text{ n/m}^2$ (760 mm.sim.ustuni) va 273 Kda $129 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$ ga teng. 1 gr silikagel yuzasining maydonini (sirt kattaligi) hisoblang. Azot molekulasi $16,2 \cdot 10^{-10} \text{ nm}$ maydonni egallaydi.

Yechish: Silikagel yuzasi maydonini sirt kattaligi quyidagicha hisoblaymiz:

$$S = \frac{(0,129 \text{ m}^3 \cdot \text{g}^{-1}) (6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}) (16,2 \cdot 10^{-10} \text{ m})}{22,4 \cdot \pi \cdot \text{mol}^{-1}} = 560 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$$

MAVZULARNI MUSTAHKAMLASH VA NAZORAT QILISH BO'YICHA SAVOLLAR VA MUSTAQIL YECHISH UCHUN MASALALAR

1. $\text{CH}_3\text{COOH} (\text{c}) + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (\text{c}) \rightarrow \text{CH}_3\text{COO C}_2\text{H}_5 (\text{c}) + \text{H}_2\text{O} (\text{c})$ reaksiyasining 25°C dagi tezlik konstantasi $3,49 \cdot 10^{-8}$ ga teng. Agar bu reaksiya konsentratsiyasi $0,05\text{M}$ bo'lgan HCl eritmasi ishtirokida olib borilsa tezlik konstanta $1,56 \cdot 10^{-2}$ ga teng bo'ladi. HCl ning katalitik aktivligini toping?

2. Reaksiya III-2 sxema bo'yicha nukleofil kataliz tarzda boradi. $\text{C}_{\text{Y},\text{O}} \gg \text{C}_{\text{RZ},\text{O}}$ bo'lgan sharoitda reaksiyaning boshlang'ich tezligi v_0 $\text{C}_{\text{RZ},\text{O}}$ va proporsional bo'ladi va u $\text{C}_{\text{Y},\text{O}}$ ga bog'liq bo'lmaydi. Vaqt (τ) o'zgarishi bo'yicha $\text{C}_{\text{RZ},\text{O}}$ ni o'zgarishi tenglarna $\text{C}_{\text{Y},\text{O}}$ ga bog'liq holda o'zgaradi. Ushbu mexanizm bo'yicha boruvchi jarayon qaysi tenglama bo'yicha jarayon qaysi tenglama bo'yicha ifodalanadi va k^4 qiymati $\text{C}_{\text{Y},\text{O}}$ ga qanday bog'liq?

3. α -metilpiridin (A) formaldegid bilan ishqor katalizatorligida reaksiyaga kirishib α - β -gidroksietil piridin hosil qiladi va quyidagi kinetik tenglama bilan ifodalanadi?

$$v = k \cdot C_{\text{T}} \cdot C_{\text{NO}} \cdot C_{\text{A}}$$

kinetik jarayon qaysi mexanizm bo'yicha sodir bo'ladi?

4. $\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{SO}_3(\text{g})$ reaksiyasining 450°C dagi aktivlanish energiyasi 280 kJ/mol . Fe_2O_3 asosida tayyoyorlangan katalizator aktivlanish energiyasini 160 kJ/mol ga 630°C da kamaytiradi. Agarda V_2O_5 va Rt lar asosida tayyorlangan katalizator ishlatilsa $420\text{--}460^\circ\text{C}$ da Ushbu reaksiyaning aktivlanish energiyasi 92 va 68 kJ/mol gacha kamayadi. Ishlatilgan katalizatorlarning aktivligini aniqlang va qo'llanilgan katalizatorlardan qaysi birini ishlatish maqsadga muvofiq ekanligini izohlab bering?

5. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ reaksiyasi 653 K da boradi. Bu katalitik reaksiya qaysi mexanizm bo'yicha borishini izohlab bering?

6. Geterogen-katalitik reaksiyalar nechta bosqichda boradi?

7. Geterogen-katalitik jarayonlarda katalizator aktivligiga ta'sir etuvchi faktorlarni aytib bering?

8. Geterogen katalizator turlari haqida nimalarni bilasiz?

9. Katalizning nazariyalari. Adsorbsiya, absorbsiya, sorbsiya va kapillyar kondensatlanish tushunchalariga ta'rif bering? Freydlis va Lengmyur formulalari orasida qanday farq bor?

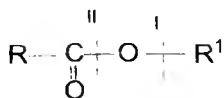
10. Kimyoviy adsorbsiya nimadan iborat. Xemosorbsiya fizik adsorbsiyadan nimalar bilan farqlanadi?

11. 1 gr oltinni maydalab qirralarining uzunligi $5 \cdot 10^{-7} \text{ sm}$ bo'lgan kubiklar hosil qilingan, oltinning zichligi $19,3 \text{ g/sm}^3$ ekanligini nazarda tutib umumiy sirt kattaligini hisoblab toping.

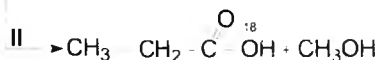
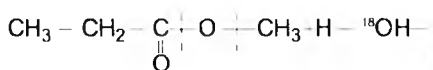
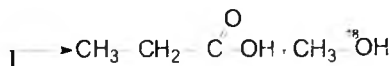
VI BOB. REAKSIYA MEXANIZMINI TADQIQ ETISH USULLARI. ORGANIK MODDALARNING KISLOTA VA ASOS XOSSALARI

6.1. Reaksiya mexanizmini aniqlash usullari

Reaksiya mexanizimini bilish uni zarur yo'nalishda olib borish sharoitini aniqlashda imkon beradi. Reaksiya mexanizmini aniqlashda statik, kinetik va boshqa usullardan foydalanadi. Aksariyat reaksiyalarda biz kiritgan moddalar emas, butunlay boshqa zarrachalar ishtirok etadi. Masalan aromatik birikmalarni nitrolovchi nitrat va sulfat kislotasi (nitrolovchi aralashma) ishlatiladi. Bunda nitrolovchi agent bo'lib nitromiy kationi NO_2^+ hisoblanadi. Reaksiya mexanizmini aniqlashda nishonlangan atomlar usulidan ham foydalanish mumkin. Masalan murakkab efirlarning gidroliz reaksiyasida bog'ning ikki xil uzilishi sodir bo'lishi mumkin:

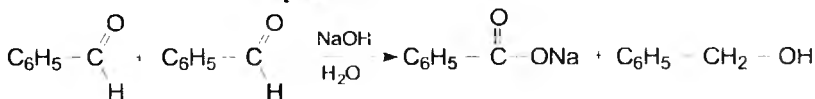


I da alkil kislorod, 2 chisida atsil kislorod bog' uziladi. Qaysi bog' uzilishini aniqlash uchun ^{18}O izotopini tutuvchi suv ishtirokida olib borilgan:



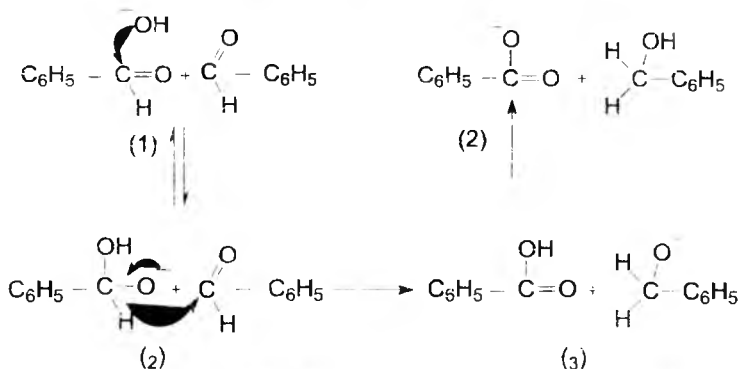
^{18}O izotopi kislotasi tarkibida topilgan va reaksiya atsil kislorod bog' uzilib, ^{18}O izotop spirt molekulasi bo'lishi kerak.

Kannitsaro reaksiyasi



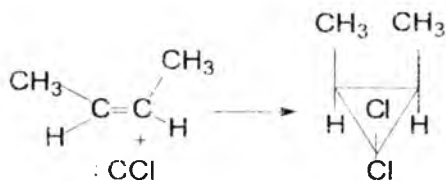
Benzoldegidning konsentrlangan ishqor ishtirokida benzil spirt va benzoy kislotaga aylanish mexanizmi ham "nishonlangan" atomlar metodi yordamida aniqlangan.

Bu reaksiya quydagi mexanizm bilan belgilanadi:



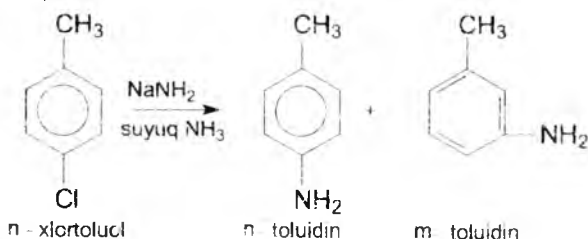
Dastlab anion (OH^-) birinchi molekula aldegidga birikadi (1). So'ngra benzoldegiddagi (2) vodorod atomi o'zining elektron jufti bilan gidrid ion ko'rinishida ikkinchi molekula aldegidga o'tadi. Buning natijasida hosil bo'lgan kislotaga va alkogolyat anion (3) nisbatan barqaror kislotaga anioni va benzilspirt (4)ga aylanadi. Ushbu reaksiyaning (2) bosqichda ikkinchi molekula aldegidga vodorod haqiqatdan ham erish uchun reaksiyani og'ir suv (D_2O) ishtirokida o'tkazilib, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CDOH}$ tarkibli benzil spirt hosil bo'lmasligi aniqlandi va shu tariqa benzil spirt molekulasidagi ikkinchi vodorod atomi suv emas, ikkinchi molekula aldegid berishi aniqlandi.

Oraliq birikmalar usuli reaksiyada hosil bo'layotgan oraliq mahsulotlarni ajratib olib, ularning tuzilishi, xossalarini bilgan holda ularning mexanizmini to'g'risida xulosa chiqaradi. Oraliq mahsulotlar beqaror birikib hosil qiluvchi reagent kiritiladi. Masalan, xloroform kuchli asoslar bilan gidrolizlanganda beqaror oraliq mahsulot elektronga uch dixlor karben- CCl_2 - hosil bo'lishini aniqlash uchun reaksiyani elektronga boy sis-buten-2 ishtirokida o'tkazishgan. Bunda siklopropaning barqaror hosilasi ajratib olingan;

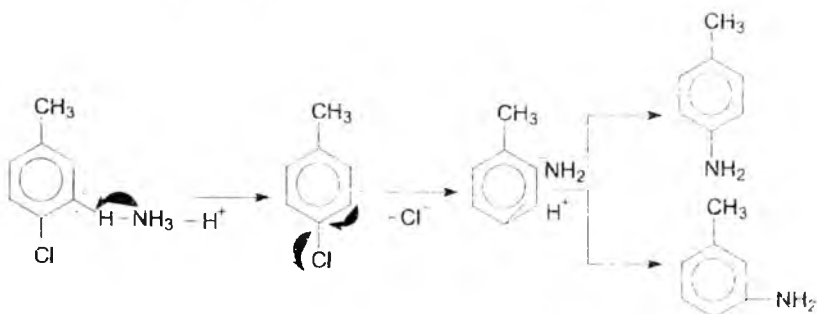


Ushbu reaksiya xloroform gidroliziga oraliq mahsulot dixlor karben hosil bo'lishini tasdiqlaydi. Reaksiya mexanizmi haqida xulosa chiqarish reaksiyaga kirishayotgan va reaksiya natijasida hosil bo'layotgan moddalar tuzilishiga qarab bilish mumkin.

Masalan;



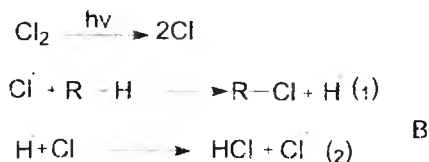
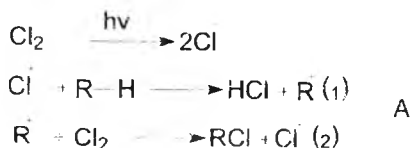
Reaksiyada anomal mahsulot m-toluidin hosil bo'lishini tushintirib bo'lmaydi. Xlor atomining amino guruh o'imini olishidan faqat p-toluidin hosil bo'lishi kerak. Ushbu faktlar reaksiya qandaydir oraliq mahsulot holatidan o'tadi va bu oraliq mahsulotdan ikkala izomer hosil bo'lishi mumkin:



Asos (-NH₂) n-xlortoluoldan protonni tortib olib uni HCl ko'rinishida ajratadi. Hosil bo'lgan degidrotoluolga NH₂ ikki xil birikishi mumkin. Shuning uchun ikki xil izomer hosil bo'ladi.

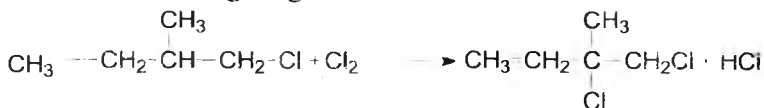
Reaksiya mexanizmi uning fazoviy kechishini o'rganish asosida ham aniqlanadi. Alkanlarning gologenlash reaksiyalari

uchun bir-biriga o'xshamaydi ikki mexanizmni tavsiya etish mumkin.

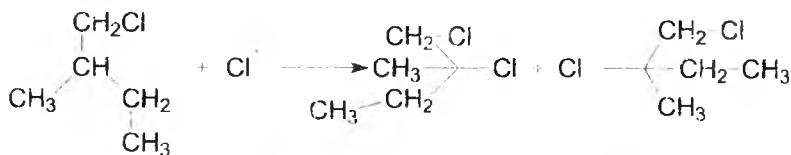


(A) mexanizmida oraliq maxsulot sifatida uglevodorod radikali (R) hosil bo'ladiyu bunda alkandan vodorod atomi ajraladi (1) ikkinchisida alkil radikali gologenga hujum qiladi.

(B) mexanizmida alkil radikali hosil bo'lmaydi, gologen alkandagi vodorod atomi bilan birdan almashadi. Reaksiya qanday mexanizmida borishini aniqlash uchun 1-xlor-2-metil butan xlorlanishi o'rganilgan.

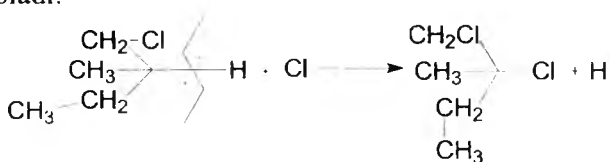


Reaksiya A va B mexanizmlar bo'yicha borganda reaksiyaning fazoviy kechishini hosil bo'lgan modda molekulasiining fazoviy tuzilishi bilan tanishamiz. A mexanizm bo'yicha reaksiya borganda xlor molekulasi o'ngdan va chapdan hujum qilishi mumkin. Shunga ko'ra ikki xil optik izomer hosil bo'ladi:

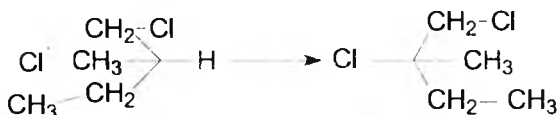


Bunda d va l- izomerlaridan baravar ya'ni optik aktiv bo'lmagan ratsimet aralashmasi olinadi.

B – mexanizm bo'yicha gologen birdaniga vodorod atomi o'rini oladi.



Reagent substratga chapdan yaqinlashgan holda bo'ladi.

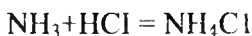


Reaksiyaning bu yo'nalishda borish ehtimoli nolga teng, chunki gologen yaqinlashishiga hajmi katta guruh ($\text{CH}_2\text{-}$, $\text{CH}_2\text{Cl-}$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$) lar halaqit qiladi. Bunda d – izomer hosil bo'ladi. 1-xlor – 2 metil butan fazoviy o'zgarishsiz qoladi. Olimlar reaksiya aralashmasidan d va L optik aktipodlar ajratib oldilar. Bu alkanlarni gologenlash A mexanizm bo'yicha borishini ko'rsatadi.

Demak, reaksiya mexanizimini aniqlashda reaksiyaga kirishayotgan moddalarning xossalari va tuzilishining reaksiya mahsulotlarini bilan taqqoslab, shular asosida reaksiya qanday sodir bo'layotganligiga xulosa chiqarish mumkin.

6.2. Arrhenus nazariyasi. Lyuis kislotalari va Lyuis asoslari

Organik birikmalarning kislota-asos xossalari ular ishtirokidagi reaksiyalar va turli jarayonlarning kechish mexanizmini tushunib olishda katta ahamiyatga ega. Moddaning kislota yoki asosligini belgilovchi dastlabki nazariyani Arrhenius yaratgan bo'lib, uning fikricha *eritmaga vodorod kationi – proton beruvchi har qanday birikma kislota, gidroksil anionini beruvchi moddalar esa asos deb qaraladi*. Kislota va asoslar indikatorlar rangini o'zgartirish xususiyatiga ega va bunga H^+ va OH^- ionlari sababchidir. Shu bilan bir qatorda gidroksil guruhi tutmasada, asoslarga o'xshab indikatorlar rangini o'zgartiruvchi birikmalar ham mavjud. Ular kislotalar bilan ta'sirlashib, tuz hosil qiladi:

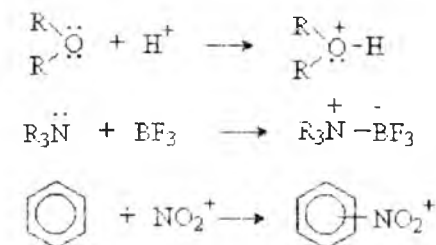


Buning sababini Arrenius nazariyasi tushuntirib bera olmaydi. Moddalarning kislota va asos xossalari haqidagi birmuncha mukammal nazariya deyarli bir vaqtda Lyuis va Brensted-Lourilar tomonidan yaratildi.

Lyuis ta'limotiga ko'ra: Lyuis kislotalariga elektron juftni qabul qiluvchi elektrofil, bo'sh orbitalga ega bo'lgan vodorod ion va metall kationlari: H^+ , Ag^+ , Na^+ , Fe^{2+} ; ikkinchi va uchinchi davr elementlarining galogenli birkmalari: BF_3 , $AlCl_3$, $FeCl_3$, $ZnCl_2$, qalay va oltingugurt birikmalari $SnCl_4$, SO_3 kiradilar.

Lyuis asoslari elektron juftni beruvchi nukleofil tabiatli zarracha, o'zida umumlashmagan elektron juft tutuvchi S, O, N, F, Cl, Br, J, P kabi atomlar va anionlar organik moddalar spirtlar, alkogolyat anionlari, oddiy efirlar, aminlar va boshqalar kiradilar.

Lyuis kislotalari va asoslari o'zaro ta'sirlanishi donor-akseptor bog' orqali bog'langan.



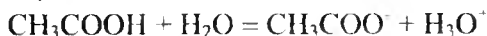
BF_3 molekulasidagi bor atomi sirtqi elektron qavatida bog' hosil qilib turgan oliita elektron tutadi. U yana ikkita elektron qabul qilib, barqaror oktet qavat hosil qilishga intiladi. Ko'rinib turibdiki, vodorod atomini tutmaydigan neytral molekullar ham Lyuis nazariyasiga muvofiq kislota deb qaraladi. Shu boisdan tarkibida vodorod atomini tutuvchi kislotalarni oddiy qilib «kislota», uni tutmaydigan $AlCl_3$, $ZnCl_2$, BF_3 larni esa **Lyuis kislotalari** deb atash qabul qilingan.

Organik birikmalarning kislota-asos xossalarini o'rganishda Brensted – Louri nazariyasidan foydalanish qulay. Bu nazariyaga ko'ra, kislota proton beruvchi, asos uni qabul qiluvchi modda deb qaraladi.

Umumiy holda: N-A	+	:V	$\rightleftharpoons$	:A	+	N-A
CH_3COOH	+	H_2O	$\rightleftharpoons$	CH_3COO^-	+	H_3O^+
Kislota-1		Asos- 2		Asos-1		Kislota-2
CH_3NH_2	+	H_2O	$\rightleftharpoons$	CH_3NH_3^+	+	OH^-
Asos- 1		Kislota-2		Kislota-1		Asos- 2

Brensted–Louri nazariyasiga binoan kislotalarning kuchi uning proton berishga, asosning kuchi esa proton qabul qilishga bo‘lgan intilishi bilan belgilanadi. Kislota protonni qancha oson bersa, u shuncha kuchli bo‘ladi.

Kislotalarning kuchi dissosiasiya konstantasining qiymati bilan belgilanganidan, sirka kislota uchun:



$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}_2\text{O}]}$$

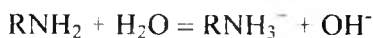
Amaliyotda manfiy darajali sonlar bilan ishlash ko‘rish noqulay bo‘lgani bois, organik kimyoda dissosiasiya konstantasi qiymatining manfiy ishora bilan olingan o‘nli logarifmi (pK_k) dan foydalaniladi. Uni kislota ko‘rsatkich deyiladi:

$$pK_k = -\lg K_k.$$

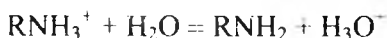
Sirka kislota uchun $-\lg 1,76 \cdot 10^{-5} = -\lg(1,76 \cdot 10^{-5}) = 5 - \lg 1,76 = 4,7$. Agar pK_k qiymati qancha kichik bo‘lsa, Brensted–Louri nazariyasiga ko‘ra kislotalik kuchi shuncha yuqori va aksincha.

Asosning kuchi shu asos bilan bog‘langan kislotalarning pK_k qiymati bilan belgilanadi. Bu qiymat qancha katta bog‘langan kislota kuchsiz bo‘lsa, muvofiq keluvchi bog‘langan asos shuncha kuchli bo‘ladi. Masalan, metilamin CH_3NH_2 ning asoslik kuchi

unga muvofiq keluvchi kislota (CH_3NH_2) ning pK_k qiymatiga bog'liq:



$$K_b = \frac{[\text{RNH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{RNH}_2]}$$



$$K_a(\text{RNH}_3^+) = \frac{[\text{RNH}_2][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{RNH}_3^+]} = K_{\text{BH}^+}(\text{RNH}_2)$$

$$pK_{\text{BH}^+} = -\lg K_{\text{BH}^+}$$

6.3. Organik kislota turlari

Dissotsiatsiyanadigan vodorod atomi qanday atom bilan bog'langanligiga qarab organik kislotalar quyidagi tiplarga ajratiladi

1. **C-H** kislotalar. C-H bog' tutuvchi barcha birikmalar – alkanlar, alkenlar, alkinlar va boshqalar kiradi. Ularni karbo-kislotalar ham deyiladi.

2. **O-H** kislotalar. Spirtlar, fenollar, karbon kislotalar, suv va gidroksil guruh tutuvchi boshqa sinf birikmalar.

3. **N-H** kislotalar. Ammiak, aminlar va amidlar.

4. **S-H** kislotalar. Vodorod sulfid, tiollar, tiol kislotalar va S-H bog' tutuvchi boshqa birikmalar.

5. **Si-H, P-H, As-H** kislotalar.

Organik birikma (X-H) ning kislotaligi X-H bog'ning mustahkamligiga, X atom yoki guruhning elektrmanfiyligiga, dissosiasiyalanish natijasida hosil bo'ladigan anion – (X⁻) ning barqarorligini oshiruvchi shart-sharoitlarga va erituvchining tabiatiga bog'liq.

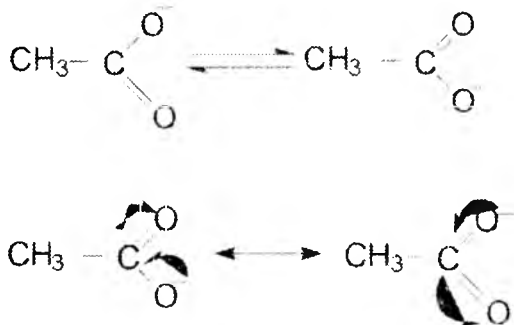
X atom yoki guruhning elektrmanfiyligi. Proton ajratuvchi atom yoki guruhning elektrmanfiyligi qancha katta bo'lsa, organik birikmaning kislotalik kuchi shuncha yuqori bo'ladi. Chunki X-H bog'ning elektron jufti vodorod atomidan uzoqlashgan va vodorod atomi yadrosi unga zaif tortilib turadi va oson ajraladi.

Haqiqatan ham $\text{CH}_3\text{-OH}$ va $\text{CH}_3\text{-H}$ larning pK_k qiymatlari bu fikrni tasdiqlaydi.

C-H , N-H , O-H , F-H qatorda kislotalik kuchi ortadi. Proton ajratuvchi markaz X elektron akseptor atom yoki guruhlar bilan bog'langan bo'lsa ham kislotalik xossasi kuchayadi. Qo'shbog' va uchbog'lar ham ana shunday ta'sir ko'rsatadi. Masalan, sirka kislotadagi O-H bevosita karbonil guruh ($>\text{C=O}$) tutuvchi uglerod atomi bilan bog'langan bo'lgani uchun u metanolga (pK_k 16) nisbatan kuchli kislota (pK_k 4,7). Karbonil guruh O-H bog'ning elektron juftini o'zi tomonga tortadi, natijada O-H guruh vodorodi ancha harakatchan bo'lib qoladi. Dissotsiatsiyanadigan vodorod atomi bog'langan atomdagi elektron zichlikni kamaytiruvchi har qanday omil protonning ajralishini osonlashtiradi.

Anion (X^-) ning barqarorligi. Kislotalik kuchiga dissotsiatsiyanish natijasida hosil bo'ladigan anionning barqarorligi ham katta ta'sir ko'rsatadi. Anion qancha barqaror bo'lsa, kislota shuncha kuchli. Anionni barqarorlashtiruvchi omillar turli xil bo'lishi mumkin. Elektronlarning delokallanishi ana shularning bittasi hisoblanadi.

Atsetat-anion tubandagicha rezonans tuzilishlarga ega:

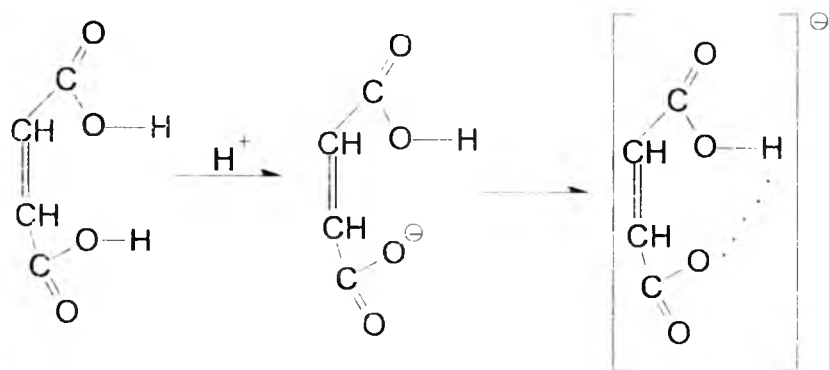


Atsetat ionidagi manfiy zaryadning bunday delokallanishi anionni barqarorlashtiradi. Anion barqaror bo'lishi uchun zaryad tarqalishi zarur.

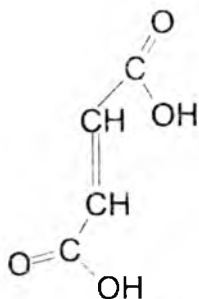
Erituvchining tabiati. Kislota-asos xossasiga muhit – erituvchining tabiati ham katta ta'sir ko'rsatadi. Erituvchi ta'sirining kuchlilikligi erigan modda – kislota-ni solvatlanishi va erituvchi molekularining erigan modda molekulasini bilan vodorod bog'lar hosil qila olishiga ham bog'liq.

Chumoli va sirka kislotalar kuchidagi farq radikalning musbat induktiv ta'siri $+J$ dan tashqari, formiat – anionining xuddi shunday asetatga nisbatan kuchli solvatlanishi bilan ham tushuntiriladi. Formiat anionning hajmi kichik bo'lganidan erituvchi molekulari uni kuchli solvatlaydi, solvatlanish anion va kationni barqarorlashtiradi. Ularni o'rab olib, qayta uchrashishiga imkon bermaydi. Suv molekulasini eng kuchli solvatlovchi erituvchi hisoblanadi. U anion va kationni bir xil darajada solvatlaydi. Molekula ichida vodorod bog' hosil bo'lgan hollarda ham birikmaning kislota-asos xossalari o'zgaradi.

Masalan, malein kislota ($pK_k = 1.92$) da karboksil guruhining joylashishi vodorod bog'ga imkon beradi va anionni barqarorlashtiradi. Shuning uchun fumar kislota ($pK_k = 3.02$) ga nisbatan kuchli.



Barqaror anion protonni ajralishini qiyinlashtiradi. Shuning uchun malein kislotasining ikkinchi dissotsiyanishi ($pK_k = 6.23$) fumar ($pK_k = 4.38$) kislota-nikidan kichik.



C-H kislotalar. Ko'pchilik birikmalar kislota xususiyatini shu darajada kuchsiz namoyon qiladiki, mavjud asoslar ulardan proton tortib ololmaydi. C-H kislotalar ana shunday birikmalar jumlasiga kiradi.

6.2.- jadval

Birikma nomlari	Kislota	pK_k	Birikma nomlari	Kislota	pK_k
Metan	$\text{CH}_3\text{-H}$	40	Nitrometan	CH_3NO_2	10.2
Benzol	C_6H_6	37	Dinitrometan	$\text{CH}_2(\text{NO}_2)_2$	3.6
Etilen	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	36.5	Trinitrometan	$\text{CH}(\text{NO}_2)_3$	0.2
Toluen	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-H}$	35			

sp^3 - Gibrirlanish holatidagi uglerod atomining elektrmanfiylik azotga nisbatan kichik bo'lgani uchun C-H kislotalar N-H kislotalarga qaraganda kuchsiz. Lekin sp^1 -, sp^2 -, sp - gibrirlanish qatorida uglerod atomining elektrmanfiylik ortib borganligi sababli qo'shg' va uchbog' uglerodlari bilan bog'langan vodorod atomlari kislota xususiyatiga ega. Etilendagi vodorod atomlari etanlikiga, atsetilen vodorodlari esa etilennikiga nisbatan harajatchan.

C-H kislotalar. X-O-H tipdagi barcha birikmalar O-H kislotalar hisoblanadi. O'rinsiz X atom yoki guruhning elektrmanfiylik qancha yuqori bo'lsa, kislotalik shuncha katta bo'ladi. Eng oddiy O-H kislota suv va uning kislotalik xossasi juda zaif. Shuning uchun ham kislota xossasi suvnik bilan taxminan bir xil

va undan kichik bo'lgan moddalar suvda eritilganda ularning kislota xossasi deyarli sezilmaydi.

O—H kislotalar uch xil bo'ladi:

1) Alifatik spirtlar

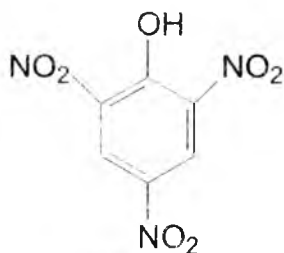
2) Fenollar

3) Alifatik va aromatik karbon kislotalar.

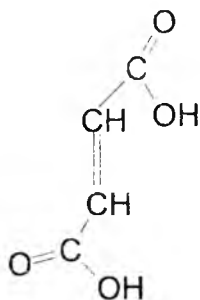
Metil spirtan uning yuqori gomologlariga o'tilganda radikalning +J ortib, kislotalik kuchi susayadi. Metanol uchun pK_k 16, etanol uchun 18 ga teng. Spirtlardagi radikal elektronakseptor atom yoki guruh bilan bog'langan hollarda o'rinbosarning induktiv ta'siri tufayli gidroksil kislorodida manfiy zaryad miqdori kamayib, spirtning kislotalik kuchi ortadi.

Fenolning alifatik spirtlarga nisbatan kuchli kislota xossasi gidroksil guruh kislorodining umumlashmagan elektron juftini aromatik halqa o'ziga tomon tortishi va natijada gidroksil guruhining +M ta'siri bilan tushuntiriladi. Natijada molekulada orto- va para- holatlarda elektron bulut zichligi ortadi. Undan tashqari, dissotsiasiyaalanish natijasida hosil bo'ladigan fenolyat – anionida delokallanish fenol molekulasidagiga nisbatan kuchli.

Benzol halqasiga, ayniqsa orto- va para-holatlarga elektron-akseptor guruhning kiritilishi fenollarning kislotalik xossasini keskin oshiradi. Masalan, p-nitrofenol uchun pK_k 7,14 ga teng bo'lgani holda, 2,4,6-trinitrofenol – pikrin kislota uchun bu qiymat 0,71 ni tashkil etadi. Bu xlorid kislotaning pK_k qiymatiga yaqin.



O—H kislotalardan eng kuchlisi karbon kislotalardir. Karbon kislotalarning kuchliligiga ikkita omil sababchi. 1) Karboksil guruh gidroksili elektrmanfiyligi yuqori bo'lgan



C–H kislotalar. Ko'pchilik birikmalar kislota xususiyatini shu darajada kuchsiz namoyon qiladiki, mavjud asoslar ulardan proton tortib olmaydi. C–H kislotalar ana shunday birikmalar jumlasiga kiradi.

6.2.- jadval

Birikma nomlari	Kislota	pK_k	Birikma nomlari	Kislota	pK_k
Metan	$\text{CH}_3\text{-H}$	40	Nitrometan	CH_3NO_2	10.2
Benzol	C_6H_6	37	Dinitrometan	$\text{CH}_2(\text{NO}_2)_2$	3.6
Etilen	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	36.5	Trinitrometan	$\text{CH}(\text{NO}_2)_3$	0.2
Toluol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-H}$	35			

sp^3 – Gibridlanish holatidagi uglerod atomining elektrmanfiyligi azotga nisbatan kichik bo'lgani uchun C–H kislotalar N–H kislotalarga qaraganda kuchsiz. Lekin sp^3 -, sp^2 -, sp - gibridlanish qatorida uglerod atomining elektrmanfiyligi ortib borgan sababli qo'shbog' va uchbog' uglerodlari bilan bog'langan vodorod atomlari kislota xususiyatiga ega. Etilendagi vodorod atomlari etannikiga, atsetilen vodorodlari esa etilennikiga nisbatan harakatchan.

O–H kislotalar. X–O–H tipdagi barcha birikmalar O–H kislotalar hisoblanadi. O'rinbosar X atom yoki guruhning elektrmanfiyligi qancha yuqori bo'lsa, kislotalik shuncha katta bo'ladi. Eng oddiy O–H kislota suv va uning kislotalik xossasi juda zaif. Shuning uchun ham kislota xossasi suvniki bilan taxminan bir xil

va undan kichik bo'lgan moddalar suvda eritilganda ularning kislota xossasi deyarli sezilmaydi.

O—H kislotalar uch xil bo'ladi:

1) Alifatik spirtlar

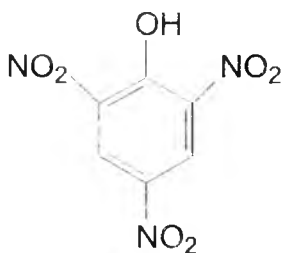
2) Fenollar

3) Alifatik va aromatik karbon kislotalar.

Metil spirtidan uning yuqori gomologlariga o'tilganda radikalning +J ortib, kislotalik kuchi susayadi. Metanol uchun pK_k 16, etanol uchun 18 ga teng. Spirtlardagi radikal elektronakseptor atom yoki guruh bilan bog'langan hollarda o'rinbosarning induktiv ta'siri tufayli gidroksil kislorodida manfiy zaryad miqdori kamayib, spirtning kislotalik kuchi ortadi.

Fenolning alifatik spirtlarga nisbatan kuchli kislota xossasi gidroksil guruh kislorodining umumlashmagan elektron juftini aromatik halqa o'ziga tomon tortishi va natijada gidroksil guruhining +M ta'siri bilan tushuntiriladi. Natijada molekulada orto- va para- holatlarda elektron bulut zichligi ortadi. Undan tashqari, dissotsiatsiyaalanish natijasida hosil bo'ladigan fenolyat – anionida delokallanish fenol molekulasidagiga nisbatan kuchli.

Benzol halqasiga, ayniqsa orto- va para-holatlarga elektron-akseptor guruhning kiritilishi fenollarning kislotalik xossasini keskin oshiradi. Masalan, p-nitrofenol uchun pK_k 7,14 ga teng bo'lgani holda, 2,4,6-trinitrofenol – pikrin kislota uchun bu qiymat 0,71 ni tashkil etadi. Bu xlorid kislotaning pK_k qiymatiga yaqin.



O—H kislotalardan eng kuchlisi karbon kislotalardir. Karbon kislotalarning kuchliligiga ikkita omil sababchi. 1) Karboksil guruh gidroksili elektrmanfiyligi yuqori bo'lgan

karbonil guruh bilan yonma-yon joylashgan. 2) Karboksilat anion – RCOO^- delokallashtirish tufayli barqaror. Karbon kislotalardagi radikalalar kattalashsa, radikalning $+J$ tufayli kislotalik kuchi kamayadi. Molekulada tarmoqlanish kuchaysa, uning hajmi ham kattalashib, hosil bo'ladigan anionning solvatlanishi juda zaiflashadi:

6.3.- jadval

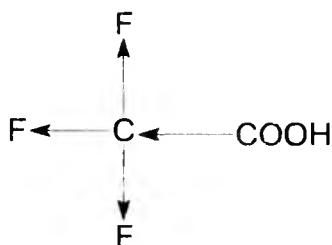
Birikma nomlari	Formulasi	pK_k
Butan kislota	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	4,82
Izobutankislota	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$	4,86
2,2-dimetilpropankislota	$(\text{CH}_3)_3\text{CCOOH}$	5.05

Radikalidagi vodorod atomlaridan bir yoki bir nechta galogenaga almashtirilganda, galogenning $-J$ tufayli kislotalik kuchi keskin ortadi.

6.4.- jadval

Kislota	pK_k
$\text{CH}_3 \rightarrow \text{COOH}$	4,76
$\text{F} \leftarrow \text{CH}_2 \leftarrow \text{COOH}$	2,66
$\text{Cl} \leftarrow \text{CH}_2 \leftarrow \text{COOH}$	2,86
$\text{Br} \leftarrow \text{CH}_2 \leftarrow \text{COOH}$	2,90
$\text{J} \leftarrow \text{CH}_2 \leftarrow \text{COOH}$	3,16

Trixlorsirka kislota kuchi mineral kislotalarniki bilan deyarli bir xil. Ftorning elektrmanfiyligi katta bo'lganidan, triflorsirka kislota xlorirka kislotalarga nisbatan ham kuchli. Galogen almashingan karbon kislotalarning kuchliligi galogenli karboksilata anionining oson solvatlanishi bilan ham tushuntiriladi.



Galogen atomi karboksil guruhga nisbatan uzoq joylashganda – J ta'sir susaygani uchun, kislotalik kuchi ham kamayadi. Buni monoalmashingan moy kislotalarning dissosatsiya konstantalari ya'ni kislotalik kuchining ortib borishida yaqqol ko'rish mumkin:

6.5.- jadval

Kislota nomi	Kislota formulasi	pK _k
Moy kislota	CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —COOH	4.82
2-xlor moy kislota	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH—COOH} \\ \downarrow \\ \text{Cl} \end{array} $	2.84
3-xlor moy kislota	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH—CH}_2\text{—COOH} \\ \downarrow \\ \text{Cl} \end{array} $	4.06
4-xlor moy kislota	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH} \\ \downarrow \\ \text{Cl} \end{array} $	4.52

Karboksil guruh qo'shbo'g' bilan tutash bo'lgan to'yinmagan kislotalarda qo'shbo'g'ning –J tufayli kislotalik ortadi. Masalan, akril kislota (CH₂ = CHCOOH, pK_k=4,25) propan kislota (CH₃–

$\text{CH}_2\text{-COOH}$, pK_k 4,88) ga nisbatan kuchli. Qo'shbog' o'rnida uchbog' bo'lsa, bu ta'sir yanada kuchayadi. Jumladan propin kislota $\text{HC} \equiv \text{CCOOH}$ uchun pK_k 1,84 ga teng. Aromatik halqa ham qo'sh va uch bog'ga o'xshab ta'sir ko'rsatadi.

Haqiqatdan ham benzoy kislota (pK_k 4,20) uning to'yingan analogi siklogeksankarbonkislota, shuningdek, sirka va akril kislotalarga nisbatan kuchli.

Dikarbon kislotalar ikkita karboksil guruh tutgani va bu guruhlar elektrmanfiy bo'lganligi uchun bu ikkinchisidan elektron bulutlarni tortadi. Shu boisdan ular monokarbon kislotalarga nisbatan kuchli:

6.6.- jadval

Kislotalar	pK_k	Kislotalar	pK_k
H-COOH	3,77	HOOC-COOH	1,23
$\text{CH}_3\text{-COOH}$	4,76	$\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$	2,83
$\text{H}_3\text{C-CH}_2\text{-COOH}$	4,88	$\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$	4,19
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$	4,17	orto- $\text{HOOC-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$	2,98
		meta- $\text{HOOC-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$	3,46
		para- $\text{HOOC-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$	3,51

6.4. Organik asoslar

Bu tip birikmalarni ikki guruhga ajratish mumkin.

1. Suvda eriganda kation va gidroksil anioniga ajraladigan asoslar.

2. Bevosita gidroksil anioniga dissotsiatsiyanalmasdan, suv bilan ta'sirlashib undan proton tortib olib, OH^- anionini hosil qiluvchi moddalar natijasida eritmada suvning OH^- ionlari yig'iladi.

Ikkinchi guruhga kiruvchi organik asoslar ko'p uchraydi. Shu boisdan ularga batafsil to'xtalamiz.

Ma'lumki, Brensted nazariyasiga binoan, asos o'zida proton bilan kovalent bog' hosil qiluvchi elektron jufti tutadi. Bu umumlashmagan yoki qo'shbog'ning π -elektronlari jufti bo'lishi mumkin.

Umumlashmagan elektron jufti hisobiga asoslik xossalarini namoyon qiluvchi birikmalarni oniy tipdagi, ikkinchi xilni esa π -asoslar deyiladi. Umumlashmagan elektron jufti tutuvchi elementlarga azot, kislorod, oltingugurt, fosfor, mishyak va galogenlar kiradi:

Organik asoslarni protonni biriktirib olishiga ko'ra Brensted quyidagi guruhlariga bo'ladi:

1. *Ammoniy asoslari* – aminlar, nitrillar, azot saqllovchi geterotsiklik birikmalar;

2. *Oksoniy asoslar* - spirtlar, oddiy efirlar, aldegidlar, ketonlar karbon kislotalar va ularning boshqa funksional guruh tutgan hosilalari;

3. *Sulfoni yasoslar* - tiollar, sulfidlar;

4. *Arsoniy asoslar*;

5. π - *Asoslar* – qo'sh bog' va uch bog' tutgan birikmalar.

6.7.- jadval

1.	Ammoniy asoslari	$\text{=}\ddot{\text{N}}\text{--}$	$\text{=}\ddot{\text{N}}\text{--}$
2.	Oksoniy asoslar	$\text{--}\ddot{\text{O}}\text{--}$	$\text{=}\ddot{\text{O}}\text{:}$
3.	Sulfoni asoslar	$\text{--}\ddot{\text{S}}\text{--}$	$\text{=}\ddot{\text{S}}\text{:}$
4.	Arsoniy asoslar	$\text{=}\ddot{\text{As}}\text{:}$	
5.	π - asoslar	π	

Ammoniy, oksoniy, fosfoni asoslar sulfoni asoslarga nisbatan kuchli hisoblanadi. Asoslarga muvofiq keluvchi bog'langan kislotalarda teskari qonuniyat kuzatiladi. Oksoniy asoslarning

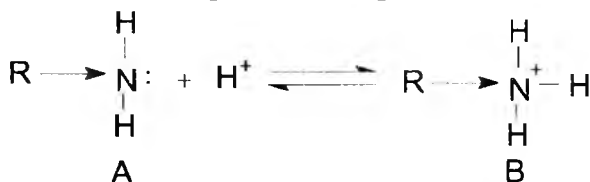
bog'langan kislotalari xuddi shunday ammoniy asoslarnikiga nisbatan kuchli. Buni quyidagi misolda ko'rish mumkin:



Ammiakning suvdan proton tortib olishi ammiakning suvga nisbatan kuchli asosligini bildiradi. E-X asosda o'rinbosar (X) ning elektrmanfiyligi qancha katta bo'lsa, asoslik kuchishuncha zaif bo'ladi. E atomning o'lchami katta va qutblanuvchanligi yuqori bo'lgan hollarda ham asoslik kuchi kamayadi. Fosfoniyl, ammoniy, sulfoniyl asoslarning oksoniyl asoslarga nisbatan kuchsizligi bu fikrni tasdiqlaydi. Shu boisdan R-F, R-Cl, R-Br, R-J qatorda galogen atomlarining o'lchami ortib, asoslik kuchi kamayib boradi. Atomning o'lchami ortsa, asoslik kuchining kamayishiga sabab manfiy zaryad katta hajmga tarqalgani uchun zaryad zichligi kichik bo'ladi. Aksincha, kichik hajmda zaryad zichligi katta va unga protonning yaqinlashishi oson. Shunday qilib, asoslikni yuzaga keltiruvchi atomda elektron zichlikni oshiruvchi har qanday omil birikmaning asoslik kuchini oshiradi.

Aminlar xuddi ammiakka o'xshab mineral kislotalar ta'sirida tuzga aylamb, ishqorlar ta'sirida tuzlaridan siqib chiqariladi.

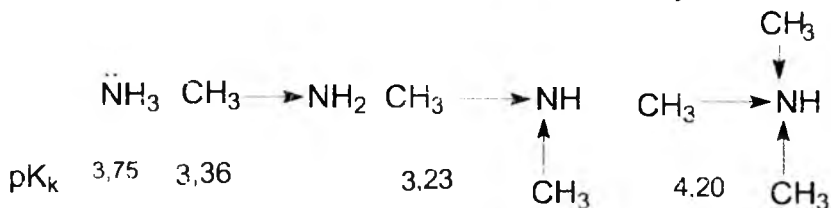
Alifatik aminlar ammiakka nisbatan kuchli asos hisoblanadi. Buni shunday tushuntirish mumkin. Avvalo, alkil guruhlarining +J tufayli azot atomida elektron zichlik ortgan. Natijada umumlasmagan juftning protonga berilishi osonlashadi. Qolaversa, proton birikkandan keyin ammoniy kationi hosil bo'ladi. Alkil guruh elektron bulutini shu musbat zaryad tomon siljitgani uchun hosil bo'lgan kationning barqarorligi yuqori:



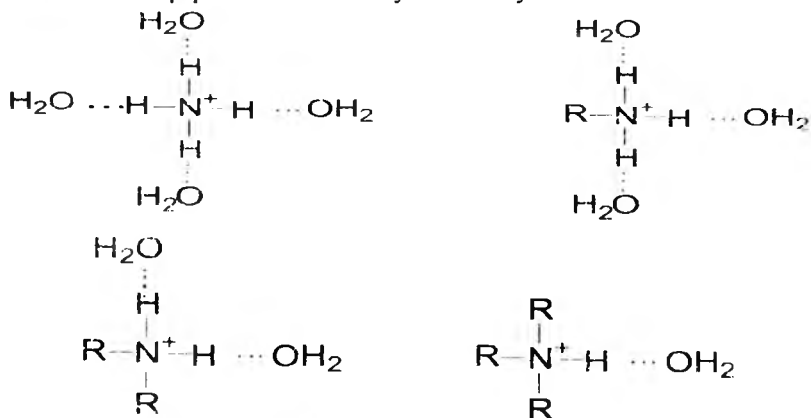
A tuzilishda radikalning musbat induktiv ta'siri umumlasmagan juftning berilishini osonlashtirsa, B kationda bu siljish ammoniy kationini barqarorlashtiradi. Azotning kislorodga nisbatan elektrmanfiyligi kichik bo'lgani uchun, siljish tufayli

ammoniy kationidagi musbat zaryad oksoniy kationidagiga nisbatan ozroq kamaygan. Bundan azot atomi kislorodga nisbatan ko'proq musbat zaryad tuta oladi va ammoniy kationi oksoniy ioniga qaraganda barqaror degan xulosa kelib chiqadi.

Demak, birlamchilardan uchlamchi aminlarga o'tilganda, +J tufayli asos xossa kuchayishi zarur. Haqiqatan ham, ikkilamchi aminlar birlamchilarga nisbatan kuchli asosligi bu xulosaga mos keladi. Lekin uchlamchi aminlarda asoslik kuchi kamayadi:



Ammoniy kation – bog'langan kislotaning erituvchi (suv) molekulari bilan vodorod bog' hosil qilishi natijasida uchlamchi aminlarda haqiqatan ham bunday anomaliya kuzatiladi:



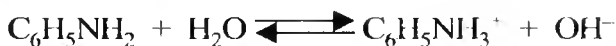
Solvatlanish jarayonida kuchli vodorod bog'lar qancha ko'p bo'lsa, kation shuncha barqaror bo'ladi. Birlamchi aminlardan uchlamchiga o'tilganda vodorod bog'lar soni kamayib, ammoniy kationining barqarorligi va asoslik kuchi susayadi.

Shunday qilib, $\text{NH}_3 < \text{RNH}_2 < \text{R}_2\text{NH} < \text{R}_3\text{N}$ qatorda musbat induktiv ta'sir asoslik kuchini orttirsa, solvatlanish tufayli u ka-

mayadi. Alifatik aminlarning asoslik kuchiga solvatlanish ta'sir ko'rsatishini tubandagi misoldan ko'rinish mumkin. Butilaminlarning erituvchi xlorbenzoldagi asoslik kuchi $C_4H_9NH_2 < (C_4H_9)_2NH < (C_4H_9)_3N$ tartibda o'zgaradi va induktiv ta'sir xulosasiga mos keladi. Erituvchi sifatida suv olinganda izchillik buziladi. Bunda pK_a birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi aminlar uchun muvofiq ravishda 3,39, 2,72 va 4,13 ga teng bo'ladi. To'rtlamchi alkilammoniy tuzlar – $R_4N^+X^-$, $X=Cl, Br, J$ ga kumush gidroksid ta'sir ettirilganda asoslik kuchi ishqorlarnikiga yaqin birikma (R_4N^+OH) hosil bo'ladi. Bular to'rtlamchi asoslar deyiladi.

Aromatik aminlarning asoslik xossalari yog' qator aminlarnikiga nisbatan kuchsiz ifodalangan.

Masalan, metilamining dissosiyalanish konstantasi $4,4 \cdot 10^{-5}$ ga teng bo'lsa, anilinniki esa $3,8 \cdot 10^{-10}$ ga teng. Ularning suvdagi eritmalari asos xossasiga egadir:



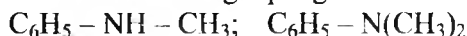
Anilinning asos xossasini metilaminnikiga nisbatan kichiklik sababini azotdagi juftlashmagan elektronlarni benzol halqasidagi elektronlar o'zaro ta'siri va ularning tutash elektron bulut hosil qilishi bilan tushuntirish mumkin:



Bu tutatish tufayli azotdagi juftlashmagan elektronlarning protonini biriktirib olish qobiliyati kamayadi.

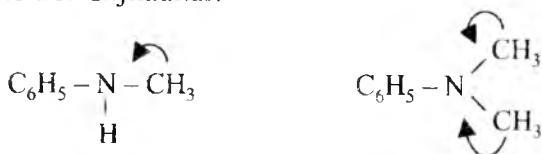
Benzol – halqasida elektroakseptor guruhining bo'lishi ham aromatik aminlarning asos xossasini kamaytirs, elektrodonor o'rinbosarlar uni oshiradi. Masalan, o-, m- va p-nitroanilinlarning asos xossalari $1 \cdot 10^{-11}$, $4 \cdot 10^{-12}$ va $1 \cdot 10^{-24}$ gateng.

Alkilaromatik aminlarning asosil xossalari birlamchiaminlarnikiga qaraganda kattadir. Masalan,



$$K = 7,1 \cdot 10^{-10} \quad K = 1,1 \cdot 10^{-9}$$

Bunga sabab, alkil guruhlar o'z elektron bulutlari zichligini azot atomi tomon siljitadilar:



Bu, o'z navbatida azot atrofida elektron buluti zichligini keskin ortishiga sabab bo'ladi va bunday amin kuchli asos xossasiga ega bo'ladi.

Toza ikkilamchi aromatik aminlarni asoslik xossasi birlamchi aminlarnikiga qaraganda kichik bo'ladi. Bunga sabab fenil guruh elektroakseptor guruh bo'lganligi sababli azotdagi elektron buluti zichligini kamaytiradi. Uchlamchi toza aromatik aminlar asos xossasini namoyon etmaydilar.

Difenilamin $C_6H_5-N-C_6H_5$ juda kuchsiz asos, trifenilamin $(C_6H_5)_2N-C_6H_5$ da esa - J tufayli asoslik xossa umuman mavjud emas.

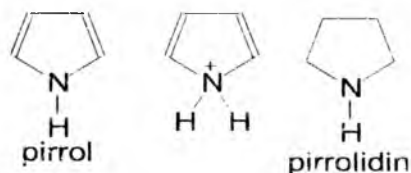
Geterotsiklik asoslardan piridin va pirrol haqida to'xtalib o'tamiz. Piridin anilindan kuchli, alifatik aminlarga nisbatan esa kuchsiz asos hisoblanadi. Uning tuzilishi qatorda umumlashmagan juftning berilishi qiyinlashib, asoslik kuchi ham susayadi.



Pirroldagi azotning halqadagi uglerod atomlariga nisbatan elektrnaniyiligi kam. Piridindagi azot atominiki esa, uglerodnikiga nisbatan yuqori.

Shu sababdan pirrol piridinga nisbatan juda kuchsiz asos (pK_a 13,6). Bundan tashqari, pirroldagi azot atomining umumlashmagan elektron jufti halqadagi ya-elektronlar sistemasiga o'tgani uchun, pirrol molekulasiga bog'langan b kislota nisbatan barqarordir.

To'la qaytarilgan pirrol-pirrolidinning kuchli asos ekanligi (pK 2,73) ham, ushbu xulosaga muvofiq keladi:



Alifatik va aromatik aminlarning asos xossalari kuchi ularning turli adsorbentlarda yutilish miqdoriariga ham katta ta'sir ko'rsatishi ustida ilmiy – tadqiqot ishlari olib borilgan. Xususan alifatik asos sifatida atsetonitril, geterotsiklik asos sifatida piridin molekulalarining yutilishidagi o'ziga xosliklar yoritilgan. Mahalliy Navbahor Navbahor ishqoriy bentoniti (NaM) asosida modifikatsiyalab olingan namunalarda: metilammoniy montmorillonit-MAM, etilammoniy montmorillonit-ЭAM, tetrametilammoniy montmorillonit-TMAM, piridiniy montmorillonit-PyM va poligidroksialyuminiy montmorillonit-ΠFAMlarda atsetonitril va piridin va bug'larining adsorbsiyalanish miqdorlarining asoslik tabiatiga bog'liqligi quyidagi jadvalda keltirilgan.

Modifikatsiyalangan montmorillonitlarda atsetonitril va piridin hug'lari to'yinish ($V_s \cdot 10^3$ m³/kg) adsorbsiya hajmlari miqdori

Adsorbti- lar	Adsorbentlar					
	NaM	ΠFAM	MAM	ЭAM	PyM	TMAM
Atsetonitril	0.532	0.239	0.268	0.358	0.363	0.338
Piridin	0.404	0.237	0.179	0.386	0.314	0.285

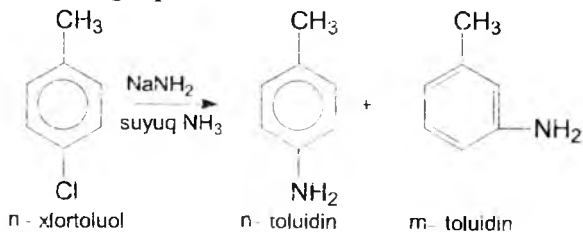
Jadvaldan ko'rish mumkinki, moddalarning asos tabiati adsorbentlarda yutilish miqdorlariga ta'sir ko'rsatadi. Alifatik aminlarning asos xossalari yuqori bo'lganligi tufayli atsetonitril

molekulalarining adsorbsiyanishi modifikatsiyalangan adsorbentlarda piridinga nisbatan yuqori bo'lgan.

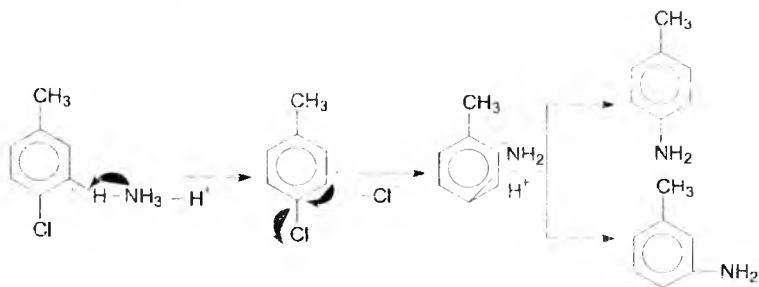
MAVZULAR BO'YICHA MASHQ VA MASALALAR

1. *p*-xlortoluoldan *p*-toluidin va anomal mahsulot *m*-toluidin hosil bo'lishini tushintiring.

Yechish: Reaksiya mexanizmi haqida xulosa chiqarish reaksiyaga kirishayotgan va reaksiya natijasida hosil bo'layotgan moddalar tuzilishiga qarab bilish mumkin.

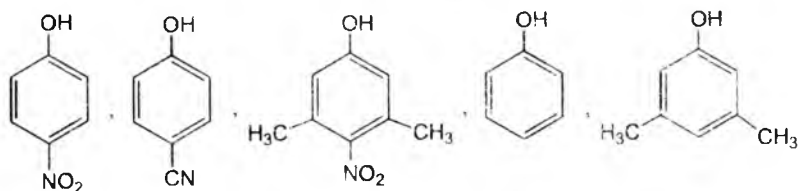


Reaksiyada anomal mahsulot *m*-toluidin hosil bo'lishini tushuntirib bo'lmaydi. Xlor atomining amino guruh o'rnini olishidan faqat *p*-toluidin hosil bo'lishi kerak. Ushbu faktlar reaksiya qandaydir oraliq mahsulot holatidan o'tadi va bu oraliq mahsulotdan ikkala izomer hosil bo'lishi mumkin:

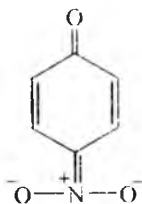


Asos ($-\text{NH}_2$) *n*-xlortoluoldan protonni tortib olib uni HCl ko'rinishida ajratadi. Hosil bo'lgan degidrotoluolga NH_2 ikki xil birikishi mumkin. Shuning uchun ikki xil izomer hosil bo'ladi.

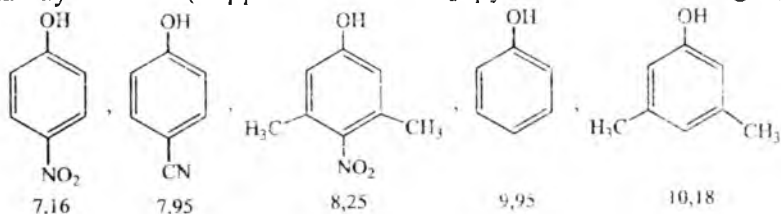
2. Quyidagi fenollarni rK_a qiymatlarining ortib borish (kislotaligining kamayishi) qatoriga joylashtiring:



Yechish. Fenollarning kislotaliligi fenolyat ionidagi manfiy zaryadning o‘rinbosarlar ostida qanday taqsimlanishiga bog‘liq. Fenol yadrosining p-holatiga elektronoakseptor o‘rinbosarlarning kiritilishi zaryadning taqsimlanish darajasini oshiradi va uni barqarorlashtiradi. Natijada fenolning dissotsiylanishi va kislotaligi ortadi. p-holatga $-NO_2$ guruhining bo‘lishi kislotalilikni ayniqsa oshiradi, chunki uning ta’siri ostida qo‘shimcha rezonans struktura vujudga kelishi mumkin:

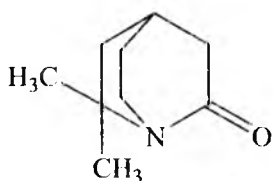


Elektronodonor (metil) guruhlar halqadagi elektron zichlikni oshiradi, manfiy zaryadning barqarorligini va fenolning kislotaliligini kamaytiradi. Shu mulohazalarni hisobga olganda yuqorida keltirilgan fenollarning kislotaliligi quyidagi qatorda kamayib boradi (taqqoslash uchun rK_a qiymatlar ham keltirilgan):



MAVZULARNI MUSTAHKAMLASH VA NAZORAT QILISH BO'YICHA SAVOLLAR VA MUSTAQIL YECHISH UCHUN MASALALAR

1. Nishonlangan atomlar usulida qanday izotoplardan foydalaniladi.
2. Oraliq birikmalar usuli mohiyatini tushuntiring.
3. Reaksiyada anomal mahsulot m-toluidin hosil bo'lishini yana qanday usullar bilan tushuntirish mumkin.
4. Alkanlarning gologenlash reaksiyalari uchun yana qanday mexanizmini tavsiya etsa bo'ladi?
5. Galogenlashning taklif etilgan (A) va (B) mexanizmlarini taqqoslang.
6. Moddaning kislota yoki asosligini belgilovchi dastlabki nazariyaga ta'rif bering.
7. Lyuis kislotalariga qanday moddalar kiradi?
8. Lyuis asoslariga qanday moddalar kiradi?
9. Organik birikmalarning kislota-asos xossalarini o'rganishda Brensted – Louri nazariyasidan foydalanish qulay, nima uchun?
10. Kislota-asos xossasiga erituvchining tabiati va ta'sirini izohlang.
11. O–H kislotalarga misollar keltiring ular necha xil bo'ladi?
12. Ammoniy asoslarga misollar keltiring.
13. Oksoniy asoslar funksional guruh tutgan hosilalariga misollar keltiring.
14. Sulfoniy asoslar - tiollar, sulfidlarlarning asos hossalari izohlang.
15. Arsoniy asoslar.
16. π – Asoslar – qo'sh bog' va uch bog' tutgan birikmalar.
17. Dimetilanilin, m- va p-nitrodimetilanilinsulfatlar aralashmasining eritmasi neytrallaganda aminlar qanday tarkibda ajralib chiqadi?
18. Tuzilish quyidagi keltirilgan bitsiklik laktamning qaysi atomiga proton birikishini aniqlang:



Bu laktamning asosililigini propion kislotasining N,N-dimetilamidi asosililigi bilan taqqoslang.

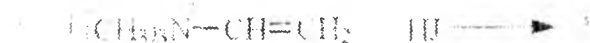
19. Alkilaminlarning asosligi birlamchi amindan ikkilamchi aminga tomon ortib boradi, uchlamchi aminga o'tganda esa kamayadi:

Amin	CH_3NH_2	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$
pK	10.62	10.71	9.76

Bu hodisa qanday tushuntiriladi.

20. Aromatik aminlar alifatik to'yingan aminlarga nisbatan ancha kuchsiz asoslardir. Buning sababini tushuntiring.

21. Quyidagi birikish reaksiyalarining tenglamalarini yozing. Reaksiya mahsulotlarining hosil bo'lishini tushuntiring.



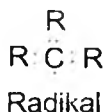
VII BOB. KARBONIY-IONLAR HOSIL QILISH BILAN BORUVCHI KIMYOVIIY JARAYONLAR

7.1. Karbokationlar. Hosil qilish usullari

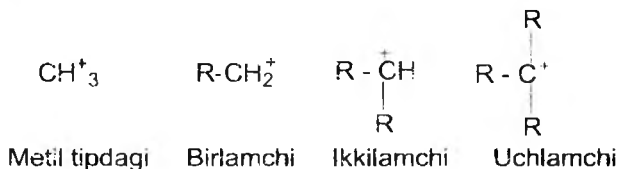
Karbokationlar.

*Tarkibida S atomi oktetdan ikkita kam elektron tutuvchi guruhni **karbokation** deyiladi.*

Karbokation radikalga nisbatan karbokationda bitta elektron kam:



Karbokationlar radikallarga nisbatan ham elektronga o'ch zarrachalardir. Musbat zaryadning joylashishiga qarab karbokationlar metil tipidagi, birlamchi, ikkilamchi va uchlamchiga ajraladi:



Hosil qilish usullari. Karbokationlarni erkin holda ajratib olib bo'lmaydi. Lekin ularning hosil bo'lishini amalda kuzatish mumkin. Karbokationlar suyuq va gaz fazada hosil bo'ladi.

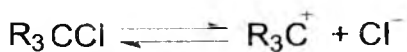
Karbokationlarni suyuq fazoda – eritmada quyidagicha hosil qilish mumkin:

1) Alkanlarni o'ta kuchli kislotalar ta'sirida ionlanishi:



Alkan O'ta kuchli kislota

2) Alkil galogenidlarning geterolitik dissotsialanishi:



Alkilgalogenidlarning gidrolizi



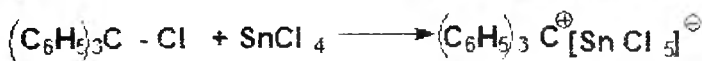
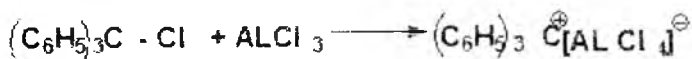
Benzil xlorid

benzil kation



Allil xlorid

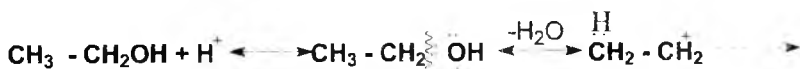
allil kation



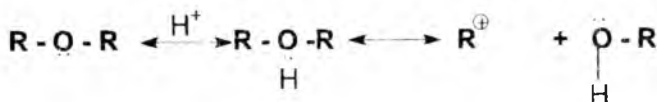
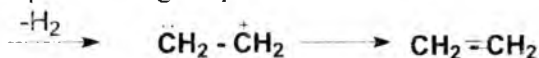
Trifenil

Trifenylmetilkation

3. Protonlanish H^+ ning kislorodning juftiga yoki qo'shbog'ning umumlashmagan juftiga birikib molekulanı protonlanishi. Spirtlarning degidratlanishi va unga teskari jarayon – alkenlarning gidratlanishi, aldegid va ketonlarning $C=O$ bog'iga anion – X^- larning birikishi hamda oddiy efirlarning parchalanishi reaksiyalari protonlanish bilan kechadi. Keyingi ikki reaksiya ham kislotalar ishtirokida boradi.

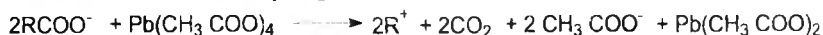


Etil spirti protonlashgan spirt karbkation



Karbkation

4. Karbon kislotalarni oksidlash yo'li bilan dekarboksillash. Oksidlovchi sifatida qo'rg'oshin atsetatdan foydalaniladi:



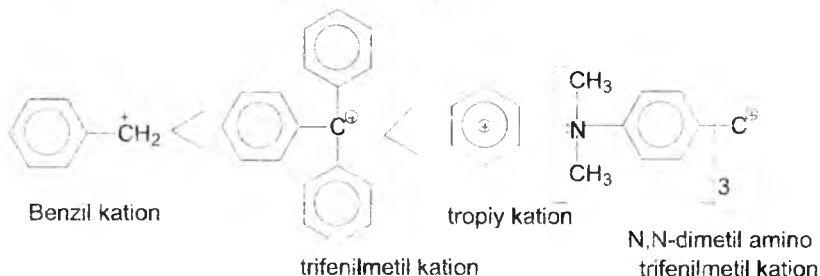
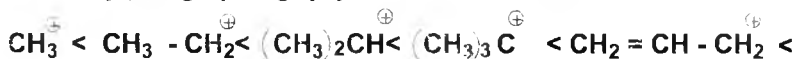
Gaz fazada kationlar hosil qilish. Gazsimon holatdagi moddaga katta tezlikda elektronlar oqimi ta'sir ettirilsa, turli massali musbat zaryadli zarrachalar – karbkationlar hosil bo'ladi. Mass-spetrometriya usuli ana shunga asoslangan. Metan yuqori bosimda o'ta kuchli kislotalar $\text{SbF}_5 \cdot \text{FSO}_3\text{H}$ da 140°S da eritilsa, metaniy-kation CH_5^+ hosil bo'ladi. U tezda parchalanib, metil kation bilan molekulyar vodorodga ajraladi:



Shuningdek, boshqa to'yingan uglevodorodlar ham o'ta kuchli kislotalar bilan ta'sirlashganda karbkationlar hosil bo'lib, ular kichikroq massali ionlarga aylanadi.

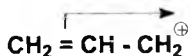
7.2. Karbkationlarning barqarorligi aniqlash usullari va reaksiyalari

Karbkationlarning barqarorligi. Karbkationlardagi musbat zaryad miqdorini kamaytiruvchi har qanday omil uning barqarorligini oshiradi. Karbkationlarni barqarorligi ortib borishi tartibida quyidagi qatorga joylashtirish mumkin:



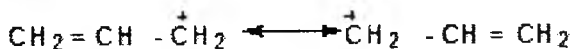
Karbkationlar qancha barqaror bo'lsa, shuncha oson hosil bo'ladi. Alkil radikalilar +J namoyon qilganidan ular kation

barqarorligini oshiradi. Uchlamchi karbkation birlamchiga nisbatan alkil radikallarni ko'p tutganligidan undagi ugleroddagi + zaryad ko'proq neytrallangan va shu boisdan barqaror. Alkil, benzil, trifenil, tropiliy karbkationlarning barqarorligini + zaryadning tarqalishi bilan bog'liq. Qo'shbog'ning π – elektron buluti harakatchan bo'lganidan, u siljib + zaryadni qisman kompensatsiyalaydi.



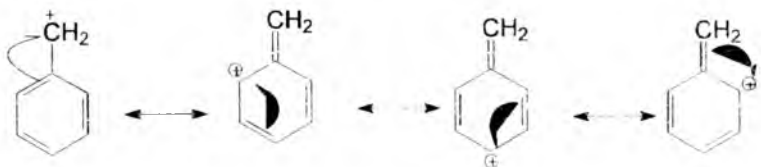
allil karbkation

Undan tashqari, + zaryad molekulaning ikkala nuqtasida delokallanishi ham mumkin:



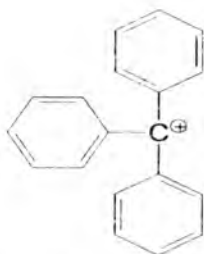
Allil kationida ikkita rezonans tuzilish muvofiq kelganidan u barqaror, chunki rezonans tuzilishlar soni qancha ko'p bo'lsa, sistema shuncha barqaror bo'ladi.

Benzil – kationida + zaryad to'rtta markada delokallanadi va uning rezonans tuzilishlari soni to'rtta:



Shunga ko'ra benzil – kation allilga nisbatan barqaror.

Trifenilmetanil – kationning + zaryadi 3 ta benzol halqasidagi 6 ta orto- va 3 ta para – holatda delokallangani uchun, uning barqarorligi benzil – kationiga qaraganda ham yuqori bo'lganidan, trifenilxlorometan H_2SO_4 , perxlorat kislotalar, suyuq sulfat angidrid, krezol, nitrometan, atseton SbCl_3 , SnCl_4 , AlCl_3 lar ta'sirida trifenil-metil-kation hosil qilib dissotsiatsiyalanadi.



Reaksiyalarda suvning ishtirok etishi maqsadga muvofiq emas. Chunki karbkation suv gidroksili bilan birikib, trifenilkarbinol hosil qilib cho'kmaga tushadi.

Trifenil xlormetan suvda erimaydi, organik erituvchilarda yaxshi eriydi. Uning qutbsiz erituvchilardagi eritmasi rangsiz, elektr tokini o'tkazmaydi, suyuq sulfat angidrididagi eritmasi to'q sariq rangli, elektr tokini o'tkazadi. Eritmaning sariq rangli bo'lishiga va elektr tokini o'tkazishiga trifenilkation hosil bo'lgan sababli degan xulosaga kelindi. R. Volter (1902y) trifenilxlormetan eritmasini elektroliz qilib, katodda trifenilmetilradikali hosil bo'lishini aniqlagan.

Trifenilmetan eritmalarining rangi qancha to'q sariq hamda elektr o'tkazuvchanligi yuqori bo'lsa, dissotsialanish shuncha kuchli va eritmada trifenilmetil kationning konsentratsiyasi shuncha katta bo'ladi.

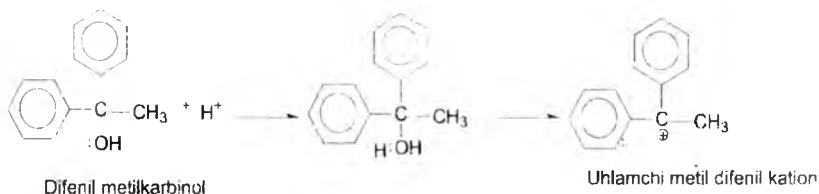
Trifenilxlormetanning krezol, nitrometan, atsetondagi eritmaları och sariq tusda va elektr tokini yomon o'tkazadi. Buning ushbu erituvchilarda kam dissotsiatsmyalaishi tufaylidir.

Karbkationlarni aniqlash usullari. Karbkationlarni fizik va fizik-kimyoviy usullari bilan aniqlash mumkin. Ya'ni UB-spektroskopik va otik faollikni o'lchash shular jumlasidandir. Trifenilmetil kationi eritmada sariq rangli bo'lgani uchun spektorning UB-soxasida nur yutadi. UB-spektrlar asosida reaksiyada trifenilmetil kation hosil bo'lgan-bo'lmaganligi haqida xulosa chiqarish mumkin. Difeniletilen va difenilmetilkarbinolning sulfat kislota bilan ta'sirlashishi reaksiyasini bo'yicha misol qilib keltirish mumkin:



1.1 – difeniletilen

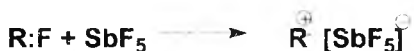
Uchlamchi metil difenil kation



Har ikkala reaksiyada ham bitta kation hosil bo'lganidan, ularning IQ va UB spektrlar bir xil. Uchlamchi butil sprit va izobutilenning sulfat kislotadagi eritmaları ham o'xshash IQ-, UB- spektrlar beradi. Chunki har ikkala modda ham sulfat kislota tasirida uchlamchi butil kationga aylanadi. Uchlamchi butil spirt va izobutilenning spektrlari ham trimetilbor spektri bilan aynan bir xil. Bunda $[(\text{CH}_3)_3\text{C}^+]$ va $[(\text{CH}_3)_3\text{B}]$ tuzilishlarining izoelektronli ekanligi sababchidir.

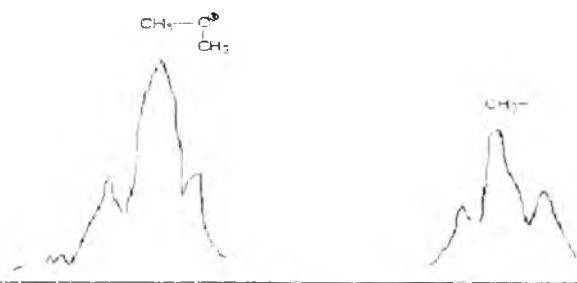
YaMR-spektroskopiya ham eng ko'p qo'llaniladigan usul hisoblanadi. Alkil guruhlar elektromanfiyligi yuqori atom bilan bog'langan bo'lsa, proton kuchsiz maydonda rezonans beradi. Karbkationlardagi musbat zaryad lokallangan uglerod atomi elektronga o'ch bo'lganligidan, u bilan bog'langan alkil guruhlarining signali kuchsiz maydonda kuzatiladi.

Alkil galogenidlarning spektrlari surma (V) florid eritmasidan olinadi. Surma (V) florid alkil galogeniddan galogen annonini tortib olib, uni karbkationga aylantiradi va o'zi kompleksga $[\text{SBF}_5]$ ga aylanadi.



Erituvchi SbF_5 ni mol miqdorda olinadi. Chunki u hosil bo'lgan qarbkationni solvatlab, uning beqarorligini oshiradi. Shu

usulda $(\text{CH}_3)_3\text{CF}$ va $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ larning 60 MNz va YaMR spektri olinib, ular taqqoslanganda har ikkala spektrda ham 9 ta ekvivalent protonga muvofiq kelishi intesiv bitta signal kuzatiladi. Bu signal $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ spektrida kuchsiz ($\tau=4.35$ m.h.), $(\text{CH}_3)_3\text{CF}$ spektrida esa kuchli maydon ($\tau=1.30$ m.h.) da ketadi. Odatda metil guruh protoplari organik moddalarning birortasida kuchsiz maydonda ($\tau=4.35$ m.h.) signal bermaydi. Bu holat metil guruhi protonlarni xaqiqatdan ham elektromanfiyligi yuqori atom bilan bog'langanligini tasdiqlaydi.



Rasmda keltirilgan $(\text{CH}_3)_2\text{C}^+\text{CH}_2\text{CH}_3$ karbkationning YaMR-spektridan ko'rinadigani, musbat zaryad joylashgan uglerod atomiga qo'shni atom bilan bog'langan metil va metilen guruhlar protonlari signalni ularga xos bo'lmiasdan kuchsiz maydan $-\delta$ shkalada muvofiq ravishda 3.9 va 4.40 m.k.da yotadi. Dastlabki alkil galogenid $(\text{CH}_3)_2\text{CFCH}_2\text{CH}_3$ ning spektri ham shunga o'xshash. Farqi shundaki, uchala signal ham kuchli maydonda kuzatiladi.

Barqaror karbkationlarni bilib olishda kimyoviy usullardan ham foydalanish mumkin. Buning uchun reaksiyalarning kinetikasi va stereokimyoviy kechishi o'rganiladi. Agar alkil galogenid o'lehami turlicha bo'lsa, nukleofil reagent hajmi katta uchta metil guruhleri joylashgan tomonda yaqinlasha olmaydi va nukleofil o'rin olishi $\text{S}_{\text{N}}2$ mexanizmda bormaydi.

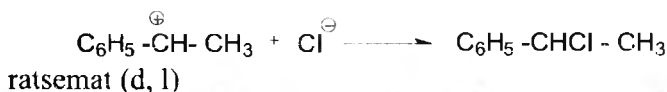
Ushbu dalillar reaksiya karbkation hosil bo'lishi bilan $\text{S}_{\text{N}}1$ mexanizmda boradi degan xulosaga olib keladi. Agar alkilgalogenddagi galogen bilan bog'langan uglerod atomi

assimetrik bo'lsa, reaksiya uchun d – yoki l – izomer olinishidan qat'iy nazar, optik faol bo'lmagan retsemtat – d, l aralashmasi hosil bo'ladi. Ratsemtat olinishi oraliq bosqichda karbkation hosil bo'lishini va reaksiyaning S_N1 mexanizm bo'yicha borishini ko'rsatadi. Karbkation hosil bo'lishini aniqlashga asoslangan bu usul, jarayonning stereokimyoviy kechishini o'rganishga asoslangan. Optik faol α-fenetilxlorid (l-izomer) suyuq SO₂ da eritilganda asta-sekin optik faolligini yuqotadi. Eritmaning optik faolligini qisqa vaqt oralig'ida o'lchab, bunga ishonch hosil qilish mumkin.

Bu hodisaga, α – fenetilxloridning kation hosil qilib dissotsiatsillamishi sababchi deb hisoblaydilar.



Karbkation A xlor anioni bilan qayta tasirlashganda yuzaga keiadi.

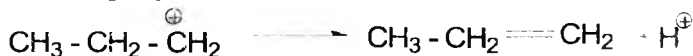


Karbkationlarning reaksiyalari. Karbkationlarning reaksiyalarini klassifikasiyalashda ularning barqarorligi asos qilib olinadi. Kation o'zining + zaryaddini butunlay yo'qotishiga yoki hech bo'lmaganda uni kamaytirishga aytiladi. Bu quyidagi usullar bilan amalga oshirish mumkin:

1. Nukleofil bilan birikish;
2. Proton H⁺ yoki molekulyar massasi kichikroq karbkation ajratish. Kation proton ajratib olefinga aylanadi;
3. Vodород atomi yoki metil guruhining o'z elektron jufti bilan C kationi tomon siljishi yoki qayta guruhlanishi.

Birinchi va ikkinchi usulda reaksiya natijasida kation zaryadi butunlay neytrallansa, qayta guruhlanishilar tufayli zaryad biroz kamayadi yoki beqaror kation nisbatan barqarorga aylanadi.

Proton ajratish. Karbkation o'z zaryadini proton ko'rinishida ajratib, alkenga aylanadi:

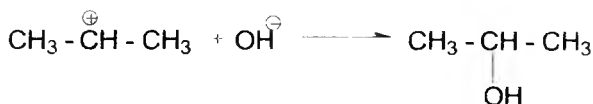


Alken molekulası karbkationga qaraganda juda barqaror bo'lganligi uchun ushbu yo'nalish qulay hisoblanadi. Shuning uchun ham reaksiyada propilenning unumi yuqori (28%). Reaksiya proton tortib oluvchi Lyuis asoslari ishtirokida olib borilsa, alken yana ham ko'proq hosil bo'ladi.

Vodorod atomining o'z jufti bilan siljishi

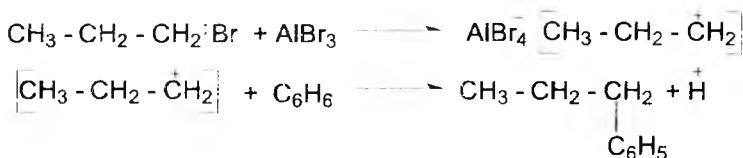


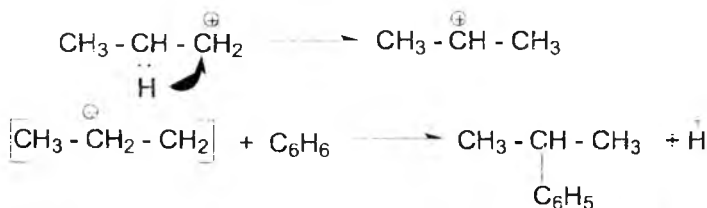
Bunday siljish natijasida avvalgiga nisbatan barqaror ikkilamchi izopropil kation yuzaga keladi. Siljish tufayli kation zaryadi butunlay yo'qolmasa ham, sezilarli darajada kamayadi. Chunki ikkilamchi karbkationdagi musbat zaryad alkil guruhlarining +I tufayli ko'proq kamayadi kation nukleofil (OH^-) bilan birikadi va zaryadini butunlay yo'qotib, izopropil spirtga aylanadi:



Izopropil spirtining unumining yuqoriligi, bu yo'nalishning boshqalaridan ustunligini ko'rsatadi. Vodorod atomining elektron jufti bilan siljishi **gidrid siljish** deyiladi. Ikkita elektronli H: yoki H^- ni **gidrid ion** deyilishi ma'lum. Siljish nomi shundan olingan. Gidrid siljishda vodorod anioni musbat zaryad joylashgan uglerod atomiga nisbatan α - holatdan ajraladi. Buni **1,2 – gidrid siljish** deb ataladi.

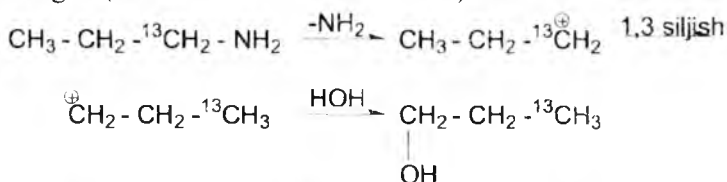
Benzol alyuminiy bromid ishtirokida Fredel – Krafts bo'yicha propil bromid bilan alkillinganda ham 1,2 – gidrid siljish kuzatiladi. Bunda kutilgan n-propil benzoldan tashqari, anomal mahsulot – izopropil benzol ham hosil bo'ladi:





Har ikki holda ham $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2^+$ $\text{CH}_3 - \text{CH}^+ - \text{CH}_3$ kationlar benzolning hajmdor va harakatchan manfiy elektron bulutiga hujum qiladi. Reaksiyada alyuminiy galogenidga o'xshagan Lyuis kislotasi bor florid ishlatish ham yaxshi natijalar beradi.

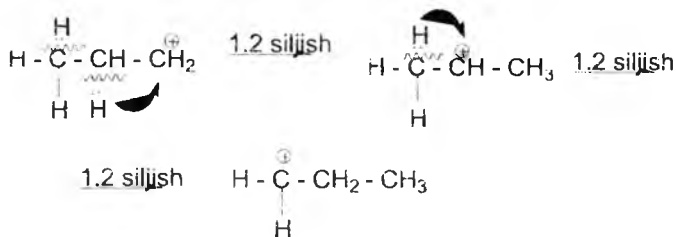
1,2-siljishdan tashqari, 1,3-gidrid siljish ham mavjud. Quyida keltirilgan n-propilaminga nitrit kislotasining birikish reaksiyasi. aminoguruh tutgan uglerod atomini ^{13}C izotopiga almashtirib o'tkazilgan (Reutov O.A., Shatkina T.N.):



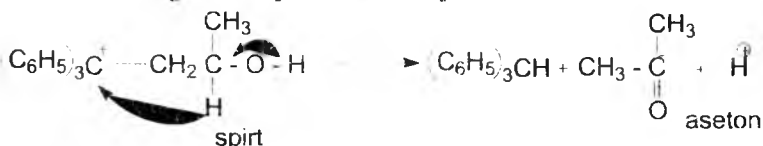
Reaksiya mahsulotlarini o'rganish natijasida ikki xil va $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$ tuzilishli birlamchi spirt hosil bo'lishi aniqlandi. n-Propil spirt 1,3-siljish tufayli, $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$ esa kationga OH^- ning birikishidan yuzaga keladi:



1,3-siljish ikkita 1,2 siljishdan iborat deb qaraladi:

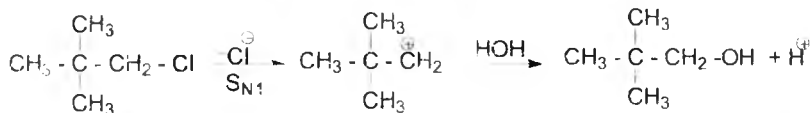


Ushbu reaksiyalarda musbat zaryadlangan uglerod atomi tomon siljuvchi gidrid ionni shu karbokation molekulasining o'zi (1,2-siljish) yoki boshqa molekulalar berishi mumkin. Keltirilgan reaksiyalar **molekula ichidagi gidrid siljish** hisoblanadi. Molekulalararo gidrid siljish ham mavjud.

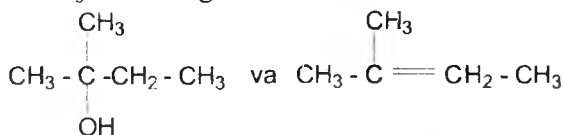


Oddiy efirlar va uchlamchi aminlar ham gidrid ionni berishi mumkin.

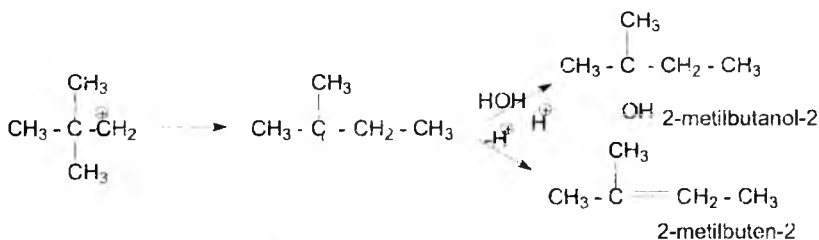
Metil guruhining siljishi. Bunday siljish natijasida vujudga keladigan karbkationning barqarorligi juda yuqori:



Reaksiyada neopentil spirt – 2,2-dimetilpropanol-ining umuman hosil bo'lmagani kuzatilgan va aralashmadan 2-metilbutanol-2 ajratib olingan:

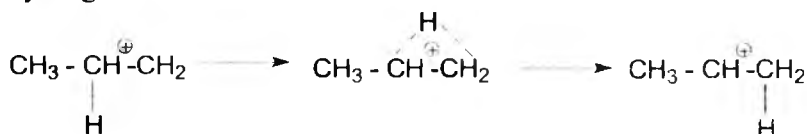


Birlamchi karbkationdan uchlamchi spirt va yuqoridagicha tuzilgan alkenning hosil bo'lishi metil guruhining siljishi tufayli birlamchi karbkation nisbatan barqaror uchlamchiga aylanadi, deb tushuntiriladi:

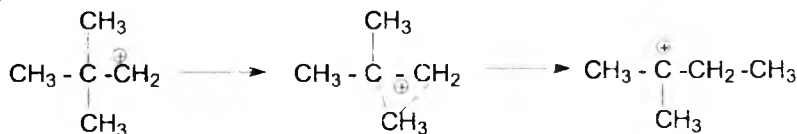


Uchlamchi karbkation proton ajratib alkenga aylanadi.

Siljish mexanizmi. 1,2-siljishda uch holdagi o'tuvchan holat 1 yuzaga keladi:



O'tuvchan holatda C – H bog'ni hosil qilib turgan elektron juft uchta atom o'rtasida delokallanadi.

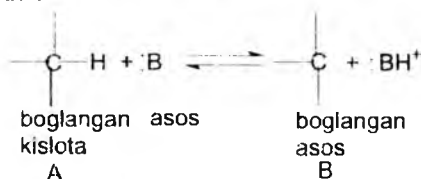


Metil guruhining siljishi ham yuqoridagi kabi o'tuvchan holat hosil bo'lishi bilan sodir bo'ladi.

Gidrid va metil siljishlarni spektroskopik usullar yordamida bilib olish mumkin. Eng qimmatli natijalar YaMR – spektroskopiya yordamida olinadi. Metil guruhning siljish tufayli o'rni o'zgarganidan spektrdagi shu guruh protonlari signallari ham avvalgi holatdagidan o'zgaradi. Kation spektrini dastlabki molekulalarniki bilan taqqoslab, siljishning mavjud yoki yo'qligini, siljuvchi guruh qayerdan qaysi atomga o'tganligi bilib olinadi. Shunday qilib, gidrid ion yoki metil guruhining siljishi tufayli nisbatan beqaror karbkation barqarorroq boshqasiga aylanadi. Karbkation barqarorligining bu usulda ortishini **qayta guruhlanish**, bunday jarayonlarni esa **qayta guruhlanish reaksiyalari** deyiladi.

7.3. Karbanionlar. Karbanionlarning tuzilishi

Karbanion C–H bogʻdan proton ajralishi natijasida hosil boʻladigan, manfiy zaryad uglerod atomida joylashgan asos tabiatli zarrachadir:



Proton ajratuvchi birikma mineral yoki karbon kislotalarga oʻxshab dissotsiatsiyanadi. Proton ajratib dissotsiatsiyanish proton elektromanfiyligi yuqori boʻlgan atom bilan bogʻlangan hollarda oson boradi. Uglerod atomining elektromanfiyligi kichik boʻlgani sababli C – H dissotsiatsiyanishga uchratishi, muvozanatni oʻnga siljish uchun proton tortib oluvchi asos B juda kuchli boʻlishi hamda hosil boʻladigan karbanion B dastlabki modda A ga nisbatan barqaror boʻlishi zarur.

Karbanionning barqaror boʻlishi ushbu omillarga bogʻliq:

- a) Induktiv taʼsirlar;
- b) Mezomer taʼsirlar;
- v) Aromatiklik;
- g) Fazoviy omillar;
- d) Erituvchi taʼsiri (solvatlanish)

Karbaniondagi manfiy zaryad miqdorini kamaytiradigan har qanday omil uning barqarorligini oshiradi. Bu hol radikal va karbokationlar barqarorligini taʼminlovchi omilga teskaridir.

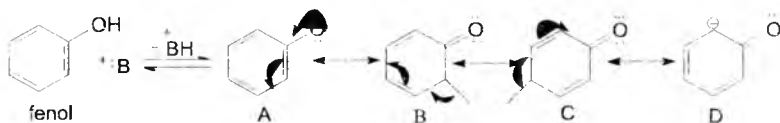
Induktiv taʼsir. Karbanionlar tarkibida elektromanfiy atom yoki guruhlar boʻlsa, ular karbanionni barqarorlashtiradi. Masalan, storning – J tufayli $\text{H} - \text{CF}_3$ va $\text{HC}(\text{CF}_3)_3$ birikmalarning kislotaligi ortadi. pK_k muvofiq ravishda 28 va 11 ga teng.

Taqqoslash uchun metaning pK_k qiymati 40 ga tengligini keltiramiz. Elektroaktseptor guruhlar sonining ortishi kislotalik kuchini oshiradi va karbanionning hosil boʻlishini osonlashtiradi. Masalan atsetonitril $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{N}$ uchun $\text{pK}_k = 25$ boʻlgan holda tritsianmetan $(\text{N} \equiv \text{C})_3\text{C} - \text{H}$ ning kislotalik kuchi mineral kislotalarning kuchiga yaqinlashadi. Uglerod atomining

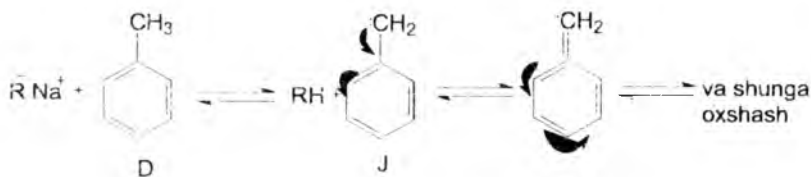
elektromanfiyligi u bilan bog'langan atomnikiga nisbatan yuqori bo'lgan R – Me yoki R – MeX kabi birikmalardan karbanion oson hosil bo'ladi. Metall qancha elektromusbat bo'lsa, uglerod-metall bog' shuncha kuchli qutblanadi. Ishqoriy metallar hosil qilgan element organik moddalar ion bog'li moddalarga o'xshab R⁻Me⁺ kabi ion jufti ko'rinishida bo'lishi aniqlangan. Metall qancha passiv bo'lsa, bu birikmalar molekulalar ion jufti holida emas, balki kuchli qutblangan bo'ladi. Grinyar reaktivi R–MgX va litliy organik birikmalar bularga misoldir. Shunga qaramay, bu moddalar ham karbanionlar manbai bo'la oladi. Muayyan birikmadan asoslar yordamida proton tortib olishning imkoni bo'lmasa, uni element organik birikmaga o'tkazish yo'li bilan karbanionga aylantirish mumkin. Buning uchun alkilgalogenidlarga metallar ta'sir ettiriladi:



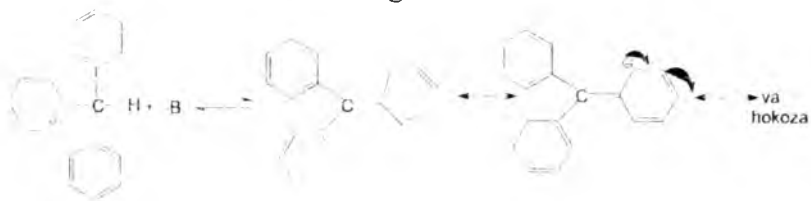
Manfiy mezomer ta'sir. Bu ta'sirning karbanion barqarorligiga ta'siri aromatik halqa bilan bog'langan uglerodda vodorod atomlari mavjud bo'lgan hollarda, hamda nitro-, karbonil va tsian –guruh tutuvchi birikmalarda kuzatiladi:



A. B. V. D lar rezonans karbanionlar bo'lib, fenoyat – anionda manfiy zaryad delokallana olgani uchun fenollar alifatik spirtlarga nisbatan kuchli kislota hisoblanadi. Fenolyat-anion fenolning o'ziga nisbatan barqaror va shu boisdan oson hosil bo'ladi. Shunga o'xshash, fenilmetil-anion D ning toluol J ga qaraganda barqaror bo'lganidan, alkil nariy va toluol aralashtirilganda, toluol anionga aylanadi:

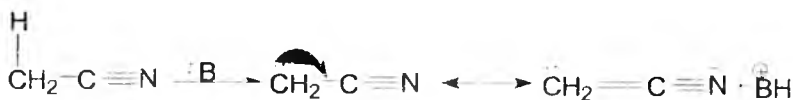
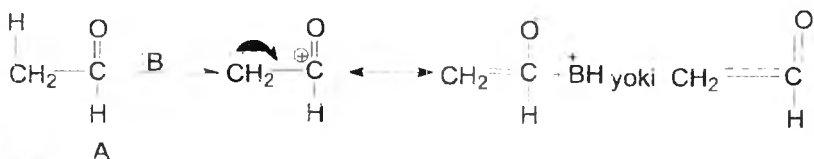
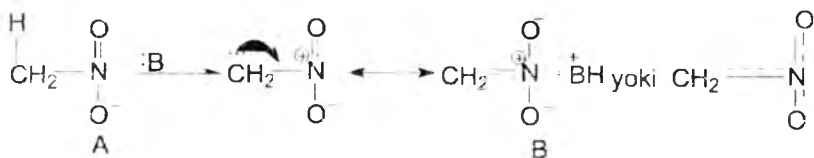


Benzol halqalari soni ikkita va undan ortiq bo'lsa, karbanion zaryadining delokallanishi va birikmaning kislotaligi kuchli bo'ladi. Trifenilmetil anion bunga misoldir:



Trifenil-anion metanga nisbatan ancha kuchli kislota.

Endi nitro-, karbonil va tsian guruh tutuvchi birikmalarni ko'raylik:



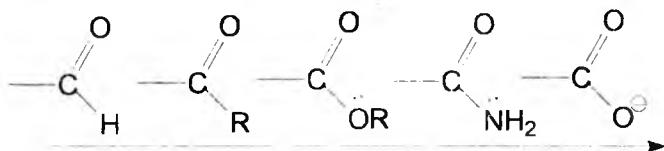
(A) va (B) rezonanas karbanionlardir. Aslida yuqorida ko'rib o'tilgan birikmalarda mezomer va induktiv ta'sir birgalikda kuzatiladi. Har ikkalasi ham, birgalikda va bir xil yo'nalishda

ta'sir ko'rsatadi. Bu karbanion hosil bo'lishini osonlashtiradi. Ushbu birikmalardagi manfiy induktiv ta'sirni karbonil-, nitro- va tsian- guruhlar yuzaga keltiradi. Ketonlardagi karbonil guruhning elektromanfiyligi xuddi shunday murakkab efirlardagiga nisbatan yuqori. Chunki murakkab efirlar molekulasida ushbu siljishlar uchun imkoniyat mavjud:



Bu siljish karbonil guruhining elektron aktseptorlik qobiliyatini susaytirib, α -ugleroddan proton ajralishini qiyinlashtiradi. Karbonil guruhining hosil bo'ladigan karbanion zaryadini juda oz miqdorda kamaytiradi. Demak, karbonil guruh yonida elektron donor guruh yoki atom bo'lsa, uglerod atomidan proton ajralishi qiyin.

Ketonlar ($\text{R}-\text{C}(\text{O})-\text{R}$) da murakkab efirlarda ko'rilganidek siljishlar yo'q. Ba'zi guruhlarni elektrondonorlik xususiyatining ortishiga qarab quyidagicha qatorda joylashtirish mumkin:

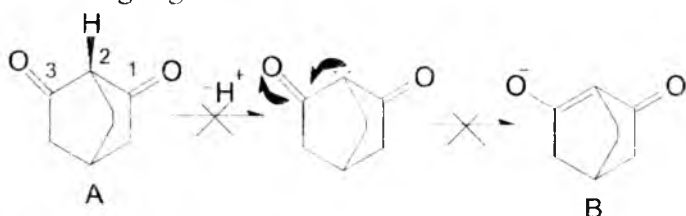


Shu sababdan ketonlar murakkab efirlarga nisbatan kuchli kislota hisoblanadi.

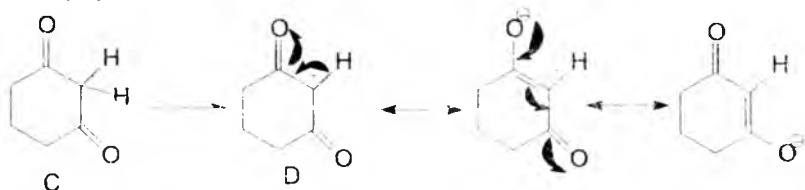
Erituvchilarning ta'siri. Karbanionlarning barqarorligiga erituvchilar katta ta'sir ko'rsatadi. Protonli erituvchilar karbanion bilan vodorod bog' hosil qilib, uning barqarorligini oshiradi. Aprotion erituvchilar bunday xossaga ega bo'lmaganidan ularda dissotsiatsiyanish kamayadi. Yana shu narsa ma'lumki, C-H bog'ning asos :B ta'sirida dissotsiatsiyanishi dimetilsulfoksidda metanoldagiga nisbatan 10^8 -marta tez boradi (D. Kram). Buning sababi metanol asos (:B) bilan vodorod bog' ($\text{B} \cdots \text{H}-\text{O}-\text{CH}_3$) hosil qiladi. Vodorod bog'ning yuzaga kelishi asosning kuchini kamaytiradi. Solvatlanish tufayli asosning nukleofilligi kamayishi hodisasi ko'p uchraydi. Bundan tashqari, solvatlanish oraliq

mahsulot sifatida karbanion ishtirok etadigan reaksiyalarning stereo kimyoviy kechishiga alohida ta'sir ko'rsatadi.

Sterik omillar. Karbanionning manfiy zaryadi qo'shni yoki aromatik halqada delokallanishi uchun anion juftining buluti qo'shni guruhlarning *p*-yoki qo'shbo'g'ning π -elektron bulutlari bilan qoplanishi kerak. Delokallanish karbanion uglerodi $C=O$, NO_2 , $-C=N$ kabi o'rinbosarlar bilan yonma-yon joylashgan hollarda yuzaga keladi. Elektron bulutlarning qoplanishiga anionning tuzilishi imkon bermasa, birikmada protonni ikkita kuchli elektronaktseptor karbonil guruh o'rab olganidan u kuchli kislota xossasiga ega.



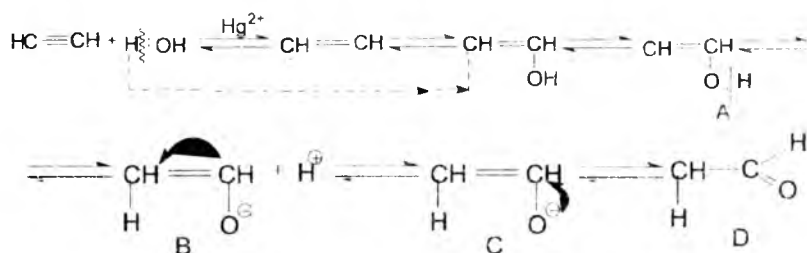
Lekin tadqiqotlar bu birikma umuman kislota xossasiga ega emasligini ko'rsatdi. Demak (B) karbanion hosil bo'lmaydi. Chunki anionning hamda $C_2 - C_3$ uglerod atomlarining *p*-elektronlar bulutlari bir-biri bilan qoplana olmaydi. Elektron bulutlarning parallel joylashishiga "ko'priqcha" xalal beradi. Tuzilishi A birikmaga o'xshash, lekin ko'priqcha tutmaydigan tsiklogeksandion -- 1.3 kuchli kislota xossasi ushbu xulosani tasdiqlaydi:



Karbanion (D) da delokallanish -- *p-p* qoplanishga halal beruvchi fazoviy to'siq -- ko'priqcha yo'q. Shuning uchun anion oson hosil bo'ladi.

7.4. Karbanionning tuzilishi va stereokimyosi

Tautomeriya. Birikmadan proton tortib oluvchi asos, karbaniondan kuchli bo'lsagina muvozanat karbanion hosil bo'lish tomonga siljiydi. Aks holda karbanion proton tortib olib, dastlabki birikmaga aylanadi. Karbanionning o'z zaryadini kamaytirishga yoki butunlay yo'qotishga intilishi, uning proton biriktirishini osonlashtiradi. Ajragan proton o'z uglerodiga emas, molekulaning boshqa biror manfiy qismiga birikishi ham mumkin. Bunda dastlabki moddaning izomeri hisoblangan yangi birikma hosil bo'ladi. Bu hodisani atsetilenga suvning birikish misolida ko'rib o'tamiz:



Reaksiyaning birinchi bosqichida vinil spirt hosil bo'ladi. Vinil spirtidagi gidroksil guruh qo'shbog'ning yonida bo'lgani uchun uning kislota xossasi kuchli. Boshqacha aytganda, vinil spirt beqaror, u o'zidan proton ajratib (B) birikmaga aylanadi. Bu birikmada proton qayta anionga biriksa yana beqaror vinil spirt hosil bo'ladi. Shuning uchun qo'shbog' uziladi va proton metilen guruhiga birikadi (C). Reaksiyaning oxirgi mahsulot sirka aldegidir (D).

Protonning siljishi tufayli ikkita izomerning bir-biriga o'tishi bunda elektronlarning qayta taqsimlanish hodisasiga **prototropiya** deyiladi. Prototropiya tautomeriyaning bir ko'rinishidir.

Karbanionning tuzilishi va stereokimyosi. Karbanionlar karbkationlardan farq qilib, fazoviy tuzilishga ega karbanionlarda to'rtta elektron juft bo'lganidan ular tetraedrik joylashgandagina o'zaro itarilishi minimal bo'ladi. Demak, karbanion uglerodi, sp^3 – gibridlangan. Uchta gibrid orbitalda uglerod atomining bog'

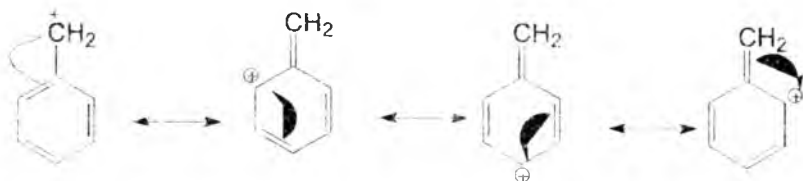
hosil qilib turgan elektron juftlari, to'rtinchi-sida anion jufti joylashadi.

Karbanion ba'zan yassi tuzilishga ega bo'lishi ham mumkin. Uning zaryadining delokallanishi tufayli barqarorligi ortadigan hollarda anion yassi tuzilishli bo'ladi. Trifenilmetil anion hamda manfiy zaryad $>\text{C}=\text{O}$, $-\text{NO}_2$ va $-\text{C}\equiv\text{N}$ kabi guruhlariga qo'shni uglerod atomida joylashgan karbanionlar shular jumlasidandir. Ma'lumki, delokallanish uchun s – p va p–p- orbitalar parallel joylashishi kerak. Bu esa sistema (molekula, radikal, kation, anion) ning yassi tuzilishini taqozo qiladi. Karbanion uglerodi tuzilishi jihatdan aminlar va ammiakdagi azot atomiga o'xshaydi. Ularning fazoviy tuzilishi ham o'xshash. Qolaversa, uchlamchi aminlar (R_3N), ammiak (H_3N) va karbanionlar (R_3C^-) izoelektronlidir.

MAVZULAR BO'YICHA MASHQ VA MASALALAR

1. Benzil kationidagi musbat zaryadning ko'chishi ya'ni benzil kationi rezonans tuzilishni formulalarini yozing.

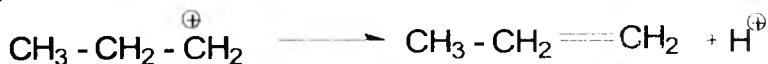
Yechish: Karbkationlardagi rezonans tuzilishlar soni qancha ko'p bo'lsa, sistema shuncha barqaror bo'ladi. Benzil kationida musbat zaryad to'rtta markazda delokallanadi va uning rezonans tuzilishlari soni to'rtta, shunga ko'ra benzil kation allil kationiga nisbatan barqarordir.



2. Propil xlorodning gidrolizi natijasida kutilgan mahsulot propanolning miqdori 7 %, hosil bo'lishi kutilmagan propilen 28 % va propanol-2 32 % hosil bo'lishini tushuntiring.

Yechish: Buning sababini hosil bo'lgan birlamchi karbkationning proton ajratishi va gidrid ionni siljishi bilan tushuntiriladi.

Karbkation o'z zaryadini proton ko'rinishida ajratib, alkenga aylanadi:

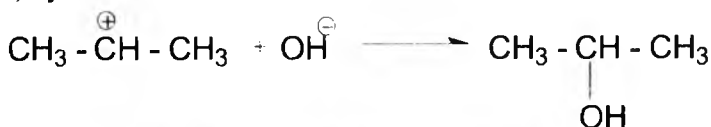


Alken molekulasini karbkationga qaraganda juda barqaror bo'lgani ushbu yo'nalish qulay hisoblanadi. Shuning uchun ham reaksiyada propilenning unumi yuqori (28%).

Vodorod atomining o'z jufti bilan siljishi



Bunday siljish natijasida avvalgiga nisbatan barqaror ikkilamchi izopropil kation yuzaga keladi. Izopropil kation (OH^+) bilan birikadi va zaryadini butunlay yo'qotib, izopropil spirtga (32%) aylanadi:

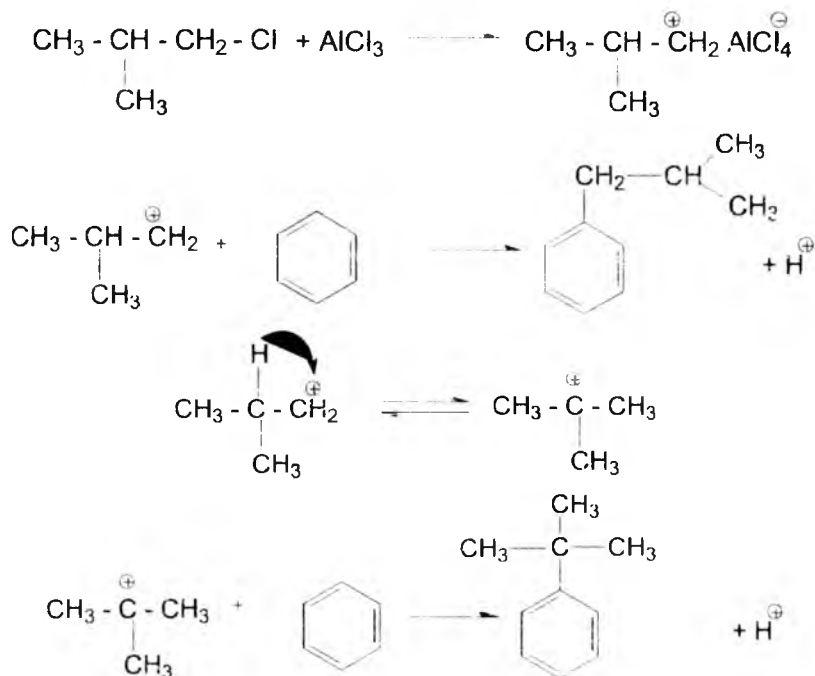


Izopropil spirtining unumining yuqoriligi, bu yo'nalishning boshqalaridan ustunligini ko'rsatadi. Vodorod atomining elektron jufti bilan siljishi **gidrid siljish** deyiladi. Buni 1,2 – gidrid siljish ham deb ataladi.

3. Benzol alyuminiy xlorid (Lyuis kislotalari) ishtirokida 1-xlor 2-metilpropan bilan alkallanganda ikkilamchi butil benzoldan tashqari uchlamchi butil benzol hosil bo'lish mexanizmini keltiring.

Yechish: Benzol alyuminiy xlorid ishtirokida 1-xlor 2-metilpropan Fredel – Krafts bo'yicha alkallanganda ham 1,2 – gidrid siljish kuzatiladi. Bunda kutilgan ikkilamchi butil

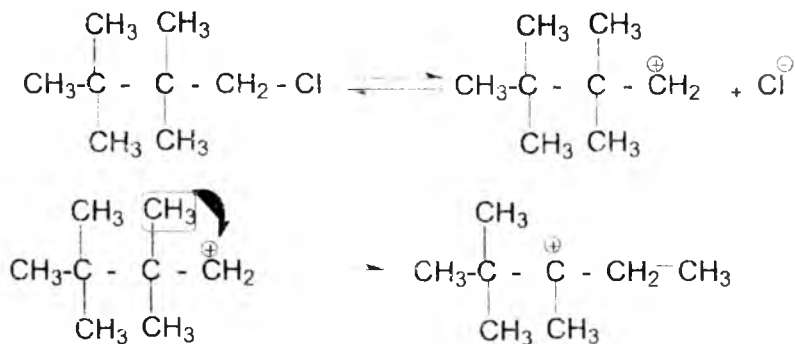
benzoldan tashqari, anomal mahsulot – uchlamchi butil ham hosil bo‘ladi.



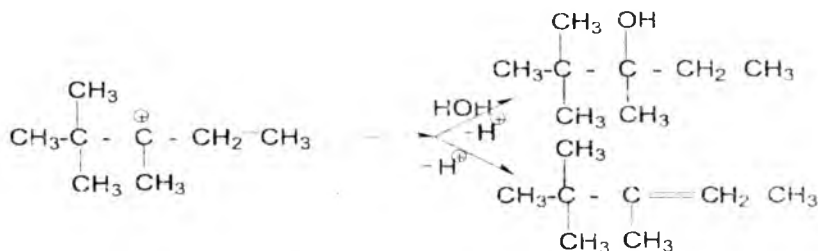
Har ikki holda ham kationlar benzolning hajmdor va harakatchan manfiy elektr bulutiga hujum qiladi.

4. 1-xlor 2,2,3- trimetilbutan gidrolizlanishi natijasida 2,2,3-trimetilbutanol-1 hosil bo‘lmasdan 2,3,3-trimetilbutanol-2 va 3,4,4-trimetilpenten-2 lar ajratib olingan. Reaksiya mexanizmini izohlang.

Yechish: Bunda 1-xlor 2,2,3- trimetilbutan gidrolizlanishi natijasida hosil bo‘lgan karbokationda metil guruhining siljishi kuzatiladi. Bunday siljish natijasida vujudga keladigan karbkationning barqarorligi juda yuqori:



Birlamchi karbkationdan uchlamchi spirt va quyidagicha tuzilgan alkenning hosil bo'lishi metil guruhining siljishi tufayli birlamchi karbkation nisbatan barqaror uchlamchiga aylanadi, deb tushuntiriladi:



Shunday qilib, gidrid ion yoki metil guruhining siljishi tufayli nisbatan beqaror karbkation barqarorroq boshqasiga aylanadi. Karbkation barqarorligining bu usulda ortishini **qayta guruhlanish**, bunday jarayonlarni esa **qayta guruhlanish reaksiyalari** deyiladi

Metil guruhining siljishi esa C – C bog'larning uzilishi va uglerod skeletining o'zgarishi bilan boradi. Ushbu jarayonlarni umumiy nom bilan **Vagner-Meerveum qayta guruhlanishi** deyiladi.

MAVZULARNI MUSTAHKAMLASH VA NAZORAT QILISH BO'YICHA SAVOLLAR VA MUSTAQIL YECHISH UCHUN MASALALAR

1. Karbkationlarni aniqlash usullariga misollar keltiring.
2. Karbkationlarning reaksiyalarini klassifikatsiyalashda qanday omil asos qilib olinadi?
3. Kation o'zining musbat zaryaddini butunlay yo'qotishiga yoki hech bo'lmaganda uni kamaytirishga aytiladi. Bu qanday usullar bilan amalga oshiradi?
4. Nukleofil birikish reaksiyalariga misollar keltiring.
5. Gidrid siljishga ta'rif bering.
6. 1,2 – gidrid siljishga misollar keltiring.
7. Metil guruhining siljishi qanday amalga oshadi?
8. Karbanion qanday tabiatli zarrachadir.
9. Karbanionning barqaror bo'lishi qanday omillarga bog'liq?
10. Karbanionlarning harqarorligiga erituvchilar qanday ta'sir ko'rsatadi?
11. Protonli erituvchilar karbanionning barqarorligini oshiruvchi sabablarni ko'rsating.
12. Tautomeriyaga ta'rif bering.
13. Prototropiyaga misollar keltiring.
14. 3-xlorpenten-1 gidrolizlanganda pentanol-1 – en-2 hosil bo'lishini izohlang.
15. Triflor metan, metan, diflor metan, metilflorid, triflormetil metan kabi birikmalarning kislotaligi ortib borish tartibida joylashtiring va induktiv ta'sir orqali tushuntiring.
16. Nitrometan, trinitrometan, dinitrometan, ditsianmetan, atsetonitril, qatorida karbanionning hosil bo'lishi osonlashib borish tartibida joylashtiring.
17. Fenoldan hosil bo'lgan fenolyat anionining barcha rezonans tuzilish formulalarini yozing.

VIII BOB. GOMOLITIK REAKSIYALAR. RADIKAL. HOSIL QILISHI BILAN BORUVCHI REAKSIYALAR

8.1. Gomolitik reaksiyalar. Radikallarning olinish usullari

Kovalent bog'ning gomolitik uzilishi natijasida kimyoviy jihatdan reaksiyaga kirishish qobiliyati quchli bo'lgan zarrachalar hosil bo'ladi. Ular bitta juftlashmagan elektronga ega bo'lgan, atomlar yoki molekulalar bo'lib, erkin radikallar deb ataladi.

Radikal reaksiyalar gaz yoki suyuq fazada boradi. Reaksiya suyuq fazada olib borilsa, qutbsiz erituvchilar hamda oson radikallar hosil qilib, reaksiyani boshlab beruvchi moddalar ishlatiladi. Dastavval hosil bo'lgan radikal neytral molekulaga ta'sir qilib, yangi radikalni hosil qiladi, bu radikal o'z navbatida boshqa radikalni beradi. Shuning uchun radikal mexanizmda boradigan reaksiyalar zanjirli davom etadi.

Erkin radikallarning tashqi valent orbitali bitta juftlashmagan elektron tutadi. Masalan, $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot$ $(\text{C}_6\text{H}_5)\dot{\text{C}}$. Shunday elektronning bo'lishi erkin radikallarning paramagnitligi, rayeksiyaga kirishish qobiliyatining yuqoriligiga sababchi hisoblanadi. Odatda erkin radikallar reaksiyada hosil bo'ladi va juda tez reaksiyaga kirishib ketadi. Ammo ayrim vaqtlarda barqaror erkin radikallar hosil bo'ladi.

Kimyoviy reaksiyalar vaqtida, sharoitga qarab, bog'ning uzilishi simmetrik tarzda amalga oshadi. Bog'ning bunday tuzilishi yuqorida takidlaganimizdek gomolitik yoki radikal uzilish deb ataladi:



Bunda E kimyoviy bog'ning gomolitik ravishda uzish uchun saflanadigan energiya miqdori. Bu energiya termik, fotokimyoviy, radiokativ nurlanish, mexanik va kimyoviy yoki elektrokimyoviy energiyalar bo'lishi mumkin. Erkin radikallar turli usullar bilan hosil qilinadi.

Erkin radikallar hosil qilish usullari

1. Termik usullar bilan erkin radikallar hosil qilish.

Kimyoviy moddalar tarkibidagi bog'lar tuzilishiga qarab turlicha radikal uzilishiga uchraydi:

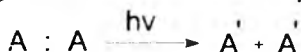


Bunda temperaturaning energiyasi kimyoviy bog'ni uzilish energiyasiga teng yoki undan ortiq bo'lishi kerak. Masalan benzoil peroksidi $C_6H_5COOOCO-C_6H_5$ dagi $O - O$ bog'ning uzilish energiyasi 30 kkal/molga teng. $CH_3 - Hg - CH_3$ bog'mi uzilish energiyasi 52 kkal/molga teng. Bunday bog'ni uzish uchun $50 - 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ da qizdirish kifoya.

Sanoatda amalga oshiriladigan metan, etan, propan va yuqori parafinlarning kreking, piroliz jarayonlari vaqtida kimyoviy bog'lar uzilib, yangi mahsulotlar hosil bo'ladi. Shu sababli bu jarayonlar katalizator va yuqori haroratda boradi.

2. Moddalarga yorug'lik nuri tasir etirib erkin radikallar hosil qilish (Fotoliz).

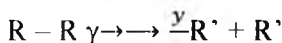
Nur ta'sir ettirilgan modda uni yutsa va nurning energiyasi kimyoviy bog'ning uzilish energiyasiga teng yoki undan katta bo'lsa, kimyoviy bog' erkin radikallar hosil qilib uziladi:



Masalan 286 nm to'lqin uzunlikka ega bo'lgan ultrabinafsha nur 100 kkal/mol kvant energiyasiga ega.

3. Nurlanishlar tasirida erkin radikallarning hosil bo'lishi.

Kimyoviy bog'lar ^{60}Co manbaidan chiqayotgan γ -nurlar bilan nurlanishtirilganda ham gomolitik tarzda uzuladi. γ -nurlarning energiyasi yuqori bo'lganligi uchun deyarli barcha kimyoviy bog'larni gomolitik tarzda uzadi.



4. Moddalarni mexanik maydalash bilan erkin radikallar hosil qilish.

Moddalarni juda mayda qilib maydalash vaqtida energiya ajralib chiqib bog'lar gomolitik tarzda uziladi. Tez aralashtirish,

tebratish, ultratovush tasir etirish ham shunday natijalarga olib keladi.

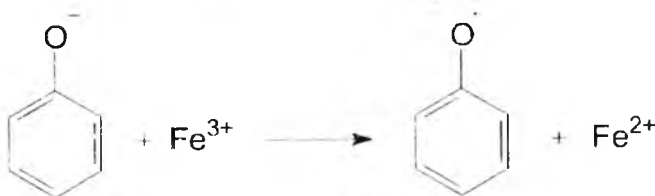
5. Oksidlanish – qaytarilish reaksiyalari natijasida radikallar hosil qilish.

Kimyoviy birikmalarga oksidlovchilarni yoki qaytariluvchilarni tasir qilishi yoki elektroliz vaqtidagi oksidlanish – qaytarilish reaksiyasi natijasida ham erkin radikallar hosil bo'ladi:

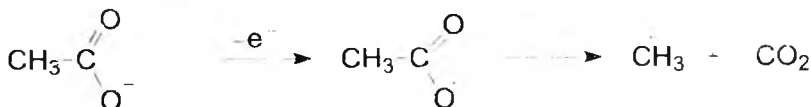
a). Qaytaruvchi tasirida radikalning hosil bo'lishi:



b). Oksidlovchi tasirida radikalning hosil bo'lishi:



v). elektroliz vaqtida radikalning hosil bo'lishi:

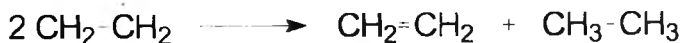


Reaksiya vaqtida bunday turli usullar bilan hosil qilingan radikallar rekombinatsiyalanish, disproporsiyalanish, boshqa radikallarga aylanish, birikish, almashinish reaksiyalarga kirishishi mumkin:

1. Rekombinatsiyalanish:



2. Disproporsiyalanish:



3. Boshqa radikallarga aylanish:

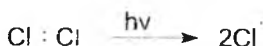


1. Almashinish:



Radikal almashinish reaksiyalari.Organik kimyoda muhim radikal almashinish reaksiyalariga xlorlash, bromlash, sulfoxlorlash, sulfooksidlash, oksidlash, nitrolash, nitrozolash, xlorkarbonillash va boshqalar misol bo'la oladi.

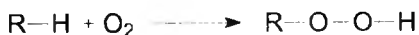
Xlorlash. Xlorlash reaksiyasiga alkanlarni xlorlash reaksiya mexanizmini ko'rib chiqamiz. Metanga xlor ta'sir ettirilganda xlorlash reaksiya natijasida CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 aralashmasi hosil bo'ladi. Rayeksiyaning dastlabki bosqichida xlor molekulasini ta'sirida gomolitik ravishda xlor radikaliga parchalanadi:



To'yingan uglevodorodlarni yorug'lik ta'sirida (foto kimyoviy) xlorlash reaksiyasi radikal zanjirli mexanizm bilan borishi isbotlangan.

Sulfoxlorlash: Xlorlash reaksiyasi sulfuriylxlorid yordamida benzoil peroksid ishtirokida olib borilsa, faqat monoxloralkanlar olish mumkin:



Sulfooksidlash:**Oksidlash:****Nitrolash:**

Bu reaksiyalarning borishi uchun radikallar hosil bo'lishi uchun sharoit yaratilishi kerak.

8.2. Radikal polimerlanish

Radikal polimerlanish. Uni juftlashmagan elektroni bor bo'lgan va erkin radikal deb ataluvchi zarrachalar boshlab beradi. Radikallar faol zarrachalar bo'lib juda ko'p moddalarning

molekulalari, jumladan monomerlarning molekulalari bilan birikib zanjirsimon polimerlanish reaksiyani boshlab yuboradi.

Alken va alkadiyenlar uchun polimerlanish reaksiyalari xosdir. Bu reaksiyalarning deyarli barchasi sanoat ahamiyatiga ega. Jarayonning kechish mexanizmiga ko'ra polimerlanish reaksiyalari

1. Kation polimerlanish



2. Anion polimerlanish

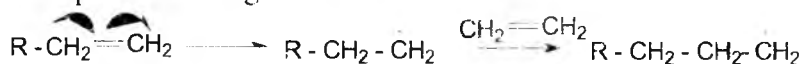


3. Radikal polimerlanish

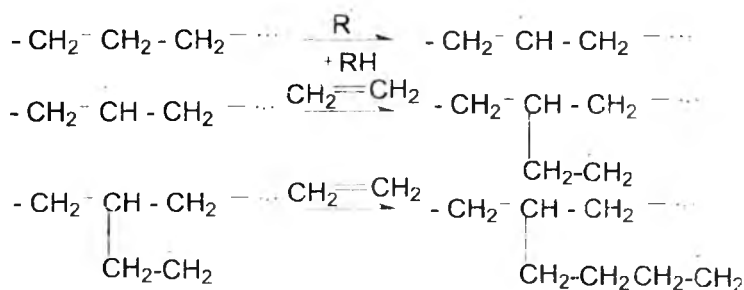


Agar molekula qutblangan bo'lsa uning ion mexanizmida polimerlanishi qulaylashadi. Etilenda ham anion polimerlanish kavtalizator yordamida amalga oshirilishi mumkin bunda yuqori haroratlarda radikal polimerlanishga isbatan bir muncha chidamli, mexanik xossalari yaxshi polimer olinadi. Kation hosil qilishga moyil molekulalar, masalan izobutilen, kation polimerlanishga uchraydi.

Radikal polimerlanish reaksiyalari insiatorlar ishtirokida boradi. Etilenni ham yuqori bosim 1000 atm va 100 °C haroratda radikal polimerlanishga uchratish mumkin:

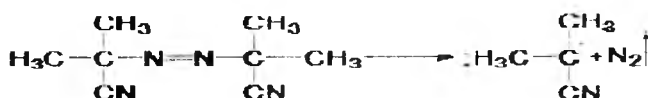


Agar radikallardan biri ikkinchi xil radikaldan vodorod atomini tortib olsa, hosil bo'ladigan makromolekula tarmoqlanadi:



Erkin radikallarni monomerlarni ul'trabinafsha yoki γ -nurlar bilan nurlantirib, yoki monomerni o'zini qizdirib termik usulda olinadi, ammo ko'pincha nomustahkam **initsiator** deb ataluvchi moddalarni monomerga yoki monomer eritmasiga qo'shib va parchalab (ozgina qizdirish bilan) olinadi. Laboratoriya va sanoatda nomustahkam azo ($-\text{N}=\text{N}-$) guruh tutgan azobutironitril va peroksid ($-\text{O}-\text{O}-$) guruhi tutgan benzoil peroksid kabi initsiatorlar ko'p ishlatiladi. Qizdirilganda ular gomolitik parchalanishga uchrab har bir molekulasini ikkita erkin radikal hosil qiladi.

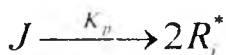
a) azobisizobutironitril:



b) benzoil peroksidi:



Inisiator molekulasini J , hosil bo'lgan erkin radikalni R_i^* bilan belgilasak inisatorning parchalanish reaksiyasi:



bu yerda K_p - parchalanish doimiysi.

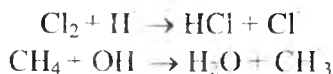
8.3. Zanjir reaksiyalar. Zanjir reaksiyalarni hosil bo'lishi

Asosiy organik va neftkimyo sintezi sanoatida oraliq erkin atom va radikallar hosil qilish bilan boruvchi reaksiyalar (radikallar reaksiyalar deb ham ataladi) muhim o'rin egallaydi. Bunday xildagi reaksiyalarga xlorlash, oksidlash, polimerlanish, piroliz kreking va boshqa jarayonlar kiradi. Radikallar hosil qilish bilan boruvchi ko'pchilik reaksiyalar zanjir reaksiyalar bo'lib hisoblanadi. Barcha kimyoviy reaksiyalar bizga yuqoridan ma'lum bo'ldiki ularni borish mexanizmiga qarab ikki guruhga bo'linadi:

1. Molekulyar reaksiyalar—reagentlar reaksiyaga kirishuvchi moddalar aktiv kompleks (oraliq modda) hosil qilish orqali mahsulotlarga aylanadi.

2. Reagentlar dastlabki vaqtda bevosita ta'sirlashmaydi, ya'ni reaksiyaga kirishmaydi. Reaksiya boshlanishi uchun eng avvalo aktiv markaz deb atalagan modda hosil bo'lishi kerak (zanjir mexanizmi bilan boradigan murakkab reaksiyalar)

Zanjir reaksiyalarni izohlashdan avval radikal bilan tanishib chiqamiz. Atom va molekulalarning tashqi orbital juftlangan elektronlar bilan bo'lishi mumkin. Mana shunday yakka elektronga ega bo'lgan moddalar radikal (yoki ozod radikal) deyiladi. Radikallar zaryadlangan (ion radikal) bo'lishi mumkin. Masalan, H, N, O galloidlar, ishkoriy metallar juftlashmagan yakka elektronga egadir. Ba'zan bunday atomlar ozod (erkin) atom deb ham ataladi. Kvant mexanikasi nazariyasiga muvofiq valentlik yakka elektronlar soniga teng. Shu sababli bu xil valentlik ozod valentlik deyiladi. Demak, radikallar ozod valentlikka egadirlar. Neytral molekula sistemasida radikallar elektrom soni tok holda bo'ladi. Reaksiya sodir bo'lganidan keyin ham shu tok sonlik saklanib koladi va natijada reaksiyalarda hosil bo'lgan moddalarning bittasi yakka elektronni birlashtirib oladi. Shunga ko'ra bu xil reaksiya natijasida ozod valentlik yo'qolib ketmaydi (ozod valentli atomlarni yo'qolmaslik prinsipi). Masalan,



Ishora ustidagi nuqta moddalarni radikal holda ekanligini bildiradi.

Radikal neytral yoki zaryadlangan (ion radikal) holda bo'lishi mumkin. Bir vaqtda ham zaryadga (musbat yoki manfiy) va juftlanmagan elektronga ega bo'lgan zarrachalar ion radikallar deb ataladi. Valentligi to'yingan zarrachalar bir elektronni birlashtirganda yoki berganida erkin radikal va ion radikal hosil bo'ladi.

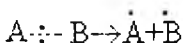


Agar zarrachada juftlanmagan elektronning soni bitta bo'lsa monoradikal (H, OH) yoki juftlanmagan elektronning soni ikkita bo'lsa biradikal (O, C) deyiladi.

Radikallar valenti to'yinmagan zarrachalar bo'lganligi uchun reaksiyalarga, jumladan, valenti to'yingan zarrachalar bilan oson reaksiyaga kirishadilar, ya'ni reaksiyaning aktivlanish energiyasi juda kichik bo'ladi. Barqarorlik xossasiga ega bo'lgan radikallar ham mavjud. Zarrachalar juftlanmagan elektronga ega bo'lganligi uchun parmagnit xususiyatiga ega. Shu sababli ularning mavjudligini tajribasida elektronparamagnit rezonans (EPR) asbobi yordamida tekshiriladi.

Zanjir reaksiyalar asosan uch bosqichni o'z ichiga oladi: zanjirning hosil bo'lishi, zanjirning uzilishi va zanjirning davom etishi.

Aktiv markazlarni vujudga kelishi. Valenti to'yingan molekuladan radikallarni hosil bo'lish reaksiyasiga zanjirning hosil bo'lishi (ba'zan zanjirning boshlanishi) deyiladi. Bunda molekula bog'larida tashqi ta'sir issiqlik, nur va boshqalar natijasida uzilish sodir bo'ladi:

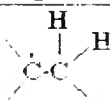


Reaksiya boshlanishi uchun zarur bo'lgan aktiv markazlar ikki joyda hajm ichida gomogen ravishda, idish devorlarida esa geterogen tarzda hosil bo'lishi mumkin. 4.1- jadvalda kimyoviy bog'larning uzilish energiyalari qiymati (Q) keltirilgan. Bu ma'lumotlardan ko'rinadiki bog'lar orasidagi energiya miqdori

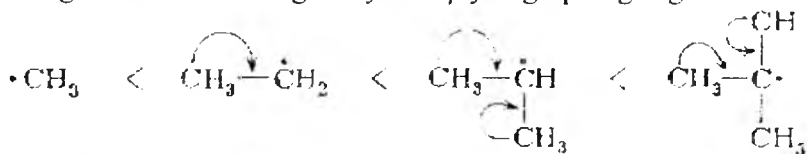
yuqori bo'lib Ushbu bogni uzish uchun tashqaridan qo'shimcha energiya sarf qilinishi talab etiladi.

Kimyoviy boglarning uzilish energiyalari, (Q)

8.1- jadval

Boglar	Q, kj/mol	Bog'lar	Q, kj/mol	Bog'lar	Q, kj/mol
C-C	435	CH ₃ -CH ₃	372	CH ₃ -H	425
Cl-Cl	242	C ₂ H ₅	326	Tret C ₄ H ₉ -H	376
R-R	155	(C ₆ H ₅) ₃ C- C(C ₆ H ₅) ₃	46	C ₆ H ₅ .CH 2-H	326
HO- OH	200	RO-J-OH	170		170

Organik reaksiyalarda alkil radikallarni barqarorligi (stabilligi) va bog'larni uzilish tezligi bo'yicha quyidagi qatorga ega:



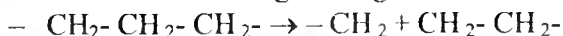
Aktiv markazlarning hajm ichida hosil bo'lishi reaksiyalari gomogen ravishda borib asosan issiqlik yoki nur ta'siri natijasida yuz beradi. Aktiv markazlar molekullarning dissosialanishi hisobidan hosil bo'ladi.

Masalan, Na molekulasida 373⁰K (100⁰C)da Na atomlariga batamom ajraladi. Na atomining tashqi orbitalida yakka 245ata245rat bor Agar molekulada bir qancha bog'lanish bo'lsa dissosialanish eng bush bog'lanishning uzilishi hisobidan sodir bo'ladi. Misol uchun, C₂H₆ molekulasida C-C bog'lanishning energiyasi 335,52·10⁶ j/ mol, C-H bogning energiyasi esa 410,33·10⁶ j/ mol ga teng. Shu sababli C₂H₆ molekulasida C-C bog'ning uzilishi hisobiga dissosialanib 2CH₃ radikalini hosil qiladi. Agar C-H bog'lar uzilganda edi C₂H₅ va H radikallar hosil

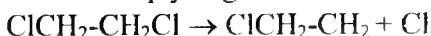
bo'lardi. Issiqlik ta'sirida molekulalarni dissosialantirib aktiv markazlar hosil qilish uchun yuqori 246^ota246^oature, ya'ni juda 246^o ata energiya kerak bo'ladi. Demak, bunday jarayonlar ko'pincha qiyinchilik bilan boradi. Gomolotik tarzda parchalanadigan molekulalar ishtirokida boruvchi reaksiyalar ΔH ga bog'liq holda aniqlanadi. Bog'ni uzilish energiyasi $Y_{ee_{ndo}} = Y_{ee_{kzo}} - \Delta H = Q$ ga teng. Ushbu holatda boradigan jarayonlar tezlik konstantasini quyida tenglama bo'yicha ifoda etish mumkin:

$$K_o = A \cdot Q / RT \quad (8.1)$$

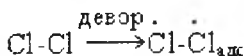
Bunda, Q- bog'larni uzilish energiyasi, A-o'zgarmas kattalik bo'lib ko'pincha $A \approx 10^{13} \text{sek}^{-1}$ ga teng. Cl_2 molekulasini uzilishi uchun 480^oC temperatura kerak bo'ladi. Organik moddalardagi C-C bog' nishatan zaif bo'lgani uchun barcha jarayonlarda radikallarni hosil bo'lishi shu bog hisobiga boradi:



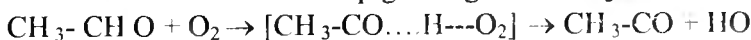
Xlorlibirikmalarda esa quyidagicha:



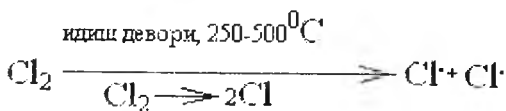
Aktiv markazlar fotoqimyoviy reaksiyalar natijasida ham hosil bo'lishi mumkin, ayniqsa qisqa to'liqli nurlar ta'sirida molekulalar erkin atom radikallariga dissosialanishi mumkin. Ba'zan, zanjir aktiv markazlarning dissosialanish natijasida emas, balki ikki molekulaning o'zaro reaksiyaga kirishish natijasida ham sodir bo'ladi: $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_5$. Hosil bo'layotgan aktiv markazlar atom va radikallar idish devorlari bilan to'qrashib devorlarda tutiladi (adsorbsiyalanadi). Bu tutilish natijasida radikal bilan devor orasida koordinatsion va hatto valentli bog'lanish vujudga keladi. Bu reaksiyani shartli ravishda quyidagicha tasvirlash mumkin:



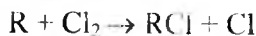
Termik oksidlanish jarayonlarida mana shunday vazifani vodorodni kislorod bilan hosil qilgan bog'lanishi bajaradi:



Alkanlarni gologenlash jarayonlari ham zanjir-radikal reaksiyalari turiga kiradi. Gologenlashning termik, fotoqimyoviy va inisiirlash xillari mavjud: Bunda gologen radikallarga ajraladi:

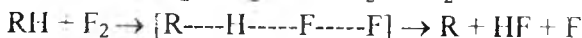
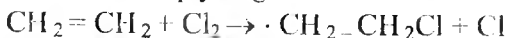


Shundan keyin zanjir hosil blishi sodir bo'lib reaksiya davom etib boradi:



Reaksiyalar zanjiri un yoki yuzdan ortiq zvenolardan (bug'imlar) tashkil topadi.

Zanjirni hosil bo'lishi quyidagicha ham borishi mumkin:



Odatda termik reaksiyalar $150-800^0\text{C}$ temperaturalarda olib boriladi. Agar zanjirni hosil bo'lish tezligini V_0 deb belgilasak monomolekulyar holda ajralish reaksiyalari uchun

$$V = k_0[A] \quad (8.2)$$

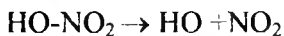
biomolekulyar reaksiyalar uchun esa

$$V_0 = k_0[A][B] \quad (8.3)$$

Odatda, devorlarda radikallarning qayta vujudga kelish tezligi hajmda boruvchi jarayonlardagi tezlikka qaraganda katta bo'ladi. Shuning uchun devor yaqinida reaksiya tez boradi va temperatura idish ichidagi temperaturaga karaganda yuqori bo'ladi. Aktiv markazlarni devor yuzasida hosil bo'lish jarayoniga qo'shimcha moddalar ham ta'sir qiladi.

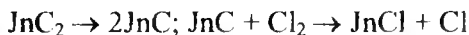
Zanjirning davom etish. Past temperaturalarda asosiy reagenilarga nisbatan parchalanib reaksiyon aktiv moddalar (radikallar) yoki atomlar hosil qilish xossasiga ega bo'lgan moddalar inisiatorlar tezlashtiruvchi ma'nosida deb ataladi. demak, tezlashtiruvchi moddalar reaksiya borayotgan sistemaga qo'shilsa jarayonlarda bo'lish tezligi oshadi va bu reaksiyani past

temperaturada boruvchi reaksiyalarda xlor inisiatorlik vazifasini bajaradi. Azot kislotasi, azot oksidi ham inisiatorlardir, chunki



Innisiatorlar sifatida RCOOOOH (peroksikislota), ROOH (gidroperekسيد), vodorod, persulfat, perborat va boshqa moddalar ham ishlatiladi. Barcha innisiatorlar juda yuqori tezlik bilan ma'lum tempera orahig'ida parchalanadi, masalan, benzoilperoksid $90-100^\circ\text{C}$, tret-butilperoksid 150°C da, azobisizobutiromitril $80-90^\circ\text{C}$ da parchalanadi.

Inisiatorlar (JnC_2) ishtrokida zanjirni hosil bo'lishi quyidagicha boradi:



Bunda birinchi reaksiya sekin boradi va uning tezligi

$$V_0 = k_u f_u [\text{JnC}_2] = k_o [\text{JnC}_2] \quad (8.4)$$

teng bo'ladi. Bunda, f_u - inisiatorning samaradorligi effektivligi koeffisiyenti. Uning qiymati ko'pgina moddalarda birga yaqin songa teng.

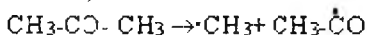
Katalizatorlardan farqli o'laroq innisiatorlar reaksiya davomida sarf bo'ladi va shu sababli uning konsentratsiyasi kamayadi. Parchalanish natijasida hosil bo'ladigan zarrachalar keyin barqaror moddalarga aylanadi va mahsulot tarkibida qo'shimcha sifatida paydo ho'ladi.

Agar sistemaga ultrobinafsha nuri (UF) yoki boshqa turdagi nurlar (248araffin, γ -nurlari) ta'sir ettirilsa molekulalar yutilgan kvant energiyalar hisobidan aktiv holatga o'tadi va reaksiyaga kirishganda yutilgan nur energiyasining miqdori:

$$E = N_0 h \nu = \frac{N_0 h c}{\lambda} \quad (8.5)$$

ga teng bo'ladi. Bu yerda, N_0 - Avagadro soni, h - Plank konstantasi, λ - to'lqin uzunligi (sm hisobida), c - nur tezligi (sm/sek), ν - tebranish chastotasi (sek^{-1}). Shunday qilib molekulalarga yutiladigan energiya miqdori nur to'lqin uzunligiga

teskari proporsionaldir. Nur ta'sirida molekula o'zining eng zaif bog'idan uziladi, masalan,



Bunda ikkita radikal hosil bo'ladi. Bog'ni **uzilish** uchun u yutadigan nur energiyasi bog'ni energiyasi qiymatidan kichik bo'lmasligi kerak. Xlorni nur ta'sirida parchalashni 494 nm to'liqin uzunligida, C-H bog'ni esa 268 nm (UF) da amalga oshirish talab etiladi. Kvant energiyasining molekullarni reaksiyaga kiritish xususiyati kvant unumi (φ) bilan o'lchanadi. Yutilgan bir kirishgan molekullarning soni kvant unumi deb ataladi, ya'ni

$$\varphi = \frac{\text{reaksiyaga kirishgan molekullar soni}}{\text{yutilgan nurning kvantlar soni}}$$

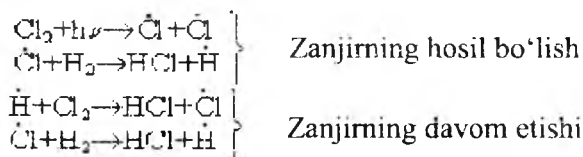
Demak, kvant unumi birga teng bo'lsa, reaksiya ekvivalentlar qonuniga bo'ysungan bo'ladi.

Ba'zi, φ qiymati birdan katta yoki kichik bo'lishi mumkin. Misol uchun, $2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ reaksiyasida $\varphi=0,23$. Kvant unumining birdan kichik bo'lishiga sabab hosil bo'lgan radivallarning rekombinasiya va dezaktivasiyasida (ayniqsa suyuq fazada). Yutilgan kvant energiya faqat aktiv markaz hosil qilishiga sarf bo'lishi mumkin, so'ngra aktiv markaz reaksiyasini boshlab yuboradi. Zanjirning uzunligiga karab kvant unumi ham har xil bo'lishi mumkin. Ayrim organik moddalar va ulardagi guruhlarini nur yutish tulkin uzunliklari 4.2.va 4.3 –jadvallarda keltirilgan. Yutilgan zanjirning hosil bo'lishiga kolgan qismi esa issiqlik energiyasi hosil bo'lishiga, lyuminessensiya va boshqalarga sarf bo'ladi.

Zanjirning davom etish mexanizmiga karab zanjir reaksiyalar ikki guruhga bo'linadi:

tarmoqlanmagan zanjir reaksiyalar; tarmoqlangan zanjir reaksiyalar.

Masalan, $\text{H}_2 + \text{Cl} \rightarrow 2\text{HCl}$ reaksiyasi nur yutish bilan quyidagicha boradi:



Zanjirning davom etishida birin-ketin boradigan reaksiyalar tuplami zanjir bug'imi (zvenosi) deyiladi. Zanjirning vujudga kelishida hosil bo'lgan har qaysi erkin radikalga to'g'ri kelgan bug'implarning o'rtacha soniga, ya'ni radikal hosil bo'lganidan uzulguncha sodir bo'lgan reaksiya bug'implarining soniga zanjirning uzunligi deb ataladi. Aktiv markazni zanjirning davom etish reaksiyasiga kirishib uz o'rniga boshqa bir yangi aktiv markaz hosil qilishiga qarab zanjirning uzunligi (l) teng

$$L = \frac{\alpha}{\beta} = \frac{l - \beta}{\beta} \quad (8.6)$$

bo'ladi. Bunda α -zanjirning davom etirish ehtimolligi, β -zanjirning biron bug'imdagi uzilish ehtimolligi, amalda $\alpha + \beta = 1$. Shu bilan birga zanjirning davom etishi va uzilishi ehtimolliklari bu reaksiyalarning tezliklariga proporsionaldir. Shunga ko'ra zanjir uzunligi zanjirning davom etish tezligi bilan uzilish tezligi qiymatlarini nisbatiga teng bo'ladi

$$L = \frac{\alpha}{\beta} = \frac{V_{\text{davom etish}}}{V_{\text{uzilish}}} \quad (8.7)$$

Moddalar bog'larini, nur yutish to'lqin uzunliklari

8.2- jadval

Guruxlar	λ , nm	Guruxlar	λ , nm
C=C	165	H=H	340
C $\equiv$ C=C	225	=C=	620
C $\equiv$ C	175	H=O	665

C=H	240–250		203;254
CO ₂	271		
C=O	280		275; 314

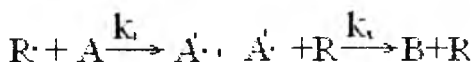
Ayrim erituvchilarni nur yutish tulkin uzunliklari

8.3- jadval

<i>Erituvchilar</i>	λ , <i>nm</i>	<i>Erituvchilar</i>	λ , <i>nm</i>
Asetonitril	190	Tetragidrfurfuran	235
Pentan	190	Xloroform	245
Geksan	195	Uksus kislotalari	251
Geptan	197	Etilasetat	254
Izooktan	197	Dimetilsulfoksid	265
Siklogeksan	198	Uglerod turt xloril (Cl ₄)	266
Siklopentan	198	Dimetilformamid	270
Suv	200	Benzol	278
Metil spirti	202	Tolouol	285
Izopropil spirti	203	Tetraxloreten	290
Etil spirti	205	Piridin	305
Dietil efiri	210	Uglerod oltingugurt (CS ₂)	380
Dioksan	211	Nitrometan	380
Dixlorometan			

8.4. Zanjirning uzulishi

Radikal yoki (erkin) atom yuqori reaksiya xossaga ega bo'lgan sababli reaksiya mahsulotlarini hosil qiluvchi zanjirga aylanadi. Ushbu zanjir radikallar almashivu, parchalanish yoki birlashtirib olish bosqichlaridan tashkil topadi. Masalan, zanjirni hosil bo'lish reaksiyasining borishdagi mavjud radikal dastlabki A reagent bilan reaksiyaga kirishadi va keyingi bosqichda V mahsulotga aylanadi, ya'ni

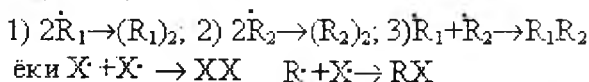


Ikkinchi bosqichda yana erkin radikal $\text{R}\cdot$ hosil bo'ladi. Shuning uchun radikal biror sabab bilan yukolmaguncha reaksiyalarni qaytarilishi yana va yana davom etaveradi. Natijada zanjirni jarayon amalga oshirilib unda bitta radikal mahsulotlarning bir nechta molekulalarini hosil bo'lishiga olib keladi.

Zanjirni uzilish erkin radikal yukolishiga yoki zanjir hosil bo'lishini ta'minlamaydigan barqaror radikalga aylanishiga olib keladi. Zanjirni uzilish reaksiyalari ham mono- yoki bimolekulyar 252 araffin'lishi mumkin. Aktiv markazlar yukolishi natijasida sodir buluvchi zanjirni uzilish reaksiyasi hajmda (gomogen tarzda) va idish devorlarida geterogen xolatda borishi mumkin.

Atom va radikallarning bir-biri bilan birikish reaksiyasi rekombinasiya deyiladi. Rekombinasiya natijasida radikallar yukolib, ularni o'rniga barqaror xususiyatiga ega molekulalar hosil bo'ladi.

Zanjirni uzilishi odatda bir kancha (eng kamida ikkita) erkin radikal (R_1 va R_2) ishtirokida boradi. Demak, eng kamida uch xil rekombinasiya jarayoni sodir bo'lishi mumkin.



Masalap $H_2 + Cl \rightarrow 2HCl$ reaksiyasida H va Cl aktiv markazlar yordamida ko'payib boradi. Demak, bu reaksiya vatida quyidagi 3 xil rekombinasiya amalga oshadi:



Qanday rekombinasiya ustun holda borishi asosan radikallarning reaksiya vatidagi konsentratsiyasiga, ularning 252 araffin 252 va boshqa faktorlarga bog'liq. Agar zanjirni uzilish reaksiyasining tezligi erkin radikallar konsentratsiyasining birinchi darajasiga proporsional bo'lsa to'g'ri chiziq bo'yicha uzilish (zanjirni idish devorida uzilishi), uzgaruvchan valentli ion konsentratsiyasiga nisbatan ikkinchi tartibli bo'lsa—rekombinasiyaning kvadrat ravishdagi uzilish reaksiyasi deyiladi.

Kvadrat tarzidagi rekombinasiya reaksiyalari natijasida olefin va 253araffin molekullari hosil buldi:



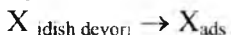
Radikallarni rekombinasiya jarayoni kuchli ekzotermik reaksiya bo'lib aktivlanish energiyasi qiymati nolga teng bo'lgan holda boradi. Natijada ortikcha energiyaga ega bo'lgan molekula hosil bo'ladi. Ushbu energiya idish devoriga yoki boshqa molekulaga berilib turganligi sababli molekulani kayta taksimlanishi ro'y bermaydi. Bu jarayon juda tez boradi va uning tezligi molekulani qayta taqsimlanishi (ya'ni parchalanish) jarayoni tezligidan katta bo'ladi va uzilish har bir radikalni to'qnashishi tufayli ro'y beradi. Bunda mazkur jarayon tezligi ifoda kilinad:

$$V_t = k[R]^2 \quad (8.8)$$

$$V_t = k_t[R][X] \quad (8.9)$$

bunda, t-inglizcha terminator so'zini anglatib uzilishni bildiradi. Kvadrat tarzidagi zanjirni uzilish reaksiyalari suyuq fazali va past temperaturada boruvchi jarayonlarda ko'p uchraydi.

To'g'ri chiziqli uzilish reaksiyasi monomolekulyardir. Bunday uzulishlar gaz fazada boruvchi reaksiyalarda qattiq yuza yoki idish devori hisobidan ro'y beradi:

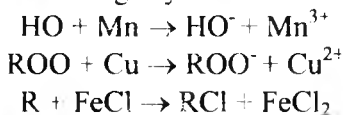


Bu xildagi uzilishlar odatda ingibitorlar ta'sirida boradi. Agar sistemada qo'shimcha moddalar bo'lsa, zanjir faqat rekombinasiya natijasidagina emas, balki qo'shimcha moddalar ta'sirida ham uzilish mumkin. Bunda qo'shimcha moddalarning molekulalarida oson uzuluvchi bog'lanishlar mavjud bo'lsa, zanjirning radikallari bu molekulalar bilan reaksiyaga kirishib natijada kam miqdorda yangi aktiv radikallar hosil bo'ladi. Bu radikallarni reagent modda molekulalari bilan reaksiyaga kirishish tezligi rekombinasiya tezligidan kichik bo'ladi. Ular to'qnashib yo'qoladi va anjirning davom etishida ishtirok etmaydi, natijada zanjir uziladi. Bunday qo'shimcha moddalar kuchli ingibitorlar deyiladi.

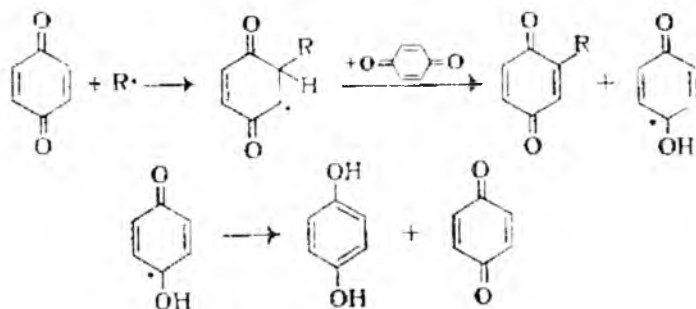
Ba'zan bunday ta'sirlanishda hosil bo'ladigan radikal reaksiyani davom ettiradigan radikalga nisbatan aktiv bulmaydi,

ya'ni ular zanjirni bir qadar davom ettirishi mumkin, bunda zanjir butunlay tuxtamasa ham bir qadar sekinlashadi. Bunday radikallar kuchsiz ingibitorlar deyiladi.

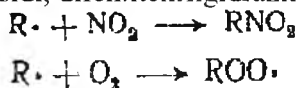
Ingibitorlar juda oz miqdorda kushilganda ham reaksiya tezligi sezilarli darajada kamayadi. O'zgaruvchan valentli metall ionlari (Su^+ , Fe^{2+} , Mn^{2+}) oksidlanish qaytarilish reaksiyalari hisobidan radikallarni ionlarga aylantiradi:



Boshqa xil ingibitorlar dastlab reaksiyon aktiv bo'lmagan radikallar va molekulyar mahsulotlar hosil qiladi. Bunday ingibitorlarga ko'p tarqalgan bo'lib ular aninlar, fenollar, oltingugurtning organik birikmalari va boshqalar kiradi. Xinon bilan ingibitorlash reaksiyasi quyidagicha boradi:



Ba'zi bir ingibitorlarni uzi juftlanmagan elektronga ega bo'lgani uchun osonlikcha radikallar bilan molekulyar mahsulotlar (azot oksidi, difeniltekrilgidrazil) hosil qiladi:



ROO – reaksiyon faol bulmagan peroksid radikali, ya'mi u zanjirni davom ettirish xossasiga ega emas.

Ingibitorlar (Ing) ishtirokidagi zanjirni uzilish reaksiyasi tezligi

$$V_t = k_t [\text{Zng}] [\text{X}] \quad (8.10)$$

Zanjirning idish devorlarida uzilish birin-ketin boradigan ikki jarayon natijasida sodir bo'ladi: aktiv markazlarning idish devorlari tomon diffuziyalanishi va devorlarda tutilishi. Bu jarayonlarning qaysi biri aniqlovchiligiga (sekin borishiga) karab, zanjirning geterogen uzilishi reaksiyasining kinetik sohasida (agar idish devordagi jarayon sekin borsa) yoki diffuzion soxasida (agar radikallarning idish pechida urinish sekin borsa) borishi mumkin.

Kinetik sohada uzilish tezligi erkin radikallarning devor bilan reaksiyaga kirishish tezligiga bog'liq bo'ladi. Bu asosan idish devorlarining qanday materialdan yasalganligiga va ularning tuzilish holatiga, hamda qanday modda eritmasi bilan ishlov berilganligiga bog'liq.

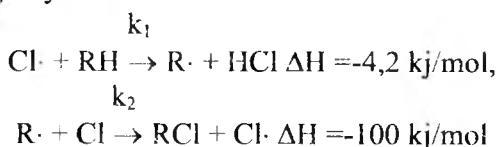
Agar uzilish diffuzion soxada borsa, reaksiya tezligiga idish diametri ta'sir kursatadi.

$H_2 + Cl_2$ reaksiyasi borayotgan bulsin idish kancha keng bo'lsa zanjirning idish devorlariga diffuziyalanib borishi uchun shuncha ko'p vaqt talab etiladi. Vodorod va xlor atomlari devorlarga borib yetguncha shuncha ko'p marotaba $Cl + H_2$ va $H + Cl_2$ reaksiyalari sodir bo'ladi. Diffuziya vaqti bo'lgani uchun reaksiya tezligi ham idish diametrining kvadratiga bog'liq bo'lgani uchun reaksiya tezligi ham idish diametrining kvadratiga to'g'ri proporsionaldir. $H_2 + Cl_2$ aralashmaning bosimi ortgan sari zanjirning hajmda uzilishi devordagi uzilishiga nisbatan ustun bulla boshlaydi.

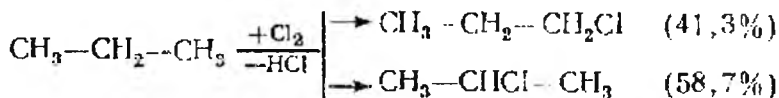
Agar idishning diametri katta bo'lsa, bosim oshgandagi xolat ro'y beradi, ya'ni devorlardagi uzilishlar soni kamayadi, aksincha hajmdagi uzilishlar soni esa ko'payib boradi.

Shuning uchun zanjir uzunligi uni tarmoqlanishni belgilovchi davam etish va uzilishi reaksiyalarining tezliklarini nishati qiymatiga bog'liqdir.

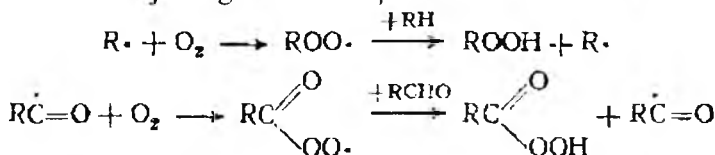
Zanjir reaksiyalarda almashinish, ya'ni organik birikmalar tarkibida vodorod boshqa biron bir funksional guruhga almashinish jarayoni beradi:



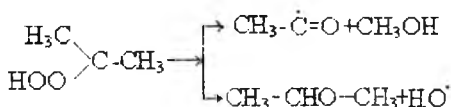
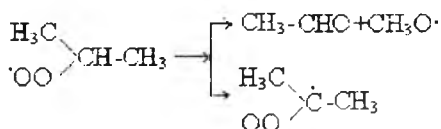
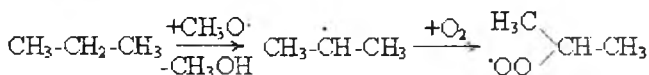
O-H yoki H-H bog'larini uzilish energiyalari 400 kJ/MOL dan ortiq bo'lganligi sababli ular ishtirokida zanjir reaksiyalar sodir bo'lmaydi. Bundan tashqari molekulasida turli vodorodi bir moddalar odatda izomerlar aralashmasini hosil qiladi:



Organik moddalar vodorod bilan brom radikallari faol tarzda, fluor esa juda sekin almashinish reaksiyasiga kirishadi. Oksidlanish bilan boruvchi jarayonlar juda murakkab xolatda sodir bo'ladi. Agar bunday jarayonlar gidroperoksid hosil bo'lishi bilan chegaralansa zanjir atigi ikkita bosqichdan iborat bo'ladi:

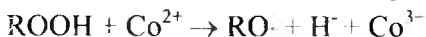


Peroksid radikalini reaksiyaga kirishishi aktivligi juda sust daraja bo'lib uning tezligi xlor radikallari ishtirokida boradigan almashinish reaksiyalari tezligidan kamdir. Termik oksidlash (gaz fazasida) jarayonida barcha mahsulotlar peroksid radikallari hisobiga quyidagi bosqichlarda hosil bo'ladi:

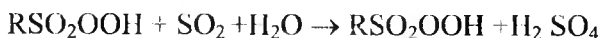
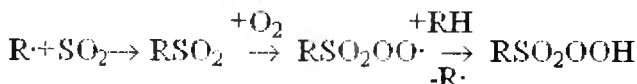


Suyuq fazada boruvchi oksidlanish jarayonlarini tezlatish uchun katalitik qo'shimchalar (uzgaruvchan valentli metall tuzlari

yoki kompleks birikmalari) ishlatiladi. Masalan, Co, Mn, Cu va boshqalar shular jumlasiga kiradi:



Oltinugurt oksidlari ishtirokidagi reaksiyalar quyidagicha boradi:

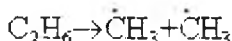


Organik birikmalarni nitrollash jarayonlari zanjir reaksiyalar xiliga kirmaydi, chunki azot oksidi bilan radikal uzaro ta'sirlashganda azot valentlik yo'qoladi

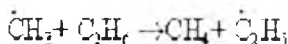
Uglevodorodlarni radikallarga parchalanishi (zanjirning tarmoqlanishida) amalda C-C bolar hisobidan sodir bo'ladi. C-H bog'lanishlar parchalanishga uchramaydi, chunki ularni parchalash uchun katta energiyani sarf qilish talab qilinadi.

Uglevodorodlardan radikallarning hosil bo'lishini quyidagi turlari mavjud:

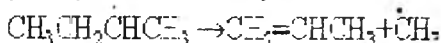
1) mono va biomolekulyarli holda ikkita radikalga parchalanish:



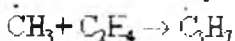
2) o'rin olish



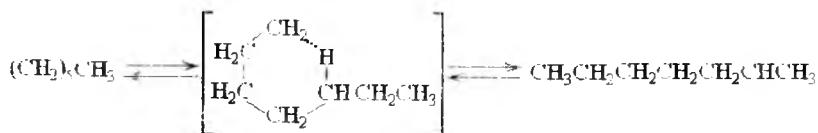
3) Tuyinmagan uglevodorodlar, ya'ni radikallar hosil qilish



4) Radikallarni biriktirib olish bilan yangi radikal hosil qilish

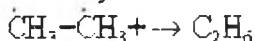


5) Ozod radikallarni izomerlanishi

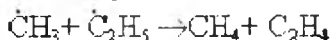


Odatda zanjirning bu reaksiyalarda uzilish quyidagicha sodir bo'ladi:

1) radikallarni rekombinasiyasi hisobidan



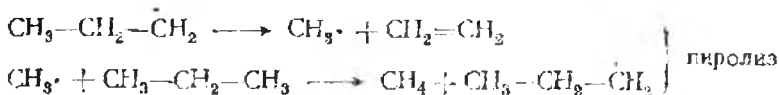
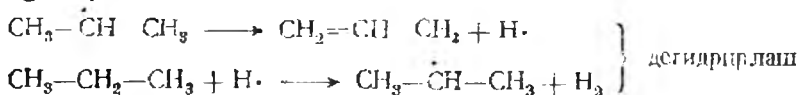
2) disproparsialanish natijasida



Erkin radikallarni hosil bo'lishi parchalanish reaksiyalari hisobidan ham amalga oshishi mumkin. Masalan, termik degidroxlorlash reaksiyasi C-Cl bog'ni parchalanishi natijasida beradi:

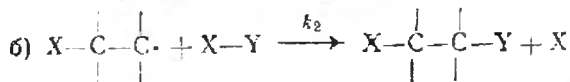
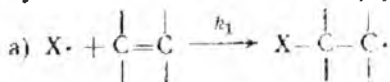


Termik ravishda degidridlash va piroliz jarayonlarida C-C bog'lar parchalanadi.



Parchalanish reaksiyalari orqali boruvchi jarayonlarda (zanjirli) barqaror bo'lgan oraliq erkin radikallar hosil bo'lishi sababli bu reaksiyalar juda sust tezlikda boradi.

Zanjirli reaksiya bug'ini C=C bog'larini ishtirokida biriktirib olish reaksiyalari borishi asosida ham quyidagicha bo'ladi.



Moddalarni birikish reaksiyalariga moyilligini issiqlik effektlari orqali (4.4-jadval) izohlash mumkin. Jarayonni borishi uchun zarur bo'lgan energiyani mavjud emasligi sababli suv radikal hosil qilish bilan bog'lanish reaksiyalariga (b bosqichda) kirishmaydi. Uglevodorodlar ishtirokida bboruvchi bog'lanish reaksiyalari yuqori temperatura va bosimda sodir bo'ladi.

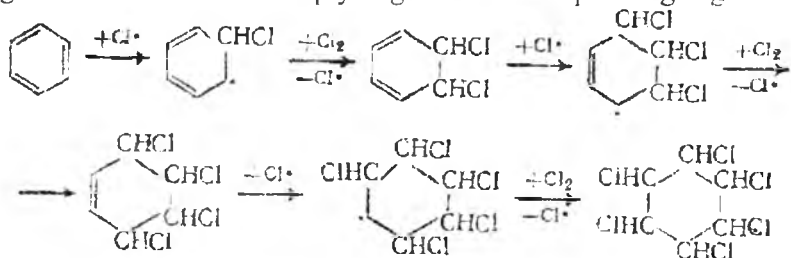
Ammiak va yod bilan reaksiyalar (a bosqich) ham kiyin kechadi. 8.4- jadvalda keltirilgan vodorod xlorid va boshqa moddalar ishtirokida radikal hosil qilish bilan boruvchi zanjir reaksiyalar oson boradi.

Birikish reaksiyalari asosida boruvchi jarayonlar bosqichlarining issiqlik jarayonlar bosqichlarining issiqlik effektlari.

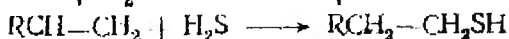
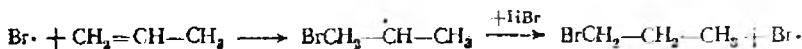
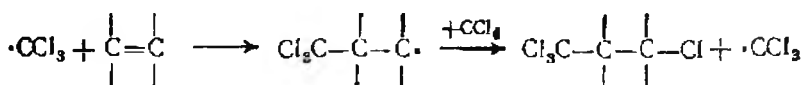
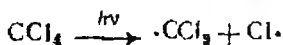
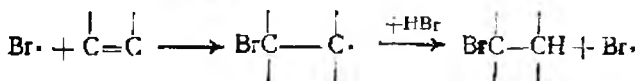
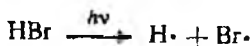
8.4- jadval

Reaksiya bosqichari	-ΔH (kJ/mol) X-A molekulasi uchun									
	CH ₃ -H	NH ₃	NO-H	Cl-H	Br-H	HS-H	CCl ₃ -Cl	CCl ₃ -N	Cl-Cl	J-J
a bo'yicha	92	71	134	109	21	67	59	59	80	-29
b bo'yicha	-17	-17	-92	-21	46	34	34	34	80	55

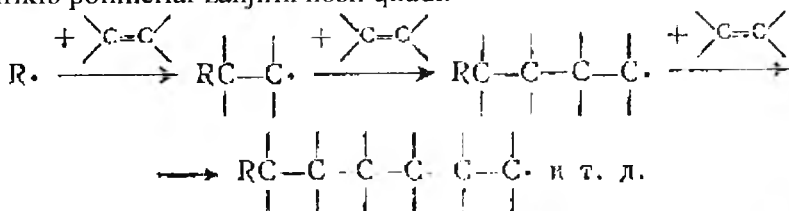
Xlor (yoki brom) olefinlarga radikal hosil qilish bilan boruvchi zanjir reaksiyalarga jkda oson kirishadi. Aromatik uglevodorodlar bilan xlor quyidagi birikish bosqichlariga ega.



Atomlari orasida simetrik tuzilishiga ega bulmagan HBr, H₂S, RSH, CCl₄ reagentlar zanjirmi hosil bo'lish bosqichida ikkita radikallarga parchalanadi. ya'ni H· va Br·, H va CH, RS· va H·, CCl₃ va Cl ga. Shu sababli bu moddalarni uglevodorodlar bilan birikishi quyidagicha boradi:



Radikallar ishtirokida birikish reaksiyalari etilen, propilen, vinilxlorid, stirol, akrilonitril, 1,3-butadiyen bilan birikmalarni polimerlash muhim ahamiyatga ega. Bu holda oraliq radikallar tuyinmagan uglevodorod moddasini yangi molekulari bilan birikib polimerlar zanjirni hosil qiladi:



Agar bunda ikkita radikal rekombinasiyaga uchrasa zanjir uzilishi ro'y beradi. Bu jarayon sekundning ma'lum kichik qiymatlarida sodir bo'lib zanjir uzunligi 10^3 – 10^5 bo'g'imga teng bo'ladi.

Bir necha bosqich bilan boradigan reaksiyalarni reaksiya tezligini hisoblashda har qaysi bosqichga xos differensial tenglama tuzishga to'g'ri keladi. Bunday murakab reaksiyalarda differensial tenglamalar tuplamini soddalashtirish uchun Bodenshteynning stasionar (vaqt bo'yicha uzgarmaydigan) konsentratsiya usuli qo'llaniladi. Bu usul reaksiyaga kirishish xususiyati kuchli va oraliq moddalar hosil qilish bilan birin-ketin

boradigan yoki birin-ketin parallel ravishda boruvchi murakkab reaksiyalar uchun qo'llanadi. Hamma katalitik va zanjir reaksiyalar mana shunday reaksiyaga oson kirishuvchi oraliq moddalar hosil qilish bilan sodir bo'ladi.

Bu xil murakkab reaksiyalarda jarayon boshlanganidan so'ng ko'p vaqt o'tmasdanoq oraliq moddalarning hosil bo'lish tezligi (v_{ora}) va yo'qotish tezligi (v_{yuk}) tenglashadi, ya'ni reaksiya davomida oraliq moddalarning konsentratsiyasi o'zgarmay qoladi. Bu konsentratsiya stasionar konsentratsiya deyiladi. Oraliq modda (A^1) – konsentratsiyasining vaqt bo'yicha o'zgarishi

$$\frac{dA^1}{dt} = v_{ora} - v_{yuk} \quad (8.11)$$

bo'ladi. Stasionar xolat vujudga kelganida:

$$\frac{dA^1}{dt} = v_{ora} - v_{yuk} = 0 \quad (8.12)$$

Demak, $v_{ora} = v_{yuk}$.

v_{ora} , v_{yuk} lar dastlabki moddalar va oraliq modda konsentratsiyasini (o'lchash kiyn yoki butunlay mumkin emas) dastlabki moddalar konsentratsiyasi bilan ifodalashga yordam beradi.

8.5. Tarmoqlanmagan zanjir reaksiyalar kinetikasi

Radikal zanjir reaksiyalarga kirishganda har bir bug'imda yo'qolgan har bir aktiv markaz o'rniga boshqa bitta yangi aktiv markazning hosil bo'lishi bilan boradigan zanjir reaksiyalar tarmoqlanmagan zanjir reaksiyalar deb ataladi. Bu xil reaksiyalarda yangi erkin radikallar zanjirni sodir bo'lish bosqichida hosil bo'ladi. Zanjirni davom etish bosqichida hosil bo'luvchi oraliq radikallar va molekulyar mahsulotlar yangi radikallarni yaratmaydi. Oksidlanish jarayonida boshqa yuqorida ko'rib o'tilgan barcha reaksiyalar tarmoqlanmagan zanjir reaksiyalar turiga kiradi.

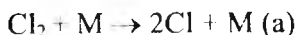
Zanjir reaksiyalar tezligi avvalgi paragraflarda kursatilgan molekulyar reaksiyalar kinetik tenglamalarga buysunadi. Misol tariqasida fosgenni hosil bo'lish reaksiyasini ko'rib chiqaylik:

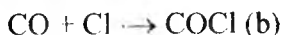


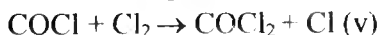
O'tkazilgan tajribalar asosida bu reaksiya tezligi quyidagi tenglamaga bo'ysinishi aniqlangan:

$$\frac{d[\text{COCl}_2]}{dt} = k[\text{CO}][\text{Cl}_2]^{3/2}$$

Olingan bu natijani ushbu reaksiya quyidagi bosqichlarda boradi deb faraz qilib tushuntirish mumkin:

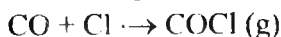
$$k_1$$


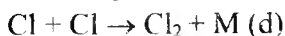
$$k_2$$


$$k_3$$


va h.k. M-rekombinasiya vaqtda chiqqan energiyani yutib olib rekombinasiya natijasida hosil bo'lgan molekulaning barqarorligini oshiruvchi zarracha.

Zanjirning uzilishi quyidagicha sodir bo'ladi:

$$k_3$$


$$k_3$$


(v) reaksiyaga muvofiq reaksiya tezligi:

$$\frac{d[\text{COCl}_2]}{dt} = k_3 [\text{COCl}] [\text{Cl}_2] \quad (8.13)$$

ikkinchi tomondan:

$$\frac{d[\text{Cl}]}{dt} = k_1 [\text{Cl}_2][\text{M}] + k_3 [\text{COCl}] [\text{Cl}_2] + k_4 [\text{COCl}] - k_2 [\text{CO}] [\text{Cl}] - k_5 [\text{Cl}]^2 \quad (8.14)$$

$$\frac{d[\text{COCl}]}{dt} = k_2 [\text{CO}][\text{Cl}] - k_3 [\text{COCl}] [\text{Cl}_2] - k_4 [\text{COCl}] \quad (8.15)$$

Reaksiya boshlanganidan bir oz vaqt utgach jarayon stasionar xolatga keladi va Bodenshteyn prinsipiga muvofiq:

$$\frac{d[Cl]}{dt}=0; \quad \frac{d[Cl]}{dt}=0;$$

Agar (8.14) va (8.13) tenglamalar aktiv markazlarga xos bo'lgan (8.13) va (8.14) differensial tenglamalar algebraik tenglama bilan almashtiriladi:

$$k_1[Cl_2][M]=k_5[Cl]^2[M]$$

Bundan,

$$[Cl]=\sqrt{\frac{k_1}{k_5}} [Cl_2]$$

va (8.13) tenglamadan:

$$[COCl]=\frac{k_2[Cl][CO]}{k_3[Cl]+k_4}$$

Bu tengmaga $[Cl]$ qiymati qo'yilsa aktiv markaz (oralik modda) $[COCl]$ ning konsentratsiyasini dastlabki moddalar konsentratsiyasi orqali ifodalash mumkin bo'ladi:

$$[COCl]=\frac{k_2[CO]\sqrt{\frac{k_1}{k_5}}[Cl_2]}{k_3[Cl_2]+k_4}$$

(4.16) tenglamaga (4.13) tenglama qo'yilsa:

$$\frac{d[COCl_2]}{dt}=\frac{k_2k_3[CO]\sqrt{\frac{k_1}{k_5}}[Cl_2]}{k_3[Cl_2]+k_4}$$

esa bo'lamiz, ya'ni reaksiya taribi SO ga nisbatan birinchi Cl_2 ga nisbatan 3/2 ga teng bo'lgan yuqoridagi tajribada olingan tenglama kelib chiqadi.

Tarmoqlanmagan zanjir reaksiyalarida kuzatilgan aktivlanish energiyasi (Yek_{uz}) zanjirni hosil bo'lish, uni davom etish Yej va zanjirni uzilishi (Yeu) energiyalaridan tashkil topadi:

$$Yek_{uzat} = YE_0 + Y_{ej} + Y_{et} \quad (8.17)$$

Zanjirni uzilish Yet doim nolga yaqin qiymatga ega, foto va radiasion kimyoviy reaksiyalarda $Y_{E_0} = 0$ va unda

$$Yek_{uz} = Y_{ej} \quad (8.18)$$

Odatda $Yek_{uzat} = 13-34$ kj/molga teng bo'ladi. Yek_{uzat} ning kichik qiymati foto va radiasion kimyoviy reaksiyalarni past temperaturalarda olib borish mumkinligini kursatadi. Reaksiyada inisiator ishtirok etsa yoki zanjirni hosil bo'lish termik ravishda sodir bo'lsa

$$Yek_{uzat} = YE_0 + Y_{ej} \quad (8.19)$$

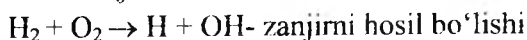
teng bo'ladi va $Yek_{uz} = 105-107$ kj/mol ni tashkil etadi.

8.6. Tarmoqlangan zanjir reaksiyalar kinetikasi

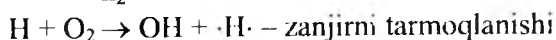
Tarmoqlangan zanjir reaksiyalariga oksidlanish jarayonlari tegishli bo'lib ular tarkimoklanmagan turdagilarga nisbatan quyidagi qo'shimcha xususiyatlarga ega: 1) zanjiri davom etishda ishtirok etuvchi radikallar ko'p miqdorda qo'shimcha radikallar hosil qiladi, 2) molekulyar holdagi mahsulotlar hosil qilish reaksiyalari yangi radikallarni yaratib beradi zanjir taroklanishini sodir bo'lishi. Ba'zi bir zanjir jarayonlarning yrim bug'imlarida reaksiya aktiv markazlarni ko'payishishi bilan boradi (bitta aktiv markaz o'rniga ikki va undan ortik aktiv markaz hosil bo'ladi), ya'ni zanjir jarayon tarmoqlanadi.

Tarmoqlangan zanjir reaksiyalariga misol tarikasida vodorodning yonishi (oksidlanishi) jarayonini keltirish mumkin. Bu reaksiya past bosimda (bir necha un mm simob ustunida) quyidagi mexanizm bilan borishi aniqlangan:

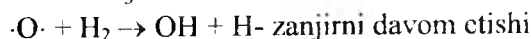
k_0



k_2



k_3



k_1



$H + O_2 \rightarrow OH + \cdot O \cdot$ – zanjirni tarmoqlanishi

$\cdot O \cdot + H_2 \rightarrow OH + H$

k_4

$H + H \rightarrow H_2$ – zanjirni devorda uzilishi

k_5

$H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$ – zanjirni hajmda uzilishi

Bu jarayonda hosil bo'luvchi HO_2 radikali kam faol radikal bo'lib, zanjirni davom ettira olmaydi. Shunga ko'ra, HO_2 radikal hosil bo'lishini zanjirni uzilishi deyish mumkin. Zanjirning bir bug'imida $H + O_2 \rightarrow OH + O$ reaksiyasi boradi, bu bo'g'imda bitta H aktiv markaz o'rniga ikkita aktiv markaz hosil bulayapti. Bu sharoit zanjirni tarmoqlanishiga olib keladi.

Gaz fazada boruvchi oksidlanish jarayonlarida uglevodorod aldegidlari hisobidan tarmoqlanish sodir bo'ladi. Suyuq fazada ro'y beradigan bunday reaksiyalar perkislotalar yoki gidroperoksidlarni parchalanishi hisobidan zanjir tarmoqanadi:

$RCHO + O_2 \rightarrow RCO + HOO\cdot$

$ROOH \rightarrow RO\cdot + HO\cdot$

$RCOOOH \rightarrow RCOO\cdot + HO\cdot$

Termik oksidlanish jarayonlarida zanjirni hosil bo'lishi bosqichi olingan dastlabki moddalarni kislorod bilan sekin-asta tasirlanishi natijasida sodir bo'ladi:

k_0

$RH + O_2 \rightarrow R + HOO\cdot$

Bu xii reaksiyalar deyarli uzok vaqt davom etgaligi sababli ularga inisiatorlar kushib jarayonni borish vaqtini kiskartirish mumkin. Inisiatorlar kushilmaganda radikallar sigilishi tufayli zanjirni davom etish reaksiyalari boradi, ya'ni

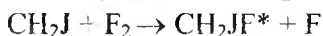
$R \xrightarrow{k_1} +O_2 \rightarrow ROO\cdot; ROO\cdot + RH \xrightarrow{k_2} ROOH + R\cdot$

reaksiyalari ro'y beradi va bir vaqtni uzida zanjirni tarmioklanishi boshlanadi. Bu holatda radikallar konsentratsiyasi quyidagicha aniqlanadi:

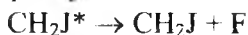
$$\frac{[R]}{[RCOO]} = \frac{k_1 [RH]}{k_2 [O_2]}$$

Agar zanjirning o'sishida biron bir bo'g'imi ekzotermik holatda borsa, reaksiya mahsulotining «galayonlanishi» natijasida parchalanish ikkita aktiv arkazning yoki bittadan radikal va molekula hosil qilishi bilan ham zanjir tarmoqlanishi mumkin.

Masalan,

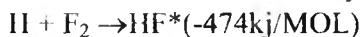


Bu zanjir reaksiyasining ikkinchi bosqichida 374 kJ/MOL issiqlik ajraladi va

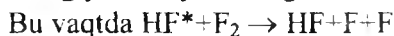


reaksiyasi boradi.

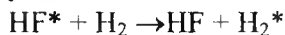
Yuqorida keltirilgan parsalanish reaksiyasi sodir bo'lmagan miqdorda esa «galayonlanish» energiyasi boshqa molekulaga berilib tarmoqlanish davom etadi. $H_2 + F$ reaksiyasida



energiyani F_2 yoki N_2 ga berish mumkin.



yoki



Aktiv markaz ishtirokida tomoklanish reaksiyasiga zanjirning tarmoqlanish, qarorli mahsulotlarning ozod radikallar hosil qilishiga zanjirning buzilishi deyiladi.

Agar V_0 zanjirning vujudga kelish reaksiyasi tezligi bo'lsa, vodorodni yonishi jarayonida hosil bo'luvchi erkin radikallar konsentratsiyasi quyidagiga teng bo'ladi:

$$\begin{aligned}\frac{d[H]}{dt} &= v_0 - k_2[H][O_2] + k_3[H_2][\cdot O] + k_4[\dot{O}H][H_2] - k_4[H] - k_5[H][O][M] \\ \frac{d[\dot{O}H]}{dt} &= k_2[H][O_2] + k_3[H_2][O] - k_4[\dot{O}H][H_2] \\ \frac{d[O]}{dt} &= k_2[H][O_2] - k_3[O][H_2]\end{aligned}\quad (8.20)$$

Agar erkin radikallar konsentratsiyasi yig'indisi n – deb olinsa va $[OH], [O] \ll [N]$ ekanligiga e'tibor berilsa $[N] \approx n$ ga teng bo'ladi. Shunga ko'ra yuqoridagi tenglamalardan

$$\frac{dn}{dt} = V_0 + \{ (2 k_2[O_2]) - k_4 - k_5[O_2][M] \} n$$

Bu yerda $2 k_2[O_2] - k_4 - k_5[O_2][M]$ ni ϕ bilan ishora etsak, unda

$$\frac{dn}{dt} = V_0 + \phi n \quad (8.21)$$

bo'ladi. Demak, ϕn ko'paytmasi tarmoqlanish tezligi bilan zanjirni uzilish tezligi orasidagi ayirmaga teng. Bunda ϕ avtotezlanish deb ataladi. Bu reaksiyalarning ikkalasi ham birinchi tartibli reaksiyalardir va ularni f_n (tarmoqlanish tezligi), q_n (uzilish tezligi) ko'rinishida yozish mumkin, unda

$$\frac{dn}{dt} = V_0 + (q_n - f_n) n \quad (8.22)$$

(8.22) tenglamani tarmoqlangan zanjir reaksiyalarning model tenglamasi deyish va ular asosida tarmoqlangan zanjir reaksiyalarda sodir bo'ladigan xodisalarni yaxshi izohlash mumkin.

Agar $q > f$ bo'lsa, unda $\varphi < 0$ bo'ladi, ya'ni reaksiya tarmoqlanmagan zanjir reaksiyalar kabi bir xil konsentratsiya yuqori bo'ladi.

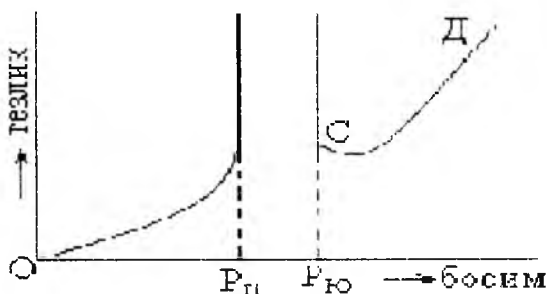
Agar $q < f$ bo'lsa unda $f - q = \varphi > 0$ bo'ladi, ya'ni (8.21) tenglamaga integrallansa

$$n = \frac{v_0}{\varphi} (e^{\varphi t} - 1) \quad (8.23)$$

yoki $\varphi t > 1$ bo'lganda

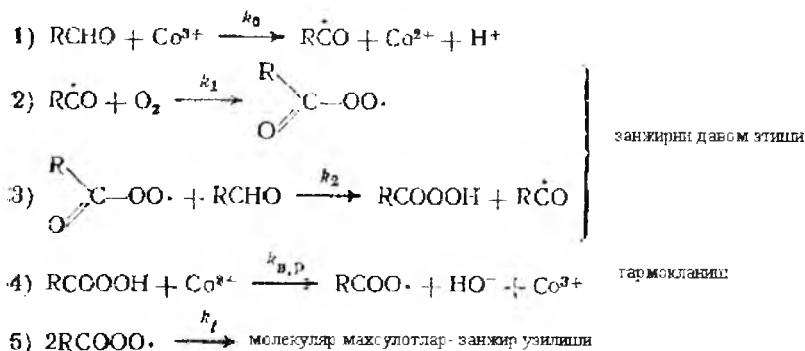
$$n \approx \frac{v_0}{\varphi} e^{\varphi t}$$

bo'ladi. Demak, reaksiyada erkin radikallar konsentratsiyasi tobora ortib boradi va reaksiya tezlashadi. Bunda uzluksiz tezlanish natijasida reaksiya alanganadi (yoki portlaydi). Alanganishning pastki va yuqori chegarasiga to'g'ri keladigan bosimdan past yoki yuqorisida reaksiya sekin boradi. Bu bosimlar orasida esa reaksiya shiddatli borib, alanganish, xatto portlash xodisalari yuz beradi. Masalan, 8.1.- rasmda kursatilgandek, bosim R_n qiymati kam bo'lganda reaksiya sekin boradi. Bosimning qiymati R_n ga yetganda reaksiya juda tez borib alanganish yuz beradi. Bosim qiymati R_{yu} dan esa reaksiya shiddatli borib alanganish sodir bo'ladi. Demak, bosim $R_n - R_{yu}$ orasida alanganish-portlash ro'y beradi. Shunday qilib, R_n alanganishning pastki, R_{yu} alanganishning yuqori chegarasidir.



8.4. Rasm. Alanganish chegarasi

Gidroperoksid kabi organik birikmalarni oksidlanish reaksiyalarida spirt, keton yoki aldegidlar hosil bo'ladi. Bu reaksiyalar katalizatorlar ishtirokida amalga oshiriladi. Masalan, katalizator yordamida boruvchi aldegidlarni oksidlanishini reaksiyasi kinetikasini ko'rib chiqaylik:



Bu jarayonda (4) – reaksiya metall ishtirokida sezilarli darajada tez boradi. Ma'lumki katalitik jarayonlarda katalizatorlarni aktivligini oshirish uchun uni regenerasiya (aktivligini tiklash) qilib turiladi. Yuqoridagi jarayonda (1)-reaksiya Co^{3+} ni uzluksiz Co^{2+} o'tishiga yordam berib turadi. Agar bu xolat to'xtasa jarayon ham bormaydi. Regenerasiya (1)-chi reaksiya bo'yicha quyidagicha boradi:

$$k_0[\text{RCHO}][\text{Co}^{3+}] = k_m[\text{RCOOOH}][\text{Co}^{2+}] \quad (8.25)$$

Amalda, $k_m \gg k_0$ bo'lganligi uchun katalizator uch valentli holda ko'proq bo'ladi va radikaddarni hosil bo'lish tezligi 1- chi va 4-chi reaksiyalar tezligi yig'indisiga tengdir:

$$V_0 = 2 k_0[\text{RCHO}][\text{Co}^{3+}] = 2 k_t [\text{RCOOO}^\bullet]^2 \quad (8.26)$$

Natijada,

$$V = k_2[\text{RCOOO}^\bullet][\text{RCHO}] = k_2 \sqrt{(k_0/k_t)[\text{Co}^{3+}]^{0.5} \cdot [\text{RCHO}]^{1.5}} \quad (8.27)$$

Yuqori temperaturalarda oksidlanish jarayonlaridagi zanjirni hosil bo'lish reaksiyasi tezligi quyidagicha ifodalanadi:

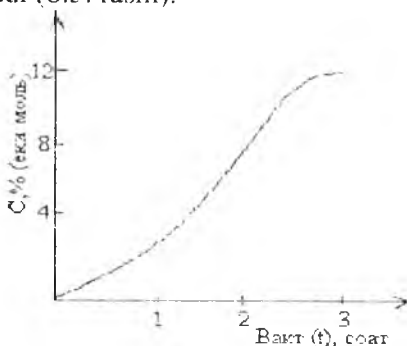
$$V_0 = k_0[\text{RH}][\text{O}_2] + k_m^I[\text{ROOH}] + k_m^{II}[\text{RCOOH}]^2 \quad (8.28)$$

(8.28) tenglamaning birinchi xadining qiymati reaksiyaning boshlanishda aytarli darajada yuqori bo'ladi va q jarayon tarmoqlanishi natijasida uning qiymati kamayib boradi. Natijada bu qiymatni hisobga olmasa ham bo'ladigan holat vujudga keladi.

Shunga ko'ra (8.28) tenglama asosida termik oksidlanish jarayonlarida zanjir uzulgandan keyingi umumiy tezligi teng bo'ladi:

$$V = \frac{k_2 \sqrt{k_m} [ROOH] + k_m [ROOH]^2}{\sqrt{k_t}} [RH] \quad (8.29)$$

Ushbu tenglama S-shaklda bu jarayonni avtotezlanishga uchrashni bildiradi (8.5. rasm).



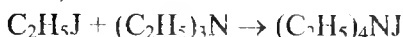
8.5-rasm. Oksidlanish jarayoni mahsulotlari konsentratsiyalarini (C) vaqt bo'yicha o'zgarishi.

8.7. Kimyoviy reaksiyalar tezligiga erituvchilar ta'siri

Jarayon, borayotgan muhitning reaksiyalar kinetikasiga ta'siri yuqorida ko'rib o'tilganidek muhim o'rin tutadi. Temperatura bosim, katalizator va boshqa ta'sirlardan tashqari erituvchi ishtirokida ham reaksiya tezligi o'zgaradi.

Erituvchilarning kimyoviy reaksiya tezligiga ta'sirini aniqlash maqsadida turli xil erituvchi va erituvchilar aralashmasida bir nechta reaksiyalar gaz muhitidan erituvchi muhitiga ko'chganda yoki bir erituvchidan boshqa erituvchiga o'tganda asosiy kinetik xossalari (tabiatini) o'zgartirmasligi aniqlandi, ya'ni gaz holatda va ayrim erituvchilarda Arrhenius tenglamasidagi ($k = k_0 \cdot e^{-E/RT}$) k_0 taxminan bir xil qiymatga ega bo'lgan.

Ko'pchilik reaksiyalar erituvchi ta'sirida o'z tezligini o'zgartiradi. Masalan,



reaksiyasining tezligi erituvchining tabiatiga qarab anchagina o'zgaradi. Bu reaksiyaning kinetikasini xarakterlovchi asosiy kattaliklar k_0 va E o'zgaradi, ya'ni reaksiya tezlashadi yoki sekinlashadi.

Gaz muhitidagi reaksiya tezligini erituvchilar ishtirokida borganda kamayishi aktivsizlanish (dezaktivasiya) xodisasi sababchi degan fikrlar mavjud. Bunga ko'ra aktiv molekulalar erituvchining molekulalari bilan to'qnashib o'z aktivligini yo'qotadi. To'qnashish nazariyasiga asoslangan bu fizikaviy nazariya bir tomonlama bo'lib, erituvchilarning turlicha ta'sir etish sabablarini tushuntirib bera olmaydi. O'tkazilgan ko'p tajribalar erituvchilarning ta'siri ularning tabiati bilan bog'liqligini ko'rsatdi. Odatda, uglevodorodlarda (ayniqsa alifatik uglevodorodlarda reaksiyalar o'tkazilganda ularning tezligi eng kam qiymatga ega bo'ladi. Galogenlarning hosilalarida reaksiya tezligi ozroq ortadi, keton va spirtlarda esa nihoyatda katta bo'ladi.

Erituvchilarni reaksiya tezligiga ta'sirlarini uning birorta fizikaviy xossasi bilan boglash turlicha ta'sir etish sabablarini to'la-to'kis izohlab bera olmadi.

Reaksiya tezligiga erituvchining ta'sirini o'rganishda shu erituvchining reaksiyaga kirishayotgan moddalar yoki reaksiya mahsulotlari bilan turli kompleks birikmalar (yoki solvatlar) hosil qilish shubhasiz katta ahamiyatga egadir. Erituvchi uglevodorodlarini erigan (reagentlar) bilan birikma hosil qilish ehtimoli juda kam. Polyar va vodorod bog'lanishli xususiyati bo'lgan erituvchilarning erigan moddalar bilan birikmalar hosil qilishi ancha oson. Erituvchi reaksiya reagentlarining birortasi bilan beqaror oraliq birikma hosil qilish va buning natijasida reaksiyaning faollanish energiyasini kamaytirish mumkin. Bu holat esa reaksiya borishini tezlashtiradi. Agar hosil bo'lgan oraliq birikma barqaror bo'lsa, reaksiyaning aktivlanish energiyasi ortib boradi va natijada reaksiya tezligi kamayishi mumkin.

Erituvchilarning ta'sirini o'rganishda erituvchi muhitida dastlabki moddalarning o'zaro ta'sirlanishini va oraliq aktiv

kompleksining tashqi muhit bilan ta'sirlanishini e'tiborga olish kerak. Utar holat nazariyasiga ko'ra reaksiyaga kirishuvchi molekulyar dastlab bir-biri bilan birlashib aktiv kompleks deb ataladigan oraliq birikma hosil qiladi, so'ngra bu oraliq birikma (aktiv kompleks) reaksiya mahsulotlariga aylanadi. Agar VC va A moddalar reaksiyaga kirishib AC va C moddalar hosil qilsa bu reaksiyaning borishini quyidagicha ifodalash mumkin .



Reaksiya natijasida V-C bog'lanish uzilib A-V bog'lanish hosil bo'ladi. Lekin bu jarayon birdaniga bormaydi. Vs molekula A atomiga yaqinlashgan sari V va C atomlar orasidagi masofa uzayib V-C bog'lanishi kuchi kamayadi. Xudi shu vaqtning o'zida V va V atomlar birbiriga yaqinlasha boradi, ya'ni A-V bog'lanish hosil bo'la boshlaydi. Ma'lum bir vaqtda V ning atomi ham VC ga, ham AV molekulariga karashli bo'ladi, ya'ni [A-V-C] kompleksi hosil bo'ladi.

Utar xolat nazariyasi tenglamasida:

$$k = \frac{RT}{r} e^{-\Delta G_0/RT} \quad (8.30)$$

ΔG_0 -oraliq aktiv kompleks bilan dastlabki moddalarning Gibbs energiyalarini (konsentratsiya 1 mol bo'lganda) farqi l-aktiv kompleksining reaksiya mahsulotiga aylangan qismi, h-mollar miqdori, Real sistemalar uchun:

$$G = G_0 + RT \ln a = G_0 + RT \ln C + RT \ln \gamma \quad (8.31)$$

bo'ladi va bu tenglamalardan

$$k = \frac{RT}{h} \cdot e^{(-\Delta G_0/RT)} \cdot (\gamma_1^1 \gamma_2^2 / \gamma^*) = k_0 \frac{\gamma_1 \gamma_2}{\gamma} \quad (8.32)$$

Kelib chiqadi. Bunda k_0 dastlabki va oraliq aktiv kompleksning $\gamma=1$ ga teng bo'lgan muhitdagi tezlik konstantasi. Demak, erituvchilarning ta'siri aktivlik koeffitsiyentlarini (γ) erituvchidagi qiymatiga bog'liq.

Shunday qilib erituvchilarning reaksiya tezligiga ta'sirini aniqlash dastlabki va aktiv kompleksning ma'lum erituvchidagi γ ni aniqlashdan iborat.

Erituvchilarda boradigan reaksiyalarning yana bir xususiyati-yacheyka effektining mavjudligidir. Bu effekt quyidagilardan iborat: dastlab, masalan ikki modda bir-biriga yaqin turgan erituvchi molekulalarining o'ramiga (kamogiga) go'yo yacheykasiga tushadi. Dastlabki moddalar bunday yacheykalarda bo'lganlarida birdaniga bir-biridan uzoqlasha olmaydilar va natijada vaqt birligida to'qnashishlari ham ko'p bo'ladi, reaksiya tezligi oshadi. Bu ikki zarrachaning yacheykadan chiqib ketish ehtimoli, ularni yacheykaga kirish ehtimoliga teng bo'lmaydi. Umuman yacheyka effektivligining mavjudligi turli o'zgarishlarning sodir bo'lishiga sabab bo'ladi.

8.8. Topokimyoviy reaksiyalar

Qattiq moddalar o'rtasida (ya'ni ishtirokida, yuza chegarasida) geterogen sistemalarda (ba'zan gaz va suyuqlik bilan birga) boradigan **topokimyoviy** reaksiyalar, ko'pgina sanoat tarmoqlaridagi jarayonlarning asosini tashkil qiladi (silikat, sopol, sement, chinni, shisha, oxak, olovbardosh materiallar olishda, metallurgiyada va h.k).

Topokimyoviy reaksiyalar gomogen sistemalarda (gaz yoki suyuqlik) boradigan reaksiyalardan o'zining borish sharoiti, mexanizmi bilan tubdan farq qiladi. Shunga ko'ra gomogen sistemalari uchun xos bo'lgan qonun va kinetik tenglamalar topokimyoviy reaksiyalarga to'g'ri kelmaydi. Chunki bu xil reaksiyalar yuqori temperaturada, ko'p bosqichli holda borishi, yangi fazali hosil bo'lishi va moddalarning bu fazalar bo'yicha reaksiya davomida turlicha taqsimlanish kabi xususiyatlari bilan farqlanadi. Bunday murakkablik topokimyoviy reaksiyalar uchun umumiy qonun va kinetik tenglamalar chiqarishga imkon bermaydi.

Topokimyoviy reaksiyalar fizik ko'rsatkichlariga qarab quyidagicha sinflanadi:

a) qattiq moddalar o'rtasida bevosita boradigan reaksiyalar-polimorf aylanishlar, sement, oksid va silikatlarni qattiq fazada reaksiyaga kirishishi;

b) gaz holatidagi moddalar ishtirokida boradigan reaksiyalar-karbonat, sulfat va oksidlarning gaz ajratib dissosialanish;

Qattiq, suyuq va gaz holida boruvchi reaksiyalarga RvO ning qaytarilishi misol bo'ladi. Bunda HbO (suyuqlanmaydi) + CO (gaz) $\rightarrow$ Pb (qattiq) + CO_2 (gaz) mavjud.

Bu reaksiyalarning hammasi birin-ketin boradigan bir qancha bosqichdan iborat. Bu bosqichlarning tezliklari yig'indisi jarayonning umumiy tezligini belgilaydi. Jarayonning tezligi eng sust darajada boruvchi bosqichning tezligiga teng bo'ladi. Topokimyoviy reaksiyalar quyidagi bosqichlar bilan boradi:

1) kimyoviy reaksiya; 2) reaksiyada ishtirok etuvchi moddalarning reaksiya zonasiga tashqaridan kelishi (tashqi diffuziya) va reaksiyaga kirishuvchi moddalarning, ikkita qattiq modda (kristall) o'rtasida hosil bo'lgan reaksiya mahsuloti orqali o'tishl (ichki diffuziya); 3) suyuqliklik yoki gaz ishtirokida boradigan reaksiyalarda bug'lanish va haydalish (sublimasiya) jarayonlarni borishi.

Agar jarayonning tezligi kimyoviy reaksiya tezligi bilan o'lhansa (teng bo'lsa) – jarayon kinetik sohada (oblastda), agar diffuziya tezligi bilan o'lhansa jarayon diffuziya sohasida (oblastda) borayapti deyiladi. Jarayonning kinetik tenglamasi belgilovchi (reaksiya yoki diffuziya tezligi) oblastning kinetik tenglamasi bilan ifodalanadi. Topokimyoviy reaksiyalarning o'ziga xos tomonlaridan biri, ularni yuqori temperaturada borishidir. Qattiq holdagi moddalar (masalan, oksid va tuz) aralashmasi qizdirilganda komponentlarning suyuqlanish temperaturasidan pastda ham reaksiya boshlanadi, bir oz yuqorida ham reaksiya boshlanadi va davom etadi. Yana biri, reaksiyaga kirishuvchi moddalarning bo'lakchalari o'lchami va shakli, aniqrog'i ularning tegib turgan yuza (satx) larining ulchami reaksiya tuzligiga juda katta ta'sir ko'rsatadi.

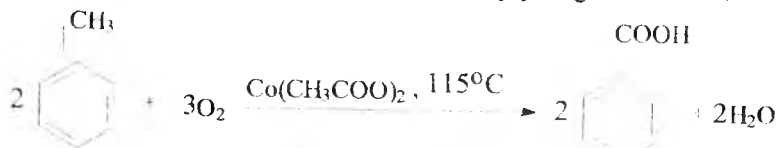
Yuqorida aytib o'tilganidek va qattiq moddalar aralashmasini fizik kimyoviy o'zgarish jarayoni bir qator oddiy kimyoviy

fizikaviy elementlar o'zgarishlaridan (bosqichlardan) tashkil topadi. Topoqimyoviy jarayon, masalan, modda bo'laklarining siljishi, uning tuzilishini o'zgarishi, agregat holatini o'zgarish, kimyoviy tarkibining o'zgarib turishi va boshqa bosqichlardan iborat. Bu bosqichlardan kimyoviy reaksiya, diffuziya, haydash (sublimasiya), bug'lanish, suyuqlanish, kristallanish jarayonlari katta ahamiyatga ega bo'lib, reaksiya tezligiga ta'sir qiladi. Bunday o'ta murakkab jarayonning kinetik tenglamalarini berish ancha qiyin. Shunga ko'ra, topokimyoviy reaksiyalarning kinetik tenglamasida, jarayon soddalashtirgan holda tasavvur etib beriladi. Hatto bunday holatlarda ham aniqlangan kinetik tenglamalar ancha murakkab va noaniq bo'ladi.

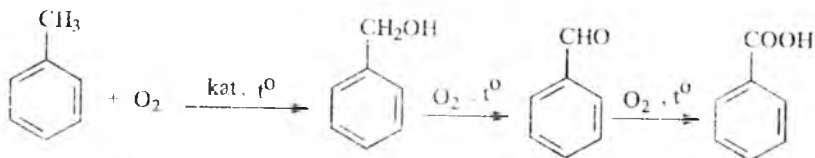
MAVZULAR BO'YICHA MASHQ VA MASALALAR

1. Chirchiq shahridagi "Kaprolaktam" zavodida ishlab chiqariladigan kapron xomashyosi bo'lgan kaprolaktam benzoy kislotadan olinadi. Benzoy kislota esa toluolni kobalt atsetat $[Co(CH_3COO)_2]$ katalizatori ishtirokida havo kislorodi bilan oksidlab olinadi. Toluolni oksidlash jarayonining reaksiyalarini yozing.

Yechish: Toluolni kobalt atsetat $[Co(CH_3COO)_2]$ katalizatori ishtirokida havo kislorodi bilan oksidlab quyidagicha olinadi:



Oraliq mahsulotlar sifatida benzil spirti va benzaldegid hosil bo'ladi:

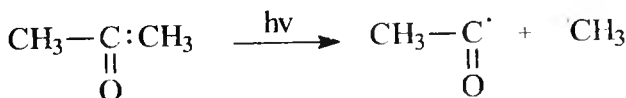


Reaksiya radikal mexanizm bilan borganligi sababli ko'p qo'shimcha mahsulotlar ham hosil bo'ladi. Bular difenil, dibenzil.

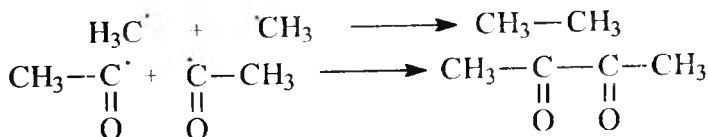
benzilbenzoat, fenilbenzoat, atsetofenon, fenol va boshqa murakkab tuzilishli moddalardir.

2. Atseton suyuq fazada fotolizga uchratilsa qanday birikmalar hosil bo'lishi mumkin?

Yechish: Atseton fotolizida molekuladagi uglerod-uglerod bog'i radikallar hosil qilib quyidagicha uziladi:



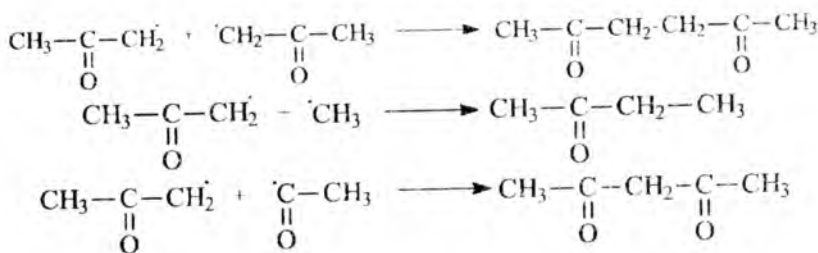
Bu radikallar o'zaro birikib quyidagi moddalarni hosil qiladi:



Metil radikali atsetondan vodorod tortib olishi ham mumkin:



Hosil bo'lgan yangi radikal esa quyidagicha reaksiyaga kirishishi mumkin:



MAVZULARNI MUSTAHKAMLASH VA NAZORAT QILISH BO'YICHA SAVOLLAR VA MUSTAQIL YECHISH UCHUN MASALALAR

1. Erkin radikallarga ta'rif bering.
2. Radikal mexanizimni tushuntiring.
3. Erkin radikallarni hosil qilish usullarini yoriting.
4. Fotoliz jarayomi qanday?
5. Radikal almashinish reaksiyalariga misollar keltiring.
6. Radikal polimerlanishni tushuntirib bering.
7. Radikal hosil qilib boradigan reaksiyalar turlarini aytib bering?
2. Aktiv markazlarni hosil bo'lishi va bog'lanish energiyalari.
3. Zanjir reaksiyalar bosqichlari.
4. Zanjirning davom etish reaksiyalari kinetikasi.
5. Kvant unumi nimani anglatadi?
6. Zanjirning uzunligi ma'nosi nimadan iborat.
7. Zanjirning uzilishi reaksiyalarining kinetikasi.
8. Zanjirning idish devorlarida uzilishi.
9. Ingibitorlarning o'rni nimadan iborat.
10. Termik ravishda boruvchi degidridlash va piroliz jarayonlari.
11. $C=C$ bog'lar asosida hosil buluvchi zanjir reaksiyalar bug'ini.
12. Stasionar konsentratsiya nimani bildiradi.
13. Tarmoqlanmagan zanjir reaksiyalar kinetikasi.
14. Tarmoqlanmagan zanjir reaksiyalardagi faollanish energiyasi (kuzatilgan).
15. Tarmoqlangan zanjir reaksiyalarni borish mexanizmi
16. Avtotezlanish nima?
17. Katalizator ishtirokida boruvchi aldegidlarni oksidlanish reaksiyalari.
18. Erituvchilarni reaksiyalar tezligiga ta'siri qanday?
19. O'tar xolat nazariyasi nimaga bag'ishlangan?
20. Topokimyoviy reaksiyalarni aytib bering.

21. $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$ dan $\text{HOCH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ ni qanday yul bilan olish mumkin?

22. Etilbenzol, propilen va havodan stirolni va propilenoksidni hosil qilish mumkin?

23. Kumo di –uchlamchi – butilperoksidi ishtirokida qizdirilganda 2,3 –dimetil – 2,3–difenilbutanhosil bo‘man. Bu moddaning hosil bo‘lish mexanizmi qanday?

24. Jarayonning kechish mexanizmiga ko‘ra polimerlanish reaksiyalari qanday turlari mavjud ularga misollar yozing.

25. Reaksiya vaqtida turli usullar bilan hosil qilingan radikallar qanday reaksiyalarga kirishishi mumkin?

IX BOB. GETEROLITIK REAKSIYALAR, ULARNING MEXANIZMI, TADQIQ QILISH USULLARI

9.1. Aromatik birikmalarda elektrofil o'rin almashtirish reaksiyasi. Orientatsiya qoidalari

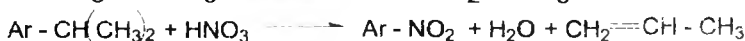
Aromatik uglevodorodlarning elektrofil reagentlar bilan reaksiyasining natijasi almashinishdir. Elektrofil reagent, odatda protonning o'rnini oladi, ammo ba'zi holatlarda Br-, CH₃-, -SO₃H kabi reagentlar ham elektrofil reagent tomonidan siqib chiqariladi. Aromatik yadrodagi vodorodning elektrofil almashinish reaksiyalariga quyidagi misollarni keltirish mumkin:

9.1-jadval

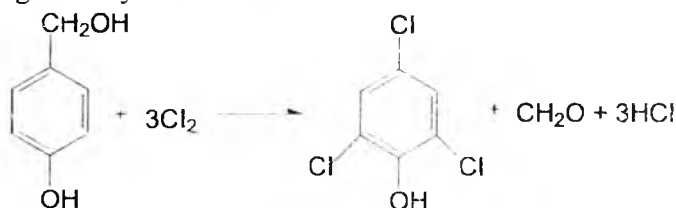
1.	$\text{Ar} - \text{H} + \text{Hal} \xrightarrow{\text{Kat}} \text{Ar} - \text{Hal} + \text{HHal}$ Bu yerda Hal ₂ = Cl ₂ , Br ₂ va J ₂	Galogenlash
2.	$\text{Ar} - \text{H} + \text{HONO}_2 \longrightarrow \text{Ar} - \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Nitrolash
3.	$\text{Ar} - \text{H} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{Ar} - \text{SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$	Sulfolash
4.	$\text{Ar} - \text{H} + \text{R-Hal} \xrightarrow{\text{AlCl}_3} \text{Ar} - \text{R} + \text{HHal}$	Fridel – Krafst reaksiyasi bo'yicha alkillash
5.	$\text{Ar} - \text{H} + \text{RCOHal} \xrightarrow{\text{AlCl}_3} \text{Ar} - \text{CO-R} + \text{HHal}$	Fridel – Krafst reaksiyasi bo'yicha atsillash
6.	$\text{Ar} - \text{H} + \text{CH}_2\text{O} + \text{HCl} \xrightarrow{\text{MeX}_3} \text{Ar} - \text{CH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$	Xlormetillash
7.	$\text{Ar} - \text{H} + \text{R}_2\text{N} - \text{CH} + \text{HCl} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{POCl}_3} \text{Ar} - \text{CHO}$	Vilsmeier reaksiyasi
8.	$\text{Ar} - \text{H} + \text{CH}_2\text{OI} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{Ar} - \text{CH}_2\text{OH}$	Oksimetillash
9.	$\text{Ar} - \text{H} + \text{CHCl}_3 \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{NaOH}} \text{Ar} - \text{CHO}$	Reimer-Timan reaksiyasi
10.	$\text{Ar} - \text{H} + \text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \longrightarrow \text{Ar} - \text{Hg} \text{OCOCH}_3 + \text{CH}_3\text{COOH}$	Merkurlash

11.	$\text{Ar} - \text{H} + \text{HCN} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{ZnCl}_2 + \text{HCl}} \text{Ar} - \text{CHO}$	Gatterman reaksiyasi
12.	$\text{Ar} - \text{H} + \text{A} - \text{N}^+ \equiv \text{N} \longrightarrow \text{A} - \text{N}^+ \equiv \text{N} - \text{Ar} + \text{H}^+$	Azoqo'shilish

Vodoroddan farq qiluvchi o'rinbosarlarning elektrofil almashinishiga quyidagi misollarni keltirish mumkin:



Bu reaksiyalar, ko'pincha, aromatik yadroda almashinayotgan guruhdan tashqari yana bir yoki bir nechta elektronodonor guruhlar mavjud bo'lganda sodir bo'ladi. Misol tariqasida quyidagi reaksiyani keltirish mumkin:

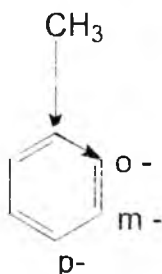


Benzol halqasidagi o'rinbosarlar reaksiya tezligiga va yo'nalishiga katta ta'sir ko'rsatadi. Tezlik aromatik birikma yadrosidagi elektron zichlik ortishi bilan ortadi. O'rinbosar esa bu zichlikni o'z ta'siri bilan orttirishi yoki kamaytirishi mumkin. Benzol halqasidagi barcha uglerodlar atrofidagi elektron zichlik o'zaro barobar, uning hamma holatlari bir xil. Shuning uchun benzol reaksiyaga kirishganda faqat bitta almashinish mahsulot hosil bo'ladi. Agar benzol halqasida bitta o'rinbosar bo'lsa, u reaktstyaga kirishganda uchta mahsulot – o-, m- va p- holatdagi almashinish mahsulotlari hosil bo'ladi. Statistik jihatdan ularning foiz miqdorlari mos ravishda 40%, 40% va 20% bo'lishi kerak. Ammo amalda ular bunday miqdorda hosil bo'lmaydi. Yadrodagi elektron zichlikka ko'rsatadigan ta'siri bo'yicha 5 guruhga bo'linadi.

O‘rinbosarlarning yo‘naltiruvchi ta’siri

I guruh o‘rinbosarlari:

Bu guruhga musbat induksion ta’sir (+J) ko‘rsatuvchi guruhlar kiradi. Bular alkil (R) guruhlardir. Benzol halqasida alkil guruh bo‘lgan vaqtda yadrodagi holatlarning reaksiya qobiliyati quyidagi tartibda kamayib boradi: o- > m- > p-. Bunga sabab alkil guruh, masalan, metil (CH_3) benzol yadrosi tomon elektronlarni siljitib, yadrodagi elektron zichlikni oshiradi. Bu ta’sir masofa uzoqlashgan sari kamayib boradi, natijada elektron zichlik ham yuqoridagi tartibda kamayib boradi. Elektrofilya reagentning hujum qilish ehtimolligi ham shu qatorda kamayib boradi:



Toluol molekulasidagi metil guruhning qutblantiruvchi ta’siri Animo, amalda, toluol yadrosidagi almashinishda, asosan, o- va p-izomer mahsulotlar hosil bo‘ladi. Bunda p-izomerning miqdori ko‘pincha ko‘proq bo‘ladi. Bunga sabab alkil guruhlarining musbat induksion ta’siridan tashqari, musbat σ -, π -mezomer ta’sirining (giperkonyugatsiyaning) mavjudligidir.

Toluol yadrosidagi o-holatda almashinish ko‘p bo‘ladigan hollar ham mavjud (masalan, sirka kislotasi eritmasida xlorlash, $\text{HOBr} + \text{HClO}_4$ ta’sirida bromlash). Bunday hollarda ko‘proq fazoviy ta’sir rol o‘ynaydi – kirib kelayotgan reagentning hajmi qanchalik kichik bo‘lsa, o- holatdagi almashinish shuncha ko‘p bo‘ladi. Tabiiyki, benzol halqasida etil-, izopropil-, uchlamchi butil- guruhlar bo‘lgan vaqtda ham, fazoviy ta’sir tufayli toluoldan uchlamchi butilbenzolga tomon o- holatda almashinish mahsulotining miqdori kamayib boradi. Bunga sabab alkil guruhning hajmi ortib borgan sari o-holat fazoviy jihatdan

to'siladi. Reagentning hajmi ortib borgan sari ham toluol yadrosidagi almashinishda o-izomerning miqdori kamayib boradi.

II guruh o'rinbosarlari: Bu guruhga manfiy induktsion ta'sir (-J) beruvchi o'rinbosarlar kiradi. Ular quyidagi o'rinbosarlardir:

- CH_2Hal , $-\text{CHHal}_2$, $-\text{CHal}_3$, $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{OR}$, $-\text{CH}_2\text{NH}_2$.
- CH_2NHR , $-\text{CH}_2\text{NR}_2$, $-\text{CH}_2\text{NR}_3^+$, $-\text{NR}_3^+$

Bu guruhlar benzol halqasida bo'lganda yadrodagi umumiy elektron zichlikni kamaytiradi. Bu ta'sir, ayniqsa, o-holatda sezilarli darajada bo'ladi.

Yadrodagi vodorodlarning elektrofil reagentlar ta'sirida almashinishdagi reaksiyon qobiliyati quyidagi qatorda ortib boradi: $\text{o-} < \text{m-} < \text{p-}$. Ya'ni bunday guruhlar ta'siri ostida yadrodagi almashinish ko'proq p-holatda sodir bo'ladi.

II guruh o'rinbosarlarining I guruh o'rinbosarlaridan farq etuvchi xususiyatlardan biri shuki, ular mavjud bo'lgan yadroda m-holatida ham ancha miqdorda almashinish sodir bo'ladi.

III guruh o'rinbosarlari:

Bu guruhga manfiy induktsion (-J) va manfiy mezomer (-M) ta'sir ko'rsatuvchi o'rinbosarlar kiradi. Ular quyidagilar: $-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$, $-\text{CHO}$, $-\text{CRO}$, $-\text{CN}$, $-\text{SO}_2\text{R}$, $-\text{SO}_2\text{OR}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{CH}=\text{CH}$, $-\text{CR}=\text{NR}$.

Bu guruh o'rinbosarlar yadrodagi elektron zichlikni keskin kamaytiradi, shuning uchun uning reaksiyon qobiliyati ham pasayadi. Yadroning o- va p-holatlarida o'rinbosarning manfiy mezomer ta'siri tufayli elektron zichlik m-holatga nisbatan ko'proq kamayadi. m-Holatda o'rinbosarning faqat manfiy induktsion ta'siri kuzatiladi. Shuning uchun bu guruh o'rinbosarlari benzol halqasida bo'lganda elektrofil almashinish m-holatda sodir bo'ladi.

Shuni ta'kidlash kerakki, benzol halqasida bitta, ayniqsa, ikkita bu guruhdagi o'rinbosar mavjud bo'lsa, yadrodagi elektron zichligi shunday kamayib ketadiki, natijada unga nisbatan o- va p-holatlarda nukleofil almashinish reaksiyasiga imkoniyat tug'iladi.

Haqiqatan ham, m-dinitrobenzol, 2,4-dinitrobenzol molekulalarining yadrosida vodorod yoki xlorning nukleofil almashinishi sodir bo'ladi.

IV guruh o'rinbosarlari:

Bu guruhga manfiy induksion (-J) va musbat mezomer ta'sir ko'rsatuvchi o'rinbosarlar kiradi, bunda guruhiarning manfiy induksion ta'siri (-J) uning musbat mezomer ta'siridan (+M) kuchliroq bo'ladi, ya'ni $-J > +M$. Ular ham benzol halqasidagi umumiy elektron zichlikni kamaytiradi. O'rinbosarlarning musbat mezomer ta'siri tufayli o- va p- holatlarga bo'lgan ta'siri kamayadi va shuning uchun elektrofil almashinish o- va p- holatlarda sodir bo'ladi. Bunday guruhlar galogenlar kiradi: -F, -Cl, -Br, -J.

Shuni ta'kidlash lozimki, bu guruhlar ta'siri ostida almashinish o- va p- holatlarda sodir bo'lsa ham galogenbenzollar benzolning o'ziga nisbatan ham elektrofil almashinish reaksiyalariga qiyin kirishadi.

Demak, galogen atomlari elektrofil almashinishni qiyinlashtirsa ham, almashinish o- va p- holatlarda sodir bo'ladi.

V guruh o'rinbosarlari:

Bu guruhga ham IV guruh o'rinbosarlari xossasiga ega bo'lgan o'rinbosarlar kiradi, ya'ni ular ham manfiy induksion (-J) va musbat mezomer (+M) ta'sir ko'rsatuvchi o'rinbosarlardir. Bu ikki guruh o'rinbosarlari ta'sirlari farqi shundaki, V guruh o'rinbosarlarida musbat mezomer ta'sir (+M) ularning manfiy induksion (-J) ta'siridan kuchli bo'ladi, ya'ni $(+M) > (-J)$.

Ularga quyidagi guruhlar kiradi:

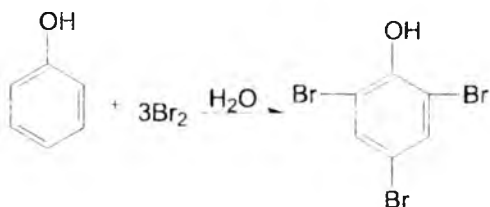


Ular o'zlarining musbat mezomer ta'sirlari bilan o- va p- holatlardagi elektron zichlikni keskin oshirib yuboradi va almashinish o- va p- holatlarda sodir bo'ladi.

O'rinbosarlarni 5 ta guruhga bo'lib o'rganish ularning yo'naltiruvchi ta'sirini mukammalroq tushunishga yordam beradi. Umumiy kurslarda beriladigan o'rinbosarlarni 2 ta guruhga bo'lishda ularning yo'naltiruvchi ta'sirini bunday batafsil tushuntirilmagan. Masalan, hozirgi bayon qilingan V guruh o'rinbosarlarining ta'siri galogenlar (IV guruh o'rinbosarlari) va alkil guruhlarining (I guruh o'rinbosarlari) ta'siri bilan birdek

tushuntirilgan. Shu sababdan o'quvchi ularning yo'naltiruvchi ta'sirlarining nozik tomonlariga yetarli e'tibor bermaydi.

Misol tariqasida toluol(metil guruhi), xlorbenzol (xlor guruhi) va fenollarning (gidroksil guruhi) bromli suv bilan o'zaro ta'sirida keskin farq seziladi. Toluol va xlorbenzol, ularda o- va p- holatga yo'naltiruvchi guruhlar bo'lsa ham. bromli suv bilan reaksiyaga kirishmaydi. Fenol esa juda oson va juda tez reaksiyaga kirishib, birato'la 3 ta vodorodini ham bromga almashtiradi va 2,4,6-tribromfenol hosil qiladi. Benzol yadrosi reaksion qobiliyatining -OH guruhi ta'sirida bunday keskin oshishi bu guuhning musbat mezomer ta'siri qanchalik kuchli ekanini bildiradi:



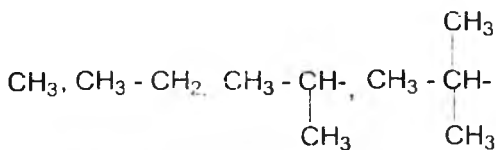
Uchta vodorodning bunday osonlik bilan almashinishi toluolda ham, xlorbenzolda ham kuzatilmaydi.

Gidroksil guruhining ta'siri shunchalik kuchliki, yuqoridagi reaksiya salitsil qislota bilan o'tkazilganda ham 2,4,6-tribromfenol hosil bo'ladi. karboksil guruh esa siqib chiqariladi.

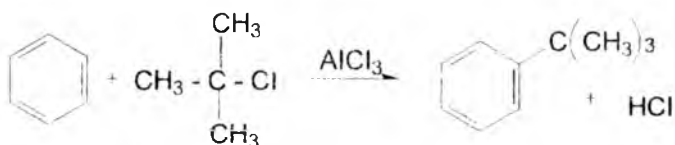
Yangi kirib kelayotgan o'rinbosarlarning ma'lum joylarga yo'naltirilishi, shu joylardagi almashinish tezligi bilan belgilanadi. Shuning uchun benzol yadrosi asosiy holatining elektron zichligi yo'nalishni oldindan aytish uchun shartli ravishda asos bo'lishi mumkin. Buning uchun erkin faollanish energiyasidan (faollanish entalpiyasi va entropiyasi) foydalanish kerak bo'ladi.

Yuqorida biz alkil guruhning, ya'ni musbat induksion (-I) ta'sir beruvchi guruh ta'siridagi almashinishni ko'rdik.

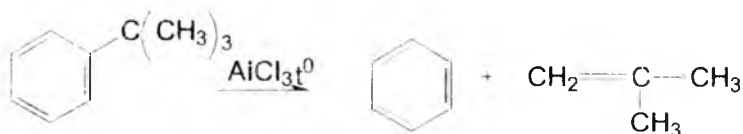
Alkil guruhning hajmi va fazoviy jihatdan o-holatni o'sishi quyidagi qatorda ortib boradi:



Shuning uchun toluoldan uchlamchi – butilbenzol tomon o'tilganda o-holatdagi almashinish keskin kamayadi. Uchlamchi butilbenzol bilan elektrofil almashinish reaksiyalarida o-holatdagi almashinish fazoviy ta'sir tufayli mutlaqo sodir bo'lmaydi. Uchlamchi – butil guruhning ikkita orto-holatni fazoviy jihatdan to'sishi amalda qo'llaniladi. Uchlamchi – butil guruhni benzol halqasiga kiritish qiyin emas. Odatda bu reaksiya benzolga kislotali katalizatorlar ishtirokida uchlamchi – butilxloridi, uchlamchi – butil spirti va izobutilenlarni ta'sir ettirib, songina olinadi.

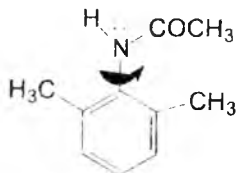


Bu guruhni izobutilen shaklida yana osonlik bilan chiqarib yuborish ham mumkin. Bunda ham kislotali katalizatorlar ishlatiladi:

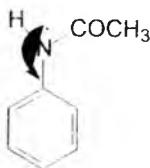


Shuning uchun reaksiyalarda bu guruh yordamida birdaniga benzol halqasidagi uchta holatni boshqa guruhning kirishidan himoya qilish mumkin.

Aromatik yadrodagi almashinish reaksiyasini o'rinbosarning mezomer ta'siriga fazoviy qarshilik ham qiyinlashtirishi mumkin. Masalan, 2,6-dimetilatsetanilid o'ziga nisbatan elektrofil almashinish reaksiyalariga qiyin kirishadi. Bunga sabab fazoviy qarshilik tufayli atsetoamin ($-\text{NH}-\text{COCH}_3$) guruhi benzol yadrosi bilan bir tekislikda joylasha olmaydi:



Natijada oʻrinbosarlarning yadroga koʻrsatadigan musbat mezomer (+M) taʼsiri kamayadi va shuning uchun yadrodagi elektrofil almashinish qiyinlashadi. Atsetanilidning oʻzida bunday qiyinchilik yoʻq, oʻrinbosarning +M taʼsiriga hech narsa fazoviy qarshilik koʻrsatmaydi:



Demak, benzol halqasidagi elektrofil almashinish reaksiyasida substratning asosiligi, reagentning elektrofilligi va hajmi, oʻrinbosarning qutblantiruvchi va fazoviy taʼsirlari hisobga olinishi kerak.

9.2. Aromatik birikmalarni nitrolash reaksiyalari va ularning mexanizmi

Benzol va uning gomologlari tarkibiga nitroguruh kiritish reaksiyasiga nitrolash deb ataladi.

Nitrolashning borishi aromatik birikmalarning reaksiyaga kirishish qobiliyatiga, nitrolovchi agentlarning tabiatiga, reaksiya sharoitiga bogʻliq boʻladi.

Reaksiyalarni olib borishda nitrolovchi agentlarning elektrofillik kuchini va konsentratsiyasini, reaksiya haroratini, davomiyligini, erituvchilarning tabiatini oʻzgartirish mumkin.

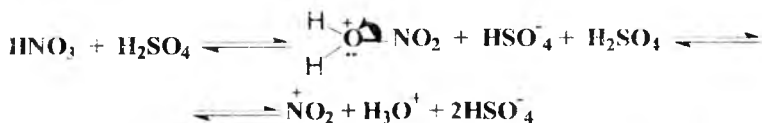
Benzol konsentrlangan nitrat kislota bilan juda sekin nitrolash reaksiyasiga kirishadi va nitrobenzolni beradi:



Agar reaksiya konsentrlangan nitrat va sulfat kislotalar aralashmasida olib borilsa, reaksiyaning tezligi keskin ortadi.

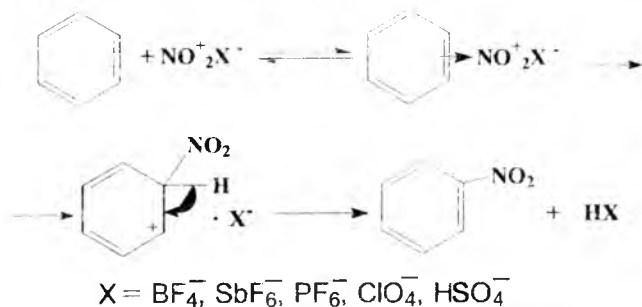
Umuman, benzol va uning gomologlarini nitrolash reaksiyasi kislotalarning 1:2 nisbatdagi aralashmasida 50–60°C atrofidagi olib boriladi. Reaksiya unumi 85–86% tashkil etadi.

Aromatik birikmalarni nitrolash elektrofil mexanizmda boradi. Elektrofil zarracha vazifasini nitroniy kationi bajaradi, u esa quyidagicha hosil bo'ladi:

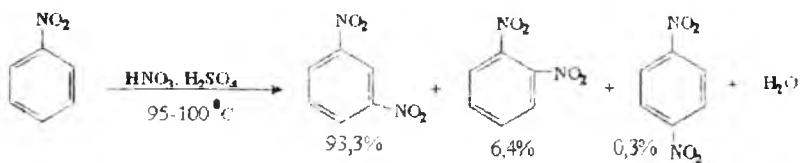


Nitrat kislota sulfat kislota NO^+ va N^+O_2 ionlarga dissotsiatsiyanadi. Nitrat kislotaning dissotsiatsiyanishidan oldin uning gidroksil guruhi protonlashadi. 1 mol nitrat kislota va 2 mol sulfat kislota orasida reaksiya borib, yuqoridagi muvozanat ro'y beradi.

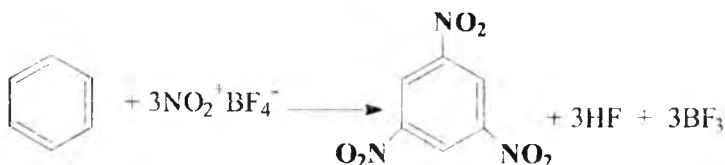
Aromatik birikmalarni nitrolash turli o'tish holatlari – π - va σ -komplekslar hosil qilish bilan boradi. Elektrofil zarracha vazifasini nitroniy kation yoki uning boshqa anionlar bilan hosil qilgan ion juftlari NO^+X^- bajaradi:



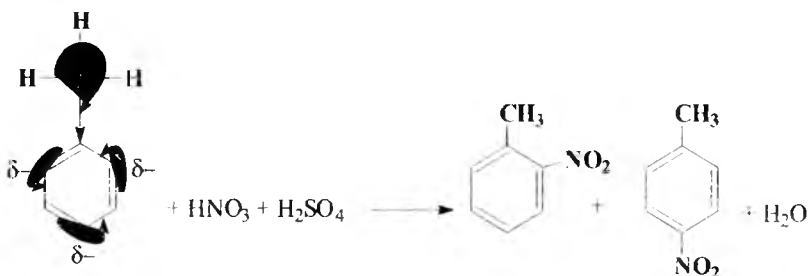
Benzol halqasiga ikkinchi nitroguruhni kiritish nisbatan qiyinlashadi, chunki NO_2 kuchli elektronoakseptor o'rinbosardir. Shuning uchun nitrolash konsentrlangan nitrat va sulfat kislotalar aralashmasi bilan 95–100°C da oradi va hosil bo'lgan m-dinitrobenzolda o- va p-izomerlarning aralashmasi mavjud bo'ladi:



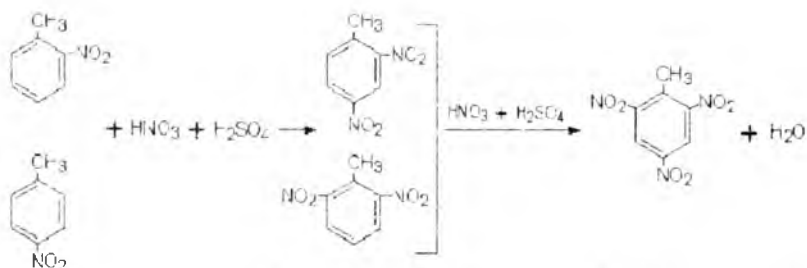
Agar benzol nitroniy tetraborat bilan nitrolansa ozgina miqdorda bo'lsa ham 1,3,5-trinitrobenzol hosil bo'ladi:



Benzolga nisbatan uning gomoglari nitrolash reaksiyasiga oson kirishadi, chunki alkil guruh halqaning faolligini oshiradi. Toluol nisbatan yuqori faollikka ega bo'lgan aromatik birikma, chunki metil guruh o'zining +I va +M ta'sirlari hisobiga halqaning orto- va para- holatlarining elektron buluti zichligini oshiradi:



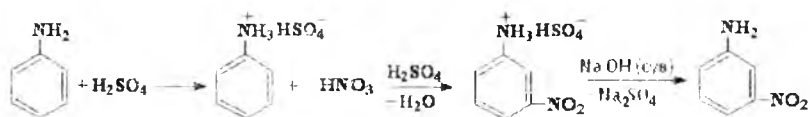
Toluolni nitrolash sanoat ahamiyatiga ega bo'lib, reaksiya natijasida 2,4,6-trinitrotoluol hosil bo'ladi. Dastlab o- va p-nitrotoluol keyin esa dinitrotoluol va nihoyat 2,4,6-trinitrotoluol hosil bo'ladi.



Toluol molekulasiga birinchi nitroguruhni kiritish oddiy nitrolovchi aralashma yordamida 20°C da ikkinchisini konsentrlangan nitrat va sulfat kislota bilan 60°C da va nihoyat uchinchisini kiritish 110°C da olib boriladi.

2,4,6-Trinitrotoluol kuchli portlash xususiyatiga ega, shuning uchun o'q-dorilar tayyorlashda ishlatiladi.

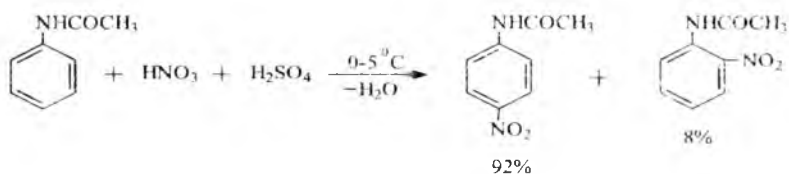
Aromatik aminlarni HNO_3 va H_2SO_4 aralashmasi yordamida to'g'ridan-to'g'ri nitrolash mumkin emas, chunki ular nitrat kislota ta'sirida oksidlanadi yoki sulfat kislota bilan tuz beradi. Agar tuz nitrat kislota va kons.sulfat kislota bilan nitrolansa m-nitroanilin hosil bo'ladi:



o- va p-nitroaminobirikmalarni sintez qilish uchun, dastlab aminoguruhni atsilash orqali himoya qilinadi va atsetoaminoguruhga aylantiriladi. Atsetammoguruh o'zining elektronodonorlik xossasini asosan yo'qotsa ham o-, p-yo'naltiruvchi ta'sirini saqlab qoladi. Shunday qilinsa, oksidlanish reaksiyalari bormaydi:



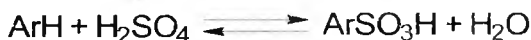
Agar nitrolash nitrat va sulfat kislota aralashmasi bilan past temperaturada ($0-5^\circ\text{C}$) olib borilsa asosan p-izomer (92% va qisman o-izomer (8%) hosil bo'ladi:



9.3. Aromatik birikmalarda sulfolash, alkillash, atsilash reaksiyalari va ularning mexanizmi

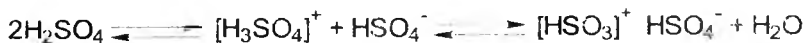
Aromatik birikmalar molekulasida tarkibiga sulfoguruh kiritish reaksiyasiga sulfolash deb ataladi.

Aromatik birikmalarni sulfolash sulfat kislota, oleum, sulfat angidrid, xlorosulfon kislota, $\text{SO}_2 + \text{HCl}$ va AlCl_3 , piridinsulfotrioksid, dioksansulfotrioksidlar bilan olib boriladi. Sulfolash elektrofil o'rin almashinish reaksiyasi bo'lib, uni umumiy holda quyidagicha yozish mumkin:

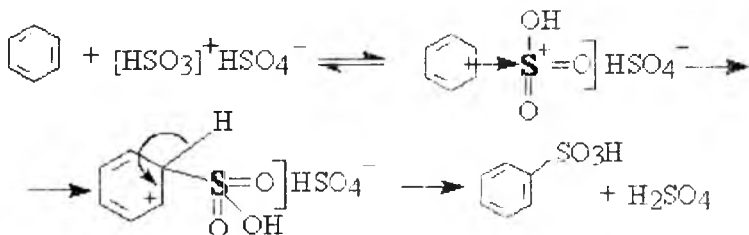


Benzolni sulfolash tutaydigan sulfat kislota (sulfat kislota sulfat angidridi erigan) bilan olib boriladi.

Protonlashgan sulfat angidrid sulfat kislota bilan hosil bo'ladi va kislota qoldig'i bilan ion juftini beradi:

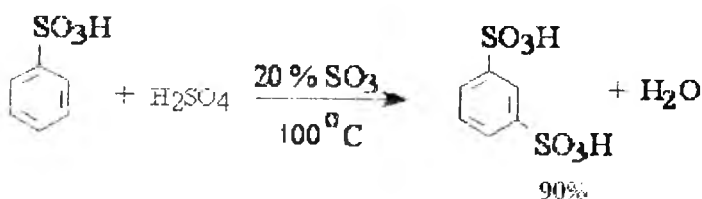


Ion jufti benzol halqasiga hujum qiladi va o'tish komplekslarini (π -yoki ZKK hamda σ -yoki zich ion jufti) hosil qiladi:

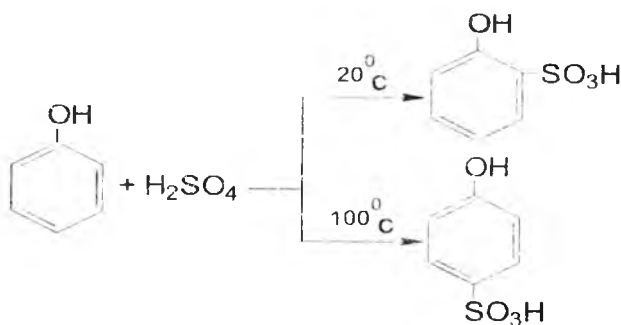


Sulfolash reaksiyasining boshqa elektrofil reaksiyalardan farqi shuki, bu reaksiya qaytardir

Benzol molekulasidagi sulfoguruh halqaning reaksiyaga kirishish qobiliyatini 10^4 marta pasaytirib yuboradi. Shu sababga ko'ra ikkinchi sulfoguruhni halqaga kiritish uchun temperatura 100°C bo'lganda 20%li, $60-80^{\circ}\text{C}$ bo'lganda esa 60% li oleum qo'llaniladi:

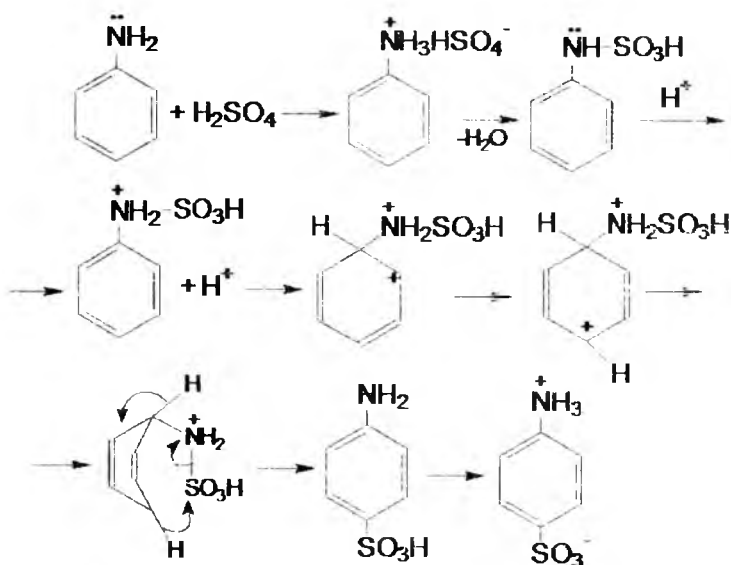


Fenol sulfolanganda, o- va p-fenolsulfokislotalarning aralashmasi hosil bo'ladi, uy haroratida o-izomer, 100°C da esa p-izomer hosil bo'ladi:



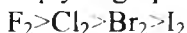
Fenolga mayin ta'sir etadigan sulfolash agentlaridan piridinsulfotrioksid yoki dioksansulfotrioksid ta'sir etilsa, faqat p-fenolsulfokislota hosil bo'ladi.

Anilin sulfat kislota bilan reaksiyaga kirishib tuz beradi. Ammo yangi tayyorlangan tuz $180-190^{\circ}\text{C}$ da bir necha soat davomida qizdirilsa, p-anilinsulfokislota (sulfanil kislota) aylanadi. Reaksiya quyidagicha boradi:

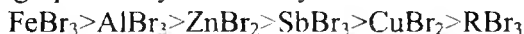


Sulfokislotalarning amidlari yoki ularning galogenli birikmalari dezinfeksiya qiluvchi moddalar va dorivor preparatlar sifatida ishlatiladi:

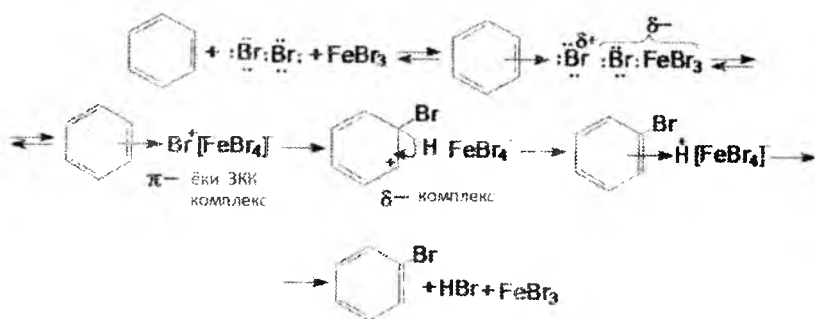
Galogenlash reaksiyalari. Galogenlarning arenlar bilan reaksiyaga kirish qobiliyati quyidagi qator bo'yicha kamayadi:



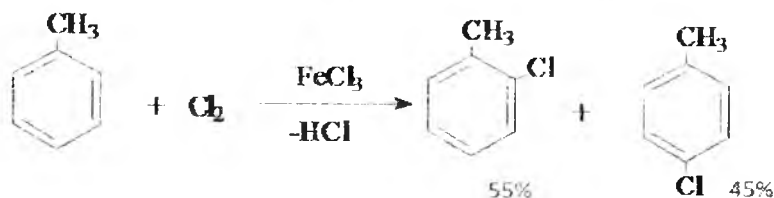
Arenlarni galogenlash uchun Lyuis kislotalardan- $FeCl_3$, $FeBr_3$, $ZnCl_2$, $AlCl_3$, ayrim faollashtiruvchi reagentlardan- I_2 , $Ag^+ClO_4^-$, hamda qutbli erituvchilardan-dioksan, suv, sirka kislota va nitrobirikmalardan foydalanish mumkin. Katalizatorlarning faolligi quyidagi qator bo'yicha kamayib boradi:



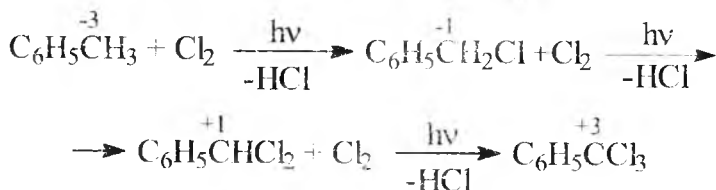
Asosli xossasi yuqori bo'lgan, ya'ni kuchli elektronodonor o'rinbosarlar tutgan arenlarning o'zi galogen molekulasini qutblashda qatnashadi va σ -kompleks (yoki zich ion jufti) hosil qilishini yengillashtiradi. Umuman, arenlarni galogenlash elektrofil o'rin olish reaksiyasidir. Dastlab galogen molekulasi aren, katalizator ishtirokida qutblanadi, so'ngra π -(yoki zaryad ko'chgan) va σ -komplekslar orqali brombenzol hosil bo'ladi:



Monalkilarenlar galogen bilan arenga nisbatan oson reaksiyaga kirishadi. Alkil guruhlar elektronodonor xususiyatga ega bo'lgani uchun hosil bo'ladigan σ -kompleksdagi musbat zaryadning delokallashda qatnashadi va elektrofил zarrachagalogenni o- va p-holatga yo'naltiradi. Masalan, toluol FeCl_3 ishtirokida oson xlorlanadi va o-, p-xlortoluollarni beradi:

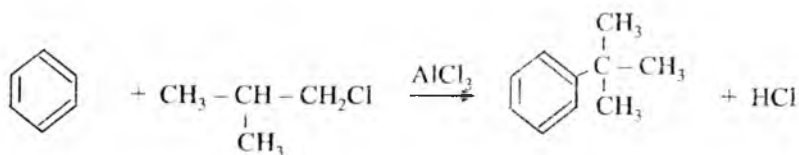


Xuddi shu reaksiya katalizatorsiz nur ta'sirida olib borilsa, xlor yon zanjirdagi vodorodlar o'rniga almashadi va benzilxlorid, benzilidenxlorid va benzotrixloridlarni hosil qiladi:

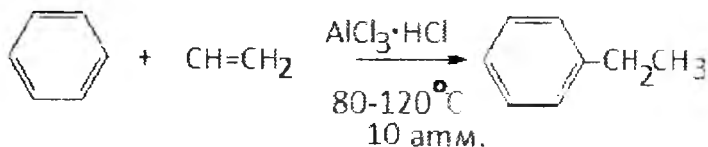
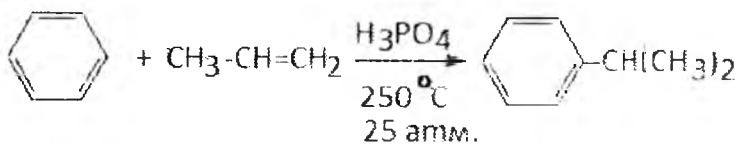


Aromatik birikmalarni alkilash. *Aromatik halqani vodorodi hisobiga alkil guruh kiritish reaksiyasiga alkilash reaksiyasi deb ataladi.*

Fransuz kimyogari SH. Fridel va uning amerikalik o'quvchisi Dj. Krafts 1877-yilda benzol va alkilxlorid aralashmasiga o'zgina miqdorda alyuminiy xlorid qo'shib qizdirib alkilbenzol olishgan. Bu reaksiya organik kimyoda Fridel-Krafts reaksiyasi nomi bilan mashhur bo'lib, turli alkilaromatik birikmalarni sintez qilishda qo'llaniladi. Alkillash reaksiyasida alkillovchi reagentlar sifatida galogenalkanlar, benzilxlorid va turli guruh tutgan almashgan benzilxloridlar, alkenlar (alifatik, aromatik va halqa tutgan), spirtlar ishlatiladi. Aromatik birikmalarni alkillash Lyus kislotalari $AlBr_3$, $AlCl_3$, $GaBr_3$, $GaCl_3$, BF_3 , SbF_5 , $FeCl_3$, $SnCl_4$, $ZnCl_2$ ishtirokida olib boriladi. Aromatik birikmalarni galogenalkanlar bilan $AlCl_3$ ishtirokida alkillash amaliyotda keng tarqalgan usul hisoblanadi, dastavval π - va σ -komplekslar hosil qiladi va keyin esa reaksiya mahsuloti uchlamchi butilbenzolni beradi:

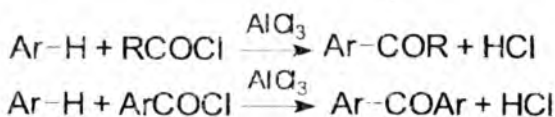


Aromatik birikmalarni alkenlar – etilen, propilen, izobutilen, stirol kabi arzon reagentlar bilan alkillash sanoatda qo'llaniladi. Bu reaksiyalar ko'p ming tonnalab olinadigan etilbenzol, izopropilbenzol olishning asosini tashkil etadi:

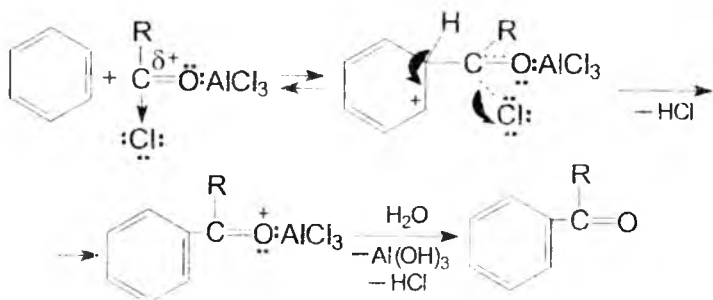


Bu reaksiyalarda katalizator vazifasini aproton (AlCl_3 , FeCl_3 , ZnCl_2) va ayniqsa, proton kislotalar (HF , HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 , BF_3 , $\text{BF}_3 \cdot \text{HF}$, HClO_4) bajaradi.

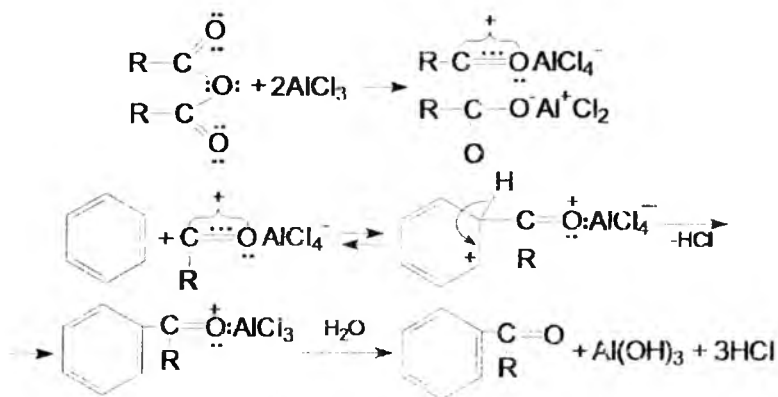
Aromatik birikmalarni atsillash. *Aromatik halqa vodorodi o'rniga kislota qoldig'i-atsil guruh kiritishga atsillash reaksiyasi deb ataladi.* Atsillash reaksiyasi uchun kislotalarning turli hosilalarini, aldegidlarni, ketonlarni va boshqa birikmalarni qo'llash mumkin. Ammo asosiy alkillovchi reagentlar sifatida galogenangidridlar, kislota angidridlari va katalizatorlar vazifasini esa 1–3 mol atrofidagi Lyuis kislotalari bajaradi:



Atsillash reaksiyasida katalizator ekvimolyar miqdordagidan ko'proq ishlatiladi. Katalizator galogenangidrid yoki kislota angidridi hamda hosil bo'lgan keton bilan qarorli molekulyar kompleks beradi:



Atsillovchi reagent kislota angidridi bo'lsa 2 mol AlCl_3 ni bog'laydi:



Toza keton ketonning alyuminiy xlorid bilan kompleksidan suv yoki ishqor eritmasi ta'sir etib ajratib olinadi.

Kuchli qutbli erituvchilar ta'sirida ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, dielektrik o'tkazuvchanligi 36,1) reaksiya muvozanati atsiliy kation hosil qilish tomoniga siljiydi, agar erituvchi qutbsiz bo'lsa (CHCl_3 , dielektrik o'tkazuvchanligi 5,05) faqat zaryad ko'chgan kompleksda to'xtaydi.

Atsillash reaksiyasining alkillashdan ayrim farqlari bor:

1. Atsillash reaksiyasi qaytmas jarayondir,
2. Atsillash reaksiyasida atsillovchi agentning tabiatiga qarab bir moldan ortiq miqdorda katalizator ishlatiladi.

3. Atsillash reaksiyasi nisbatan sekinroq borsa ham, yuqori selektivlikka ega. Shuning uchun monoalkilbenzollar atsillanganda ~98% para-izomer hosil bo'ladi.

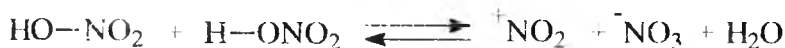
4. Aromatik halqaga bittadan ortiq atsil guruh kiritish qiyin, kuchli elektronoakseptor o'rinbosar bo'lsa, hatto reaksiya butunlay bormaydi

Xulosa qilib aytish mumkinki, aromatik birikmalar uchun elektrofil mexanizmida boradigan reaksiyalar xarakterlidir.

MAVZULAR BO'YICHA MASHQ VA MASALALAR

1. Nima uchun aromatik birikmalar konsentrlangan nitrat kislota bilan nitrolanganda konsentrlangan sulfat kislota qo'shish reaksiya tezligini oshiradi, nitrat kislota tuzlari qo'shilganda esa tezlik keskin kamayadi?

Yechish: Konsentrlangan nitrat kislotadan asosiy elektrofил zarracha – nitroniy kationi NO_2^+ quyidagicha hosil bo'ladi:

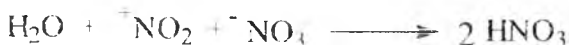


Bu aralashmagan konsentrlangan sulfat kislota qo'shilsa, suvning bug'lanishi hisobiga muvozanat o'ngga siljiydi:



Natijada NO_2^+ – nitroniy ionining konsentratsiyasi ortadi, reaksiya tezlashadi.

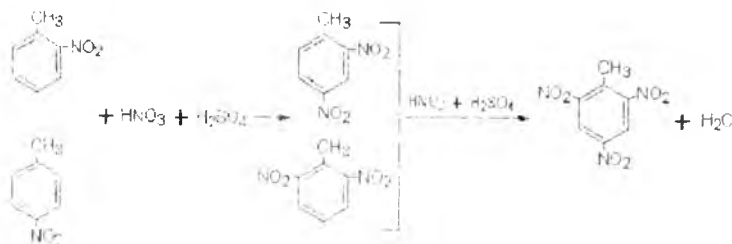
Aralashmaga nitrat kislota tuzlari, masalan, natriy nitrat qo'shilsa, NO_3^- ioni NO_2^+ ionini bog'lab, muvozanatni chapga siljitadi:



Natijada aralashmada NO_2^+ – nitroniy kationining konsentratsiyasi keskin kamayib, nitrolash ham sekinlashadi.

2. Toluolni nitrolash va undan 2,4,6-trinitrotoluol hosil qilish reaksiyasi yozing.

Yechish: Toluolni nitrolash sanoat ahamiyatiga ega bo'lib, reaksiya natijasida 2,4,6-trinitrotoluol hosil bo'ladi. Dastlab o- va p-nitrotoluol keyin esa dinitrotoluol va nihoyat 2,4,6-trinitrotoluol hosil bo'ladi.



Toluol molekulasiga birinchi nitroguruhni kiritish oddiy nitrolovchi aralashma yordamida 20⁰S da ikkinchisini konsentrlangan nitrat va sulfat kisloata bilan 60⁰S da va nihoyat uchinchisini kiritish 110⁰S da olib boriladi. 2,4,6-Trinitrotoluol kuchli portlash xususiyatiga ega, shuning uchun o'q-dorilar tayyorlashda ishlatiladi.

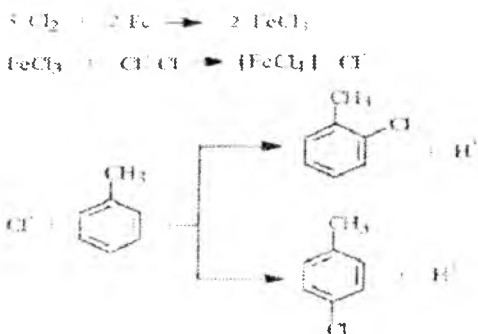
3. Aromatik birikmalarni sulfolashda qanday reagentlardan foydalaniladi?

Yechish: Aromatik birikmalar molekulasini tarkibiga sulfoguruh kiritish reaksiyasiga sulfolash deb ataladi.

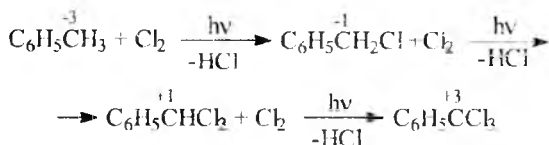
Aromatik birikmalarni sulfolash sulfat kisloata, oleum, sulfat angidrid, xlorosulfon kisloata, $\text{SO}_2 + \text{HCl}$ va AlCl_3 , piridinsulfotrioksid, dioksansulfotrioksidlar bilan olib boriladi.

4. Toluolni FeCl_3 ishtirokida va katalizatorsiz nur ta'sirida xlorlash reaksiyasi mexanizmini yozing.

Yechish: Toluol FeCl_3 ishtirokida oson xlorlanadi va o-, p-xlortoluollarni beradi:



Xuddi shu reaksiya katalizatorsiz nur ta'sirida olib borilsa, xlor yon zanjirdagi vodorodlar o'miga almashadi va benzilxlorid, benzilidenxlorid va benzotrioxloridlarni hosil qiladi:



MAVZULARNI MUSTAHKAMLASH VA NAZORAT QILISH BO'YICHA SAVOLLAR VA MUSTAQIL YECHISH UCHUN MASALALAR

1. Aromatik yadroda sodir bo'ladigan elektrofil almashinish uchun qanday mexanizm qabul qilingan?
2. Yadrodagi elektron zichlikka ko'rsatadigan ta'siri bo'yicha o'rinbosarlar necha guruhga bo'linadi?
3. I – guruh o'rinbosarlariga misollar keltiring.
4. Manfiy induksion (-I) va manfiy mezomer (-M) ta'sir ko'rsatuvchi o'rinbosarlarga qanday guruh o'rinbosarlari kiradi?
5. V- guruh o'rinbosarlari yadroga ta'sirini tushuntiring.
6. Aromatik uglevodorodlar deb qanday birikmalarga aytiladi?
7. Aromatik birikmalarni galogenlash, nitrolash, sulfolash, alkillash va atsillash reaksiyalari qaysi mexanizmi bo'yicha boradi?
8. Aromatik aminlarni HNO_3 va H_2SO_4 aralashmasi yordamida to'g'ridan-to'g'ri nitrolash mumkinmi?
9. Alkillash reaksiyalariga misollar yozing va mexanizmini tushuntiring.
10. Qanday reaksiyalar atsillash reaksiyasi deb ataladi?
11. Atsillash reaksiyasining alkillashdan qanday farqlari bor?
12. Galogenlarning arenlar bilan reaksiyaga kirish qobiliyati qaysi tartibda o'zgaradi.
13. Qanday reaksiyalar yordamida benzol va etil spirtidan p-diatsetilbenzol va 2,5 –dietilatsetofenon olish mumkin? Alkillash va atsillash reaksiyalarini ko'rsating.
14. Qanday reagentlar benzol halqasidagi elektrofil almashinish reaksiyalarida elektrofil bo'lishi mumkin?
15. Qanday reaksiyalar yordamida benzol va etil spirtidan p-diatsetilbenzol va 2,5-dietilatsetofenon olish mumkin? Alkillash va atsillash reaksiyalarini ko'rsating.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1. С. Искандаров, В. Содиқов. Органик кимё назарий асослари. Ўқув қўлланма Т.: 2012 й., I қисм 709 бет, II қисм 638 бет.

2. Ҳ.С. Тожимуҳаммедов, Ҳ.М. Шоҳидоятлов. Органик бирикмаларнинг тузилиши ва реакцион қобилияти. Ўқув қўлланма. Т.: 2001 й., I-қисм 20 бет, II қисм, 258 бет.

3. John Wiley & Sons, Inc. MARCH'S ADVANCED. ORGANIC CHEMISTRY Reactions, mechanisms, and structure. Copyright 2007 by All rights reserved Published by John Wiley & Sons. Inc., Hoboken. New Jersey Published simultaneously in Canada

4. A. Atkins. Physical Chemistry. W.H. Freeman and Company, New York, 2006, 958 p.

5. Raymond Chang, John W. Thoman J.R. . Physical Chemistry for the Chemical Sciences., University Science Books, 2014

6. А.Г.Стромберг, Д.П.Семченко. Физическая химия. М.: Высшая школа, 2001г.

7. А.Д.Зимон, Н.Ф.Лещенко. Физическая химия. М., Химия, 2000г.

8. Х.Р.Рустамов. Физик кимё, Т.: Ўзбекистон, 2000 й.

9. Х.Р.Рустамов, Ш.П.Нуруллаев. Физикавий кимё, Т.,Фан ва технология, 2011й.

10. Ш.П.Нуруллаев, Х.Р.Рустамов. Технологик жараёнларнинг физик-кимёвий асослари. Т.: Мехнат, 2002 й.

11. Х.Р.Рустамов, Ш.П.Нуруллаев. Технологик жараёнларнинг физик-кимёвий асосларидан масалалар тўплами, Т., Ўқитувчи, 2002 й.

12. Х.Р.Рустамов, Б.Х.Хасанов, Ш.П.Нуруллаев. Физикавий кимёдан масалалар тўплами, Т., Таълим, 2009 й.

13. Ш.П. Нуруллаев. Физикавий кимё (қайта ишланган ва тўлдирилган нашр) Т., “Иқтисод-молия”, 2014 й

14. Ш.П. Нуруллаев. Физикавий кимё (чет эл ўқув адабиётлари маълумотлари билан бойитилган ва тўлдирилган нашр) Т., “Иқтисод-молия”, 2016 й

15. Аловитдинов А, Исматуллаева М., Холмуродов Н. Органик кимё. Т.: Ўқитувчи, 2005 й.

ORGANIK SINTEZ ASOSLARI FANI BO'YICHA AYRIM ATAMALARNING IZOHLI LUG'ATI

(GLOSSARIY)

g-bog'. Agar kovalent bog' s-, p-, sp^3 -, sp^2 - va sp-elektronlarning (atom orbitallarining) asosiy o'qi bo'yicha tutashishi natijasida hosil bo'lsa bu bog' *g-bog'* deyiladi.

π -bog'. Agar kovalent bog' r-elektronlarning (atom orbitallarining) yonlama tutashishi natijasida hosil bo'lsa bu bog' *π -bog'* deyiladi.

Kovalent bog' qutbli va qutbsiz bo'lishi mumkin.

Qutbsiz kovalent bog'. Agar kovalent bog' bir xil atomlar o'rtasida hosil bo'lsa, bunday bog' *qutbsiz kovalent bog'* deyiladi.

Qutbli kovalent bog'. Agar kovalent bog' turli atomlar o'rtasida hosil bo'lsa, bunday bog' *qutbli kovalent bog'* deyiladi.

qutbli kovalent bog'ning koordinatsion va yarim qutbli (semipolyar) turlari mavjud.

Koordinatsion bog' – bir atomning elektron jufti hisobiga hosil bo'lgan kovalent bog'.

Yarim qutbli kovalent bog' – koordinatsion va ion bog'lar kombinatsiyasidan tashkil topgan kovalent bog'dir. Bu bog' strelka ($\rightarrow$) bilan ifodalanadi.

Ion bog' – bir atomdan ikkinchi atomga bir yoki bir nechta elektronning batamom ko'chib o'tishi natijasida ionlarning hosil bo'lishi va bu qarama-qarshi zaryadli ionlarning elektrostatik tortilishi natijasida hosil bo'ladigan bog'dir.

Ionlanish energiyasi. Neytral atomdan bitta elektronni tortib olishga ketgan energiyaga *ionlanish energiyasi* deyiladi.

Elektronga moyillik. Neytral atomga bitta elektronning birikishi natijasida ajralib chiqqan energiya *elektronga moyillik* deyiladi.

Elektromanfiylik – molekuladagi atomning bog' elektronlarini o'ziga tortish xususiyatidir. Element atomining elektromanfiyligi elementlarning davriy sistemasida davrlarda chpdan o'ngga, gruppalarda pastdan yuqoriga qarab ortib boradi.

Vodorod bog‘ – bir molekuladagi elektromanfiyligi kata bo‘lgan azot, kislorod, fluor elementlari bilan bevosita qutbli kovalent bog‘ hosil qilgan vodorod atomining ikkinchi molekulaga azot, kislorod va fluor atomlari bilan hosil qilgan kuchsiz bog‘i.

Bog‘larning fazodagi yo‘nalganligi (*valent burchagi*). Ikki va undan ortiq atom bilan kovalent bog‘ hosil qilgan atom bog‘larining yo‘nalishlari orasidagi burchak *bog‘lar orasidagi burchak* yoki *valent burchak* deyiladi.

Bog‘ning qutblanuvchanligi. Bog‘ning qutblanuvchanligi deb bog‘dagi elektronlarning tashqi elektr maydoni ta’sirida siljib, undagi atomlarning qutblanishiga aytiladi.

Bog‘ning energiyasi. Bog‘ning energiyasi deb uni gomolitik tarzda uzish uchun sarflanadigan energiyaga aytiladi. U bog‘ning hosil bo‘lish energiyasiga tengdir.

Termodinamika – energiya va uning o‘zgarishlari haqidagi fan.

Termodinamik sistema – yetarlicha ko‘p miqdordagi molekulalar (struktura birliklari)dan tashkil topgan tabiatning istalgan obyekti bo‘lgan va tabiatning boshqa obyektlaridan xaqiqiy yoki faraz qilingan sathlar chegarasi (chegaralar) bilan ajratilgan istalgan obyektga aytiladi.

Holat – sistema xossalariining majmuasi bo‘lib, sistemani termodinamik nuqtai nazardan aniqlashga imkon beradi.

Muvozanat holat – ko‘p vaqt sistemaning barcha xossalari doimiy bo‘lib, unda modda va energiya oqimi bo‘lmaydi.

Statsionar holat – vaqt mobaynida sistemaning xossasi o‘zgarmaydi, lekin modda va energiya oqimi bo‘ladi.

Jarayon (protssess) – sistemaning bir holatdan boshqasiga o‘tishi.

Entalpiya – holat funksiyasi bo‘lib, uning o‘zgarishi (H), izobar jarayondagi sistema tomonidan olingan issiqlikka (Q_p) teng.

Ichki energiya – holat funksiyasi bo‘lib, uning o‘zgarishi (U), izoxor jarayondagi sistema tomonidan olingan issiqlikka teng (Q_v).

Ekzotermik reaksiya – reaksiya natijasida sistemaning entalpiyasi kamaysa ($\Delta H < 0$) va tashqi muhitda issiqlik chiqadi.

Endotermik reaksiya – reaksiya natijasida sistemaning entalpiyasi ortadi ($\Delta H > 0$) va sistema tashqaridan issiqlik (Q_p) yutadi.

Termokimyoviy reaksiya – issiqlik effekti ko'rsatib yoziladigan tenglama.

O'z o'zidan sodir bo'ladigan jarayon – sistema o'z-o'ziga qo'yib qo'yilganda hech qanday ta'sirsiz sodir bo'ladigan jarayon.

Termodinamik qaytar jarayon – boshlang'ich holatdan (1) oxirgi holatga (2) o'tishda barcha oraliq holatlar muvozanatda bo'ladi.

Termodinamik qaytmas jarayon – boshlang'ich holatdan (1) oxirgi holatga (2) o'tishda loaqal birgina oraliq holat muvozanatda bo'lmaydi.

Issiqlik sig'imi – jismning haroratini 1°S ga ko'tarish uchun sarflanadigan issiqlik miqdori.

Solishtirma issiqlik sig'imi – moddaning 1 g massasiga to'g'ri keladigan issiqlik sig'imi.

Energiya – ish bajarish yoki issiqlik o'tkazishga bo'lgan qobiliyat.

Entropiya – holat funksiyasi bo'lib uning o'zgarishi (DS) qaytar iztermik jarayonda sistemaga berilgan issiqlikni (Q) jarayon sodir bo'layotgandagi absolyut haroratga bo'linganiga teng ($\Delta S = \frac{Q}{T}$). Entropiya – sistemaning berilgan holatdagi

ehtimolligining yoki tartibsizligining me'zoni.

Eritma komponentlari – eritmani tashkil etuvchi moddalar.

Elektrolitlar eritmasi – ionlarga dissotsialanuvchi tuzlar kislotalar va asoslar eritmasi.

Amfolitlar eritmasi – ham kislotali ham asosli dissotsialanadigan moddalar eritmasi.

Erish issiqligi – 1 mol moddani erish natijasida ajralgan yoki yutilgan issiqlik.

Gomogen reaksiya – reaksiyaga kirishuvchi moddalar bitta fazada bo'lgan reaksiya.

Geterogen reaksiya—reaksiyaga kirishuvchi moddalar turli fazada bo'lgan reaksiya.

Oddiy reaksiya — reaksiya mahsuloti reagentlar molekulari (zarrachalari) bevosita ta'sirlanishi natijasida hosil bo'ladigan reaksiya.

Murakkab reaksiya — oxirgi mahsulot ikki va undan ortiq oddiy reaksiyalar (elementar aktlar) natijasida oraliq mahsulotlar hosil qilib kechadigan reaksiyalar.

Murakkab reaksiyalar kinetik mexanizmi — ushbu reaksiya sodir bo'lishidagi barcha bosqichlar jamlamasi.

Kimyoviy reaksiya tezligi — vaqt birligida kimyoviy o'zgarishlar tezligining miqdoriy me'zoni.

Tutash reaksiyalar — shunday ikkita reaksiyaki, ularning bittasi sistemada ikkinchisini sodir bo'lishini ta'minlaydi, birinchi reaksiya bo'lmasa ikkinchisi ketmaydi.

Fotokimyoviy reaksiya — yorug'lik ta'sirida sodir bo'ladigan murakkab reaksiya.

Kataliz — kimyoviy reaksiya tezligini katalizator ta'sirida kerakli tomonga o'zgartirish.

Katalizator — reaksiyada ishtirok etib uning tezligini o'zgartiruvchi, lekin o'zining miqdori va tarkibini o'zgartirmaydigan moddalar.

Ijoby kataliz -- katalizator ishtirokida reaksiya tezligini oshirish.

Salbiy kataliz — reaksiya tezligini pasaytiruvchi jarayon.

Avtokataliz — tezligi reaksiya mahsuloti ta'sirida o'zgaradigan reaksiyalar.

Geterogen kataliz — reaksiyaga kirishuvchi moddalar va katalizator turli fazada bo'ladigan reaksiya.

Gomogen kataliz — reaksiyaga kirishuvchi moddalar va katalizator bitta fazada bo'ladigan reaksiyalar.

Adsorbsiya — erigan modda konsentratsiyasini fazalar chegarasida o'z-o'zidan o'zgarishi.

Adsorbsiya izotermasi — doimiy haroratda adsorbsion erigan moddaning muvozanatdagi konsentratsiyasiga bog'liqligi.

Adsorbent — sathida adsorbsiya sodir bo'ladigan qattiq jism.

Adsorbktiv yoki adsorbat – adsorbent sathiga adsorbsiya qilinadigan modda.

Absorbsiya – moddaning adsorbentning butun masasiga shimilishi.

Sorbsiya – adsorbsiya, absorbsiya va kapillyar kondensatsiyalar kabi oddiy jarayonlarning jamlamasi bilan bog'liq murakkab fizik kimyoviy jarayon.

Xemosorbsiya – sorbtivni yutilishi sorbent bilan kimyoviy ta'sirlanish orqali sodir bo'ladigan jarayon.

Ekvivalent adsorbsiya – kation va anionni adsorbent sathida ekvivalent mikdorda adsorbsiyalanishi.

Oksidlanish – qaytarilish sistemasi – bitta yoki bir nechta moddaning oksidlangan va qaytarilgan shaklini saqlovchi elektrokimyoviy sistema.

Oksidlanish-qaytarilish yoki redoks elektrodi – (lotincha reduction – qaytarilish, oxidation – oksidlanish) inert metall oksidlanish -qaytarilish sistemasi tuzilgandagi hosil bo'ladigan elektrod.

Oksidlanish – qaytarilish yoki redoks potensial – oksidlanish-qaytarilish yoki redoks elektrodida vujudga keladigan potensial.

Yuqori molekulyar birikmalar (YUMB) – o'lchami yuqori dispers sistemaga to'g'ri keluvchi makromolekulalardan tashkil topgan, massasi bir necha mingdan millionlargacha o'zgaradigan moddalar.

Desorbsiya – adsorbsiya teskari jarayon.

Dispers sistemalar – kamida ikkita dispers fazadan tashkil topgan geterogen sistema bo'lib, ulardan biri dispers faza maydalangan, boshqasi dispers muhit sistemaning uzluksiz maydalanmagan qismi bo'ladi.

Disperslik – dispers faza zarracha o'lchamiga teskari qiymat.

Diffuziya – katta konsentratsiya tomonidan kichik konsentratsiya tomonga moddalar (ionlar, molekulalar, dispers sistema zarrachalari) ni o'tish jarayoni.

MUNDARIJA

I BOB. ORGANIK BIRIKMALARNI KIMYOVIIY TUZILISHI

1.1. Organik sintez sohasini rivojlanishi va istiqbollari	3
1.2. Bog' energiyasi. Kovalent bog' uzunligi. Kovalent bog' radusi. Valent burchak.....	4
1.3. Molekulalarni ionlanish potentsiali va elektronga moyillik	9
1.4. Kovalent bog'ning qutblanuvchanligi	11
1.5. Kimyoviy bog'larning hosil bo'lishi va turlari.....	12
1.6. Kovalent (qutbli va qutbsiz) bog'lar	13
1.7. Vodorod (ichki va molekulalararo) bog'lar.....	15
1.8. Donor-akseptor bog'lar va molekulalarning dipol moment.....	18
1.9. Organik birikmalarda gibridlanish va ularning turlari....	20
Mavzular bo'yicha mashq va masalalar	28
Mavzularni mustahkamlash va nazorat qilish bo'yicha savollar va mustaqil yechish uchun masalalar	33

II BOB. ORGANIK BIRIKMALARDAGI ELEKTRON SILJISHLAR

2.1. Organik birikmalar morlekulasida elektron siljishlar. Induktiv ta'sir turlari	35
2.2. Mezomer (rezonans) ta'sirlar ularning turlari	38
Mavzular bo'yicha mashq va masalalar	43
Mavzularni mustahkamlash va nazorat qilish bo'yicha savollar va mustaqil yechish uchun masalalar	45

III BOB. ORGANIK MODDALAR ISHTIROKIDA BORUVCHI REAKSIYALARINING UMUMIY NAZARIYASI

3.1. Reaksiyaga kirishish prinsiplari. Organik reaksiyalarning sinflanishi	47
3.2. Reaksiya mexanizmi haqida tushuncha.....	52

3.3. Reaksiyaning energiyaviy muvozanati. Termokimyo. Termodinamik parametrlar.....	53
Mavzular bo'yicha mashq va masalalar	56
Mavzularni mustahkamlash va nazorat qilish bo'yicha savollar va mustaqil yechish uchun masalalar	58

IV BOB. REAKSIYA TEZLIGIGA TA'SIR ETUVCHI OMILLAR. ORGANIK REAKSIYALAR KINETIKASI

4.1. Reaksiya tezligiga ta'sir etuvchi omillar	60
4.2. Organik reaksiyalar kinetikasi. Reaksiyalar tezligi va kinetik jihatdan sinflarga ajralishi	64
4.3. Reaksiyalarni kinetik tekshirish usuli va tajriba qurilmalari Oddiy reaksiyalar kinetikasi	70
4.4. Murakkab reaksiyalar kinetikasi	81
4.5. Oqimda (dinamik sharoitda) boradigan reaksiyalar kinetikasi	86
4.6. Reaksiya tezligiga temperaturaning ta'siri	88
Mavzular bo'yicha mashq va masalalar	91
Mavzularni mustahkamlash va nazorat qilish bo'yicha savollar va mustaqil yechish uchun masalalar	91

V BOB. ORGANIK KIMYODA KATALIZ VA KATALITIK JARAYONLAR. GOMOGEN-KATALITIK REAKSIYALAR. GETEROGEN-KATALITIK REAKSIYALAR

5.1. Kislota – asos katalizi.....	95
5.2. Koordinatsion–kompleks kataliz. Oksidlanish-qaytarilish kataliz.....	100
5.3. Erituvchilarning sinflanishi. Eruvchanlik. Erituvchilarning vazifalari.....	102
5.4. Gomogen-katalitik reaksiyalar. Nukleofil kataliz va uning mexanizmi	105
5.5. Nukleofil kataliz reaksiyalari kinetikasi	109
5.6. Nukleofil kataliz selektivligi	116
5.7. Kislota-asos va elektrofil kataliz mexanizmi	119

5.8. Kislota-asos katalizi kinetikasi	127
5.9. O'zgaruvchan valentli metallar komplekslari ishtirokida.....	136
5.10. Metallar komplekslari katalizatorligida boruvchi reaksiyalar mexanizmi va kinetikasi	146
5.11. Immobilizion gomogen katalizatorlari	155
5.12. Geterogen katalitik reaksiyalar. Geterogen katalizatorlar.....	158
5.13. Geterogen-katalitik reaksiyalari katalizida adsorbsiya- lanish Geterogen-katalitik reaksiyalar mexanizmi	167
5.14. Geterogen-katalitik reaksiyalar selektivligi.....	178
Mavzular bo'yicha mashq va masalalar	182
Mavzularni mustahkamlash va nazorat qilish bo'yicha savollar va mustaqil yechish uchun masalalar	186

VI BOB. REAKSIYA MEXANIZMINI TADQIQ ETISH USULLARI. ORGANIK MODDALARNING KISLOTA VA ASOS XOSSALARI

6.1. Reaksiya mexanizmini aniqlash usullari	188
6.2. Arrhenus nazariyasi. Lyuis kislotalari va Lyuis asoslari	192
6.3. Organik kislota turlari.....	195
6.4. Organik asoslar.....	202
Mavzular bo'yicha mashq va masalalar	209
Mavzularni mustahkamlash va nazorat qilish bo'yicha savollar va mustaqil yechish uchun masalalar	211

VII BOB. KARBONIY-IONLAR HOSIL QILISH BILAN BORUVCHI KIMYOVIY JARAYONLAR

7.1. Karbokationlar. Hosil qilish usullari	213
7.2. Karbkationlarning barqarorligi aniqlash usullari va reaksiyalari	215
7.3. Karbanionlar. Karbanionlarning tuzilishi	225
7.4. Karbanionning tuzilishi va stereokimyosi	230
Mavzular bo'yicha mashq va masalalar	231

Mavzularni mustahkamlash va nazorat qilish bo'yicha savollar va mustaqil yechish uchun masalalar	235
---	-----

VIII BOB. GOMOLITIK REAKSIYALAR. RADIKAL HOSIL QILISHI BILAN BORUVCHI REAKSIYALAR

8.1. Gomolitik reaksiyalar. Radikallarning olinish usullari	236
8.2. Radikal polimerlanish.....	240
8.3. Zanjir reaksiyalar. Zanjir reaksiyalarni hosil bo'lishi ..	243
8.4. Zanjirning uzilishi	251
8.5. Tarmoqlanmagan zanjir reaksiyalar kinetikasi.....	261
8.6. Tarmoqlangan zanjir reaksiyalar kinetikasi.....	264
8.7. Kimyoviy reaksiyalar tezligiga erituvchilar ta'siri	270
8.8. Topokimyoviy reaksiyalar.....	273
Mavzular bo'yicha mashq va masalalar	275
Mavzularni mustahkamlash va nazorat qilish bo'yicha savollar va mustaqil yechish uchun masalalar	277

IX BOB. GETEROLITIK REAKSIYALAR, ULARNING MEXANIZMI, TADQIQ QILISH USULLARI

9.1. Aromatik birikmalarda elektrofil o'rin almashinish reaksiyasi. Orientatsiya qoidalari	279
9.2. Aromatik birikmalarda nitrolash reaksiyalari va ularning mexanizmi	286
9.3. Aromatik birikmalarda sulfolash, alkillash, atsillash reaksiyalari va ularning mexanizmi	290
Mavzular bo'yicha mashq va masalalar	297
Mavzularni mustahkamlash va nazorat qilish bo'yicha savollar va mustaqil yechish uchun masalalar	299
Foydalanilgan adabiyotlar	300
Organik sintez asoslari fani bo'yicha ayrim atamalar izohi lug'ati (G L O S S A R I Y)	301

**SH.P.NURULLAYEV, D.A.XANDAMOV,
S.M.TUROBJONOV**

ORGANIK SINTEZ ASOSLARI

(Oliy ta'lim muassasalari talabalari uchun darslik)

Muharrirlar:	A.Tilavov A.Abdujalilov
Texnik muharrir:	Y.O'rinov
Badiiy muharrir:	I.Zaxidova
Musahhiha:	N.Muxamedova
Dizayner:	Y.O'rinov

Nash.lits. № AI 245. 02.10.2013.

Terishga 23.09.2018-yilda berildi. Bosishga 29.11.2018-yilda
ruxsat etildi. Bichimi: 60x84 1/16. Ofset bosma. «Times New
Roman» garniturası. Shartli b.t. 19,5. Nashr b.t. 18,1.

Adadi 400 nusxa. Buyurtma № 108.

Bahosi shartuoma asosida.

«Sano-standart» nashriyoti, 100190, Toshkent shahri.
Yunusobod-9, 13-54. e-mail: sano-standart@mail.ru

«Sano-standart» MCHJ bosmaxonasida bosildi.

Toshkent shahri, Shiroq ko'chasi, 100-uy.

Telefon: (371) 228-07-96, faks: (371) 228-07-95.