

S. ISKANDAROV, B. SODIQOV

ORGANIK KIMYO

NAZARIY ASOSLARI

BIRINCHI QISM

To'ldirilgan va qayta ishlangan ikkinchi nashri

*O'zbekiston Respublikasi Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi oliy
o'quv yurtlarining kimyo, kimyo-texnologiya ixtisosligi talabalari,
o'qituvchilar va ilmiy xodimlar uchun o'quv qo'llanma
sifatida tavsiya etgan*



«Ta'lim nashriyoti»
TOSHKENT — 2012

УДК 547 (075)

КБК 24.2я7

179

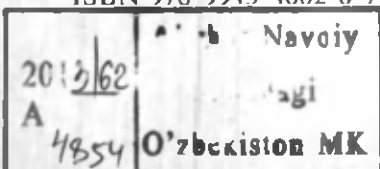
- *Organik kimyō*

Taqrizchilar: Toshkent kimyo-texnologiya instituti, Buxoro va Urganch davlat universitetlarining kimyo kafedralari

Ikki qismdan iborat ushbu qo'llanma oliy o'quv yurtlarining kimyo, kimyo-texnologiya ixtisosligi hamda qishloq xo'jalik universitetlari talabalari, oliy o'quv yurtlarining o'qituvchilari va ilmiy xodimlar uchun mo'ljallangan bo'lib, organik kimyoning asosiy qonun va qoidalari batafsil ko'rib chiqilgan hamda instrumental uslublardan foydalanish usullari ko'rsatilgan.

UD 41188/I
3 q.

ISBN 978-9943-4002-0-7



© «Ta'lim nashriyoti» 2012 й.

© Iskandarov S., Sodiqov B.

SO‘ZBOSHI

Organik kimyo shunday tarixiy pog‘onaga ko‘tarildiki, organik birikmalarning kimyoviy xossalarini o‘rganib, ularni sintez qilish, kimyoviy reaksiyalar jarayonini, reaksiyaning barcha pog‘onalarida boshqarish imkoniyati barpo etildi. Natijada turli noyob xossaga ega bo‘lgan yangi moddalarni sintez qilish avj oldi. Shuning uchun ham organik birikmalar nomenkulaturasi juda kengaydi. Natijada organik birikmalarning kimyoviy xossalarini o‘rganish, reaksiyaga kirishish, birikish, parchalanish; izomeriya hodisalarining qonuniyatlari kashf etildi.

Kimyoviy analizda yangi fizik-kimyoviy usullar keng ko‘lamda ishlatila boshlandi. Ilmiy tadqiqot ishlarida kimyoviy va fizik-kimyoviy usullardan kompleks foydalanish yo‘llari amaliyotga keng tatbiq etildi.

Kvant mexanika yutuqlarining organik kimyoga keng ko‘lamda kirib kelishi natijasida kvant kimyoning yangi yo‘nalishi — kvant organik kimyo dunyoga kelishiga sabab bo‘ldi. Bu tarixiy voqea tufayli atomlar agregatlarining fazoda geometrik joylashuvi bog‘liqligi va asosiy holatlar energiyasini baholash yo‘llari amaliyotga tatbiq etildi, molekulalarda sodir bo‘ladigan eng nafis o‘zgarishlarni ham tahlil qilish imkoniyati tug‘ildi. Organik kimyoviy reaksiyalarni boshqarish natijasida noyob kimyoviy, biologik, fizik xossalarga ega bo‘lgan ashyolarni sintez qilish imkoniyati to‘la yo‘lga qo‘yildi. Yuqorida keltirilgan fikr-mulohazalar organik kimyoning nihoyat ko‘p tarmoqli bo‘lganidan va uning kelajagi va istiqbolini hisobga olib, fanni o‘rganish, metodologiyasini takomillashtirish eng aktual masala bo‘lib qoldi.

Biz, qariyb yarim asrlik organik kimyoning turli yo‘nalishlarida olib borgan ilmiy izlanishlarimiz natijalari, ilmiy va o‘quv yurtlarida ko‘p yillik pedagogik faoliyatimiz va darsliklar chop etish tajribasiga ega bo‘lganimiz zaminida bu qo‘llanmani tayyorlash mas‘uliyatini zimmamizga oldik. Chunki organik kimyoni chuqur o‘rganish uchun ma‘lum izchillikda bayon etilgan qonuniyatlar, nazariyalar va umumiy qoidalarni konkret kimyoviy jarayonlar misolida ko‘rib chiqish maqsadga muvofiqdir.

Mazkur qo'llanma ikki qismdan iborat bo'lib, unda kimyo fanining organik kimyo rivojlanishiga taalluqli manbalar aniq misollar bilan birinchi qismining olti bobida bayon etilgan. Birinchi bob organik kimyo tarixi va rivojlanish bosqichlariga bag'ishlangan. Ikkinchi bobda Geyzenbergning aniqsizlik munosabati, De-Broyl, Shredinger tenglamalari, kimyoviy orbitallar usullari, gibridlanish, kompleks birikmalarda bog' tabiati bayon qilingan.

Uchinchi bob musbat va manfiy induktiv hamda mezomer effektlar, giperkon'yugatsiya, aromatiklik xususiyati, bu tavsiflarning modda xossalari va organik reaksiyalarning kechishiga ta'siri masalalariga bag'ishlangan.

To'rtinchi bobda organik reaksiyalar energetikasi, kinetikasi, mexanizmini o'rganishda dinamik, statistik va empirik usullardan foydalanishga doir ma'lumotlar keltirilgan. Shuningdek, organik moddalar reaksiyaga kirishish qobiliyatining tavsifini valent bog'lar va molekulyar orbitallar usullari asosida ko'rib chiqishga ham keng e'tibor berilgan.

Organik birikmalarning kislota va asos xossalari, erituvchilarning tavsiflanishi, reaksiyalarda hosil bo'luvchi va oraliq mahsulotlar hisoblangan radikallar, karbokationlar, karbonionlar, ularning barqarorligi, tuzilishi, reaksiyalari beshinchi va oltinchi bob mazmunini tashkil etadi.

Kitobning ikkinchi qismi uch bobdan iborat. Birinchi bob organik birikmalar izomeriyasiga bag'ishlangan. Unda geometrik, konformatsion va optik izomeriyalar, tsiklik, to'yinmagan hamda alitsiklik birikmalar konformatsiyalari, ularni Nyumen usulida ifodalash, shuningdek tsikloalkanlar halqalaridagi kuchlanishlar turlari bayon etilgan. Halqada oltitadan ko'p uglerod atomlarini tutuvchi karbotsiklik va geterotsiklik birikmalar konformatsiyalari ham bayon etilgan. Asimmetrik sintezlar, optik izomerlarning absolyut konfiguratsiyalarini aniqlash haqida batafsil so'z yuritilgan.

Organik reaksiyalarning asosiy tiplari va ularning mexanizmlariga bag'ishlangan ikkinchi bob organik reaksiyalar, sinxron jarayonlar va orbital simmetriyaning saqlanish prinsipi, korrelyatsiya diagrammalari va ularni tuzishning nazariy asoslari, Vudvord-Goffman qoidasi kabi mavzularni o'z ichiga olgan.

Organik birikmalarning asosiy sinflari va ularning tuzilishini aniqlashga bag'ishlangan uchinchi bobda turli sinfga kiruvchi «g'aroyib» tuzilishli moddalar keltirilgan hamda tadqiqotning fizikaviy usullari, jumladan, IQ, UB-, OBD, AD- mass- va

YAMR spektroskopiyalar, rentgenstruktur analiz asoslari bayon qilinib, birikmalar tuzilishini aniqlashda ularning tatbiqiga doir ko'plab misollar tahlil qilingan.

Yuqorida ko'rib chiqilgan kimyoviy jarayonlar bayoni organik kimyoning asosiy yo'nalishlarida ko'zga tashlanadi. Lekin ko'pgina tabiiy makromolekulalar va ularda boradigan kimyoviy reaksiyalar, nafis kimyoviy jarayonlar tahlili, ularga ta'sir etishga, yangi xossalarini ochishga erishish shubhasiz ko'p yangi xulosalar qilishga olib keladi.

Muhtaram o'quvchi! Bu qo'llanmani ro'yobga chiqarishda mualliflarning mashaqqatli mehnatida hamkor bo'lgan Toshkent kimyo-texnologiya, Toshkent farmatsevtika instituti, Buxoro va Urganch davlat universitetlari professorlariga qimmatli taklif va maslahatlari uchun chuqur minnatdorchilik bildiramiz. Maqsadimiz - organik kimyoning rivojlanishi mamlakatimizda ilg'or texnologiyalar yaratuvchi kadrlar tayyorlashni takomillashtirishdan iborat.

Mualliflar

BIRINCHI BOB

ORGANIK KIMYO TARAQQIYOTINING ASOSIY BOSQICHLARI

Organik kimyo taraqqiyotining asosiy bosqichlari to'rt davrga bo'linadi:

1. *Empirik davr* — insonning organik moddalar bilan ilk bor tanishuvi, ularni ajratib olish va qayta ishlash usullarini o'rgangan vaqtdan organik kimyo fan sifatida shakllangan XVIII asrning oxirigacha bo'lgan davr.

2. *Analitik davr* — XVIII asr oxiridan XIX asrning 60-yillarigacha. Bu bosqichda dastlabki nazariyalar yaratilib, organik kimyo fan sifatida shakllana boshlagan.

3. *Tuzilish nazariyasi davri* — XIX asrning 60-yillaridan hozirgacha.

4. *Organik kimyo rivojlanishining hozirgi zamon molekulyar atomistik hamda ilmiy takomillashuv davri*.

Inson organik moddalar bilan juda qadimdan tanish va ulardan o'zining amaliy ehtiyojlari maqsadida foydalangan. Kishilarga dastavval ma'lum bo'lgan birikma sirka kislotadir, u ilk bor tanishgan kimyoviy reaksiya esa yonish bo'lgan. Sirka kislotani ishqorga ta'sir ettirib, tuz hosil qilingan. Qadimgi xalqlar uzum shirasining bijg'ishini bilishgan. Galliya va Germaniyada sovun pishirishni, pivo tayyorlashni, slavyan xalqlari asalni bijg'itib ichimlik tayyorlashni, Hindiston, Gresiya va Misrda organik moddalardan foydalanib matolarni bo'yashni bilishgan. Qadimgi olimlar moddalarni tashqi ko'rinishiga qarab guruhlariga ajratishgan. Suvda eriydigan moddalar tuzlar hisoblangan. Kahrabo, oksalat va vino kislotalar ham tuzlar sinfiga kiritilgani ma'lum. Suyuqliklarning barchasi moylar deb qabul qilingan. Shu boisdan bu guruh haqiqiy moylardan tashqari, havoda nam tortib suyuqlanadigan o'yuvchi kaliy, kuporos moyi (konsentrlangan sulfat kislota) ni ham o'z ichiga olgan. Barcha uchuvchan moddalar spirtlar deb qabul qilingan. Xlorid va nitrat kislotalar, qalayi xlorid va ammiak uchuvchan bo'lganligidan ular ham vino spirti kabi spirtlar hisoblangan. Ammiakning suvdagi eritmasi hozir ham «novshadil spirt» deb atalishi shundan.

XVII—XVIII asrlarda hayvon organizmlari va o'simliklardan bir qancha moddalar ajratib olindi. Bular o'sha paytgacha ma'lum bo'lgan mineral moddalardan keskin farq qilar edi. Shu bois jami mavjud moddalar uch guruhga ajratildi: mineral moddalar, o'sim-

liklar va hayvonlar organizmidan ajratib olinadigan birikmalar (N. Lemer, 1675-y.).

M. V. Lomonosov va A. Lavuazyé kimyoviy jarayonlarda tadqiqotning miqdoriy usulidan foydalanishni birinchi bo'lib boshlab berishdi. Organik birikmalarning element tahlili ilk bor A. Lavuazyé tomonidan qo'llanilgan. U 1784- yilda vino spirtini yoqib, yonish mahsulotlari (H_2O , CO_2) ning massasini aniqladi va shu asosda spirt tarkibidagi C, H, O larning prosent miqdorini topdi. Tahlilning natijasi unchalik aniq bo'lmasa ham, u eng birinchi element tahlili bo'lganligi uchun juda katta tarixiy ahamiyatga ega. J. Gey-Lyussak, L. Tenar, Ya. Berselius, Yu. Libix (Libix element tahlilining ancha soddá usulini tavsiya qilgan) va boshqalarning analitik tadqiqotlari tufayli birtalay organik birikmalarning miqdoriy tarkibi hamda shu birikmalardagi elementlarning o'zaro miqdoriy nisbatlari aniqlandi. Tahlillar natijasiga asoslanib Berselius Lavuazyéning «o'simliklardan ajratib olingan moddalar, asosan, uglerod, vodorod va kislorod, hayvonlar organizmidan olingan moddalar azot, fosfor, goho oltingugurt ham bo'ladi», degan fikrini tasdiqladi va bu bilan har ikki birikmaning mineral moddalarga nisbatan murakkab tarkibli ekanligini isbotladi. Ularni birlashtirib «organik moddalar» deb atala boshlandi. Shu tariqa XVIII asrning oxiriga kelib birikmalar ikkiga — noorganik (mineral) va organik moddalarga bo'lindi. 1806-yili Ya. Berselius «organik kimyo» tushunchasiga ta'rif berdi. U noorganik va organik moddalarning bir-biridan asosiy farqi, birinchi tip moddalarni laboratoriyada sintez qilish mumkin, organik moddalar esa tirik mavjudot (odam, jonivor, o'simliklar) organizmlarining hayot faoliyati mahsulidir va ular tirik organizmlarda qandaydir mavhum «hayotiy kuch» ta'sirida hosil bo'lishidadir, deb ta'kidladi. Organik kimyoga vitalistik (lotincha *vita* — hayot, *lis* — kuch) ta'limot shu yo'sinda kirib keldi. Baqt o'tishi bilan vitalistik ta'limotga zid ravishda tadqiqotchilar tomonidan turli xil sintezlar amalga oshirildi. Masalan, K. Sheele (1783- y.) noorganik moddalar — ko'mir, novshadil va potashdan kaliy sianid hosil qildi. Shungacha bu tuzga muvofiq keluvchi sianid kislota faqat o'simliklarda topilgan edi. 1824- yilda F. Vyoler disiandan organik birikma — oksalat kislota, 1828- yilda ammoniy sianatdan mochevina oldi. Kolbening 1845- yilda uglerod, oltingugurt, xlor va suvdan foydalanib tipik organik birikma — sirka kislota, 1854-yili Bertlo gliserin va stearin kislotalari qo'shib qizdirib yog'lar, 1861- yili A. M. Butlerov formaldegiddan shakarsimon modda sintez qilishi vitalistik ta'limotga zarba bo'ldi. Shu davrga kelib

vitalistik ta'limot qisman rad etildi. Lekin organik birikmalarning tuzilishini tushuntiruvchi yagona ilmiy nazariya yo'q edi.

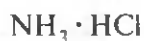
Kislorod kashf qilingach, Lavuazye uning birikmalari xossalari o'rganib, uni tutuvchi organik birikmalar ikkita – kislorod va radikal qismlardan iborat deb qaradi («radikal» fransuzcha so'z bo'lib, asos, o'zak degan ma'noni anglatadi).

Lavuazyening fikrini hisobga olib hamda o'sha davrda ma'lum bo'lgan elektr hodisalariga asoslangan holda Berselius moddalar tuzilishi – molekuladagi atomlarni o'zaro bog'lab turuvchi kuchlar haqidagi elektrokimyoviy nazariyani yaratdi. Uning fikricha, metallarning kislorod bilan kimyoviy bog'lanishiga sabab metallda musbat, kislorodda esa manfiy zaryad bo'lishidir. Kimyoviy bog' hosil bo'lganda zaryadlar neytrallanadi, ammo neytrallanish to'la bo'lmaydi. Chunki asosli oksid tarkibidagi metallda biroz ortiqcha musbat, kislotali oksid hosil qiluvchi metallmas atomida ozroq manfiy zaryad saqlanib qoladi. Xullas, asosli oksid radikali qisman musbat, kislotaliniki esa manfiy zaryadlangan. Qarama-qarshi zaryadlarning tortishib turishidan ular o'rtasida bog'lanish vujudga kelib, molekula hosil bo'ladi. Shunga ko'ra, buni «Berseliusning dualistik nazariyasi» ham deyiladi. Berselius o'zining dualistik nazariyasini organik birikmalarga ham tatbiq qilish mumkin, deb hisobladi. Farq shundaki, organik birikmalardagi radikalalar alohida elementlar emas, balki ko'p har xil atomlardan tashkil topgan murakkab guruhlardir. Berseliusning fikricha, organik kislotalar, spirtlar va efirlar murakkab radikallarning oksidlaridir. Murakkab radikallar kislorodsiz guruhlar bo'lib, o'simlik moddalarda ular C va H dan, hayvonlar organizmidan olingan moddalarda esa C, H va N dan tashkil topgan. Radikallar elementlarga o'xshab kimyoviy jarayonlarda bir moddadan ikkinchisiga o'tganda o'zgarishga uchramaydi. 1815- yilda Gey-Lyussak ham CN guruh xuddi galogen atomiga o'xshab bir molekuladan ikkinchisiga o'zgarishsiz o'tishi mumkinligini ko'rsatgan.

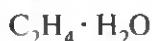
Demak, Berselius dualistik ta'limotining mohiyati shundan iboratki, har qanday modda ikki qarama-qarshi qism – musbat (metall, vodorod atomi, organik birikmalarda – murakkab radikal) va manfiy (ko'pincha kislorod atomi, organik moddalarda – kislorod atomi tutuvchi qoldiq)dan tashkil topgan. Shu tariqa organik kimyoda dastlabki radikallar nazariyasi yaratildi. Lekin bungacha A. Dyumaning eterin nazariyasi mavjud edi. Etilen o'sha paytda «eterin» deb atalgan. Eterin nazariyasi organik birikmalarni etilenning hosilalari deb qaragan. Bunda etilen qatori birikmalari bilan ammiak hosilalarining o'xshashligi e'tiborga olingan edi:



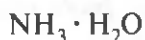
Etil xlorid
(eterin gidroxlorid)



Ammoniy gidroxlorid



Etil spirti
(eterin gidroksid)



Ammoniy gidroksid

Ammoniy birikmalarida NH_3 qanday rol o'ynasa, eterin hosilalarida xuddi shunday vazifani eterin bajaradi deb hisoblangan. Yu. Libix va F. Vyoler achchiq bodom moyi — benzoy aldegid — $\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}$ ga xlor yoki brom ta'sir ettirilsa, benzoil xlorid $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ yoki benzoil bromid $\text{C}_6\text{H}_5\text{SOBr}$ hosil bo'lishini, ularga suvning ta'siridan benzoil gidroksid (benzoy kislota $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$), spirt ta'sir ettirilganda etil benzonat $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$ olinishini, benzoy kislota eritmasi ammiak bilan ta'sirlashib benzamid $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$ ga aylanishini ko'rsatgan. Shu tariqa quyidagi xulosaga kelindi: Barcha birikmalar tarkibida benzoil radikali $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ ni tutadi. Bir moddadan ikkinchisiga o'tilganda bu radikal o'zgarishsiz qoladi. Benzoil radikali murakkab organik radikallarning yangi kislород tutuvchi tipidir.

Radikallar nazariyasining zaif tomoni, uning tarafdorlari (o'sha paytlarda deyarli barcha kimyogarlar bu nazariya tarafdori edi) radikalning o'zi nima, uni qanday aniqlasa bo'ladi, degan savolga javob bera olishmadi. Bu xususda Berselius radikallarni erkin holatda ajratib olib bo'lmazligiga sabab ularning aslida mavjud emasligida emas, tezda o'zaro birikib, boshqa bir modda hosil qilishida hamda hozirgi eksperimental usullar ularni ajratib olishga qodir emasligida, degan fikrni bildirdi.

1834- yili fransuz kimyogari J. Dyuma sirka kislotaning xlor bilan ta'sirlashish reaksiyasini o'rgandi va jarayonda trixlorosirka kislota (CCl_3COON) hosil bo'lishini aniqladi. Tajriba natijalariga asosanib, J. Dyuma sirka kislota dagi vodorod atomlarining o'rnini xlor atomi olishi mumkin, degan xulosaga keldi va bu hodisani «metalepsiya» (yunoncha «o'rin olish», «almashinish») deb atadi.

Metalepsiya reaksiyalarining kashf qilinishi Berseliusning elektrokimyoviy nazariyasiga zarba bo'ldi, chunki elektrmanfiy xlor atomi elektrmusbat vodorod atomi o'rnini ololmasligi kerak edi. Ya. Berselius J. Dyuma tajribalariga ishonmadi va vodorodning o'rnini xlor olishi haqiqatga to'g'ri kelmaydigan hodisa deb hisobladi. Ammo vaqt o'tishi bilan trixlorosirka kislota dagi xlor

atomlarini yana vodorodga almashtirish mumkinligi ham isbotlandi (L. Melzens, 1842- y.).

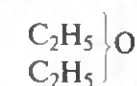
Keyinchalik vodorod atomlarining o'rnini xlordan boshqa galogenlar, shuningdek, kislorod va oltingugurt ham olishi mumkinligi, umuman almashinish reaksiyalari organik kimyoda keng tarqalgan hodisa ekanligi ma'lum bo'ldi. Almashinish reaksiyasi natijasida hosil bo'lgan mahsulot trixlorsirka kislotada sirka kislotaning xossalari saqlanib qoladi.

1850- yillarga kelib Ya. Berseliusning dualistik ta'limotiga asoslangan radikallar nazariyasi butunlay rad etildi. Ta'kidlash kerakki, Berselius nazariyasi noorganik moddalar tuzilishini to'g'ri tushuntirib berdi. Uni organik moddalarga tatbiq qilish muvaffaqiyatsizlikka olib keldi, chunki ba'zi reaksiyalarda o'zgarishsiz qoladigan radikallar boshqa hollarda o'zgaradi.

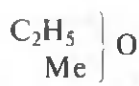
Xullas, rad etilgan radikallar nazariyasi o'rniga organik moddalar tuzilishini tushuntirib bera oladigan boshqa bir nazariyaga zarurat tug'ildi. Sh. Jerarning tiplar nazariyasi ana shunday nazariya edi (1852- y.).

Jerar organik birikmalarni noorganik moddalar bilan taqqoslab, ularning tuzilishi va xususiyati o'rtasida o'xshashlik mavjud, degan xulosaga keldi. Organik moddalarni noorganik birikmalar molekulasidagi bir yoki bir necha atom o'rnini turli organik guruhlar olishidan hosil bo'lgan birikma deb qarash mumkin. Ushbu organik guruhlar rad etilgan «radikal» so'zini ishlatmaslik uchun «qoldiq» deb ataldi. Bunda noorganik moddalar ulardan hosil bo'ladigan organik moddalar uchun «tip» rolini o'ynaydi. Bir tipga kiruvchi organik modda o'zining tipi hisoblangan noorganik moddalar uchun xos bo'lgan reaksiyalarga kirishadi. Bu nazariyaga ko'ra organik moddalar quyidagi asosiy tiplarga bo'lindi:

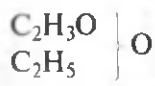
Vodorod tipi	$\left. \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\}$ Vodorod	$\left. \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{array} \right\}$ Metan		
	$\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array} \right\}$ Etan	$\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{H} \end{array} \right\}$ Atsetaldegid	$\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{CH}_3 \end{array} \right\}$ Atseton	
Suv tipi	$\left. \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$ Suv	$\left. \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$ Metanol	$\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$ Etanol	$\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$ Sirka kislota



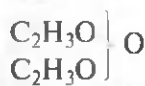
Dietilefir



Alkogolat



Etilatsetat



Sirka kislota
angidridi

Vodorod xlorid tipi



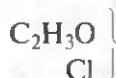
Vodorod
xlorid



Metil
xlorid



Etil
xlorid



Atsetil
xlorid

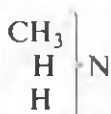


Sian
xlorid

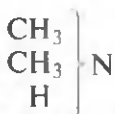
Ammiak tipi



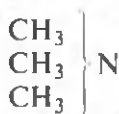
Am-
miak



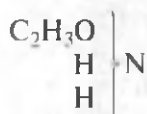
Meti-
lamin



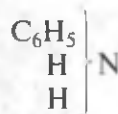
Dime-
tilamin



Trime-
tilamin

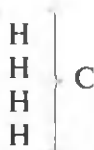


Atsetamid

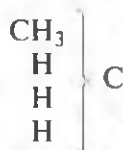


Anilin

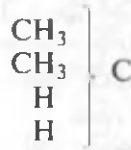
Ko'rinib turibdiki, vodorod, suv, vodorod xlorid va ammiak-dagi bitta, ikkita yoki uchta vodorod atomlarining «qoldiq»lar — CH_3 , C_2H_5 , $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$, CN , C_6H_5 ga almashinishidan turli xil organik birikmalar hosil bo'ladi. Bunda metan, etan, asetaldegid va aseton uchun vodorod; metil spirt, etil spirt, sirka kislota, dietil efir, alkogolyat, sirka etil efir va sirka kislota angidridi uchun suv; metil-, etil-, asetil- va sian-xloridlar uchun vodorod xlorid; aminlar, asetamid va anilin uchun ammiak «tip» rolini o'ynaydi. Keyinroq A. Kekule metan tipini kiritdi:



Metan



Etan



Propan va h. k.

Organik moddalarning muayyan tipni tashkil qiluvchi noorganik moddalar bilan o'xshashligi, eslatib o'tilganidek, ularning xossalari ham ko'rinadi. Masalan, natriy metalli suv bilan ham, spirtlar bilan ham reaksiyaga kirisha oladi:



Natriy gidroksid



Natriy alkogolyat

Birikma xossalarining o'xshashligiga asoslanib, yangi topilgan organik moddani qaysi tipga kiritish ma'lum bo'lsa, uning xossalari oldindan aytib berish mumkin.

Sh. Jerarning kimyoviy tiplar nazariyasi «unitar nazariya» ham deyiladi. Bunday deyilishiga sabab molekulani radikallar nazariyasida qayd etilganidek, alohida qismlardan iborat deb qaralmasdan, bir butun unitar sistema deb qabul qilinishidir.

Vaqt o'tishi bilan yangi moddalarning sintez qilinishi va ularning xossalarini o'rganish tiplar nazariyasining mukammal emasligini ko'rsatdi. Ikkita turli hil funksional guruh tutuvchi birikmalarni ikki xil, ya'ni aralash tipga kiritishga to'g'ri keldi. Masalan, xlorisirka kislotani suv tipiga ham, vodorod xlorid tipiga ham kiritish mumkin:



Birdaniga bir necha tipga kiritish mumkin bo'lgan moddalar soni ko'paydi va ularning ilgari ma'lum bo'lmagan xossalari aniqlanishi bilan ular kiritiladigan tiplar soni ham ortdi. Murakkab va aralash tiplar kiritildi va bir moddaning bir nechta formula bilan ifodalanishi tipik formulalarning dastlabki oddiyligi va aniqligiga shubha tug'dirdi. Ikkinchidan, bir moddani tavsiflab beruvchi bir nechta «tipik» formulalarning qaysi biri real formula degan savolga o'rinli javob topilmadi. Tiplar nazariyasining asoschisi Sh. Jerar bu haqda shunday fikrda edi: tiplar nazariyasiga asoslanib yozilgan formula modda molekulasidagi atomlarning joylashish tartibini, ya'ni molekulaning tuzilishi (ratsional formulasi) ni¹ ifodalamaydi. Ushbu formulalar modda organik molekulasini tiplarga o'xshatishdan va shu organik moddaga xos reaksiyalarni ko'rsatishdan boshqa narsa emas.

¹ «Ratsional formula» atamasini Ya. Berselius taklif qilgan bo'lib (1833 y.), bunda birikmaning faqat tuzilishini ifodalash nazarda tutilgan.

Xullas, tiplar nazariyasining yangidan-yangi tajriba ma'lumotlarini tushuntirishdagi ojizligi sababli qator fakt va hodisalarni izohlab bera oladigan mukammal ilmiy nazariyaga zarurat tug'ildi.

E. Frankland 1849- yilda ruxning metallorganik birikmasini kashf qildi. Keyinchalik u boshqa metallarning ham bir qator birikmalarini sintez qilishga muvaffaq bo'ldi:

$(\text{CH}_3)_2\text{Zn}$	CH_3Na	$(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$	$(\text{CH}_3)_3\text{Al}$	$(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$
Dimetil- rux	Metil- natriy	Dimetil- simob	Trimetil- alyuminiy	Tetrametil- qalay

Birikmalarning xossalarini tadqiq qilib, u (1853- y.) har bir metall faqat muayyan sondagi radikal bilan birika olishi mumkin degan xulosaga keldi. Bu son o'sha metallning atomliligi yoki asosiligi deb ataldi².

Frankland tadqiqotlari tufayli atomlarda muayyan sondagi boshqa element atomlari bilan «to'yinish» xossasi mavjud degan muhim fikr yuzaga keldi. Biror element atomining faqat muayyan sondagi ikkinchi element atomi bilan «to'yina olishi» birinchi elementning «valentligi» deb qabul qilindi. Shu tariqa kimyoda yangi ta'limotga asos solindi. Valentlik haqidagi ta'limotning shakllanishida tiplar nazariyasining roli juda katta. Kimyoning rivojlanish tarixida tiplar nazariyasining asosiy roli uning valentlik haqidagi ta'limotni vujudga keltirganligidadir. Chunki tipik formulalardan kislorodning «to'yinish» qobiliyati vodorodnikiga nisbatan ikki marta, azot va fosforni uch marta kattaligi ma'lum bo'ldi. Ko'p o'tmay valentlik elementlarning muhim xossasi ekanligi, elementning qaysi tipga kirishiga bog'liq emasligi ham aniqlandi.

A. Kekule metan tipini kiritdi va tiplar nazariyasini rivojlantirdi. Shu bilan birga, birinchi bo'lib uglerodning to'rt valentli ekanligi haqida fikr bildirdi va uni asoslab berdi (1858- y.). Xuddi shu yili A. Kuper valentlik elementning kimyoviy xossalarini belgilovchi eng muhim xossasidir va ko'p elementlar o'zgaruvchan valentli bo'lishi mumkin degan xulosaga keldi va uglerodning to'rt valentli ekanligini hamda metan va uning hosilalari tuzilishini to'g'ri tushuntirib berdi. Tarkibida ikki va undan ortiq uglerod atomlarini

² Bu yillarda «valentlik» tushunchasi hali qabul qilinmagan edi. Uni 1867-yilda A. Kekule kiritdi. U V. Xoffman tomonidan tavsiya qilingan «kvantivalentlik» atamasining (1865- y.) ixcham shaklidir.

tutuvchi birikmalar tuzilishini asoslash biroz qiyin bo'ldi. Biroq ko'p o'tmay Kekule va Kuper uglerod atomlari o'zaro birikib, zanjir hosil qilishi mumkin degan g'oyat muhim fikrni bildirishdi.

Valentlik nazariyasiga binoan, atomlardan molekula hosil bo'lganda molekula tarkibiga qaysi atomdan nechtdan kirishini shu atomlarning valentligi belgilaydi. Nazariyaga asoslanib ikki, uch, to'rt xil element atomidan tashkil topgan molekula tarkibida u yoki bu atomdan nechtdan bo'lishini, ya'ni birikmaning empirik formulasini aytilish mumkin.

Lekin molekula tarkibidagi atomlar o'zaro qanday tartibda birikadi? Bu savolga radikallar va tiplar nazariyasini hamda Kekule va Kuperning «uglerod atomi organik birikmalarda to'rt valentli bo'lib, bu atomlar o'zaro birikib zanjir hosil qila olishi mumkin» degan fikrlarini hisobga olgan holda, o'sha davrda to'planib qolgan tajriba ma'lumotlarini tushuntirib bera oladigan mukammal nazariyagina javob bera olishi mumkin edi. Ana shunday nazariya 1861-y. rus kimyogari, Qozon, keyinchalik Peterburg universitetlarining professori Aleksandr Mixaylovich Butlerov tomonidan yaratildi. Bu organik moddalarning kimyoviy tuzilish nazariyasi deb ataladi.

A. M. Butlerov kimyoviy tuzilish nazariyasining asosiy prinsiplarini «A. S. Kuperning yangi kimyoviy nazariyasiga doir tanbehlar» sarlavhali maqolasida (1859- y.), «Moddalarning kimyoviy tuzilishi haqida» gi ma'ruzasida (1861- y.) va keyinchalik «Organik kimyoni to'la o'rganishga kirish» nomli darsligida (1864–1866 yy.) ko'rsatib berdi. Kimyoviy tuzilish nazariyasining asosiy qoidalari va undan kelib chiqadigan muhim xulosalar quyidagilardir:

1. Organik modda molekulasi atomlarning tartibsiz to'plami emas, undagi atomlar bir-biri bilan valentligiga muvofiq ravishda muayyan izchillikda va tartibda birikkan.

Molekulaning fizik va kimyoviy xossalarini uning tarkibidagi atomlar soni va ularning bog'lanish tartibi belgilaydi. Bog'lanish tartibi molekulaning tuzilish (struktura) formulasi deyiladi.

2. Har bir modda faqat bittagina tuzilish (struktura) formulasiga ega.

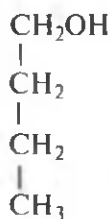
3. Ikki yoki undan ortiq modda molekularining tarkibi va molekulyar massalari bir xil bo'lib, ulardagi atomlarning birikish tartibi turlicha bo'lsa, izomeriya¹ hodisasi kelib chiqadi. Bunday birikmalar izomerlar deyiladi.

¹ «Izomeriya» atamasinini kimyoga Ya. Berselius kiritgan.

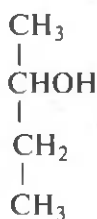
4. Reaksiyalarda butun molekula emas, uning bir qismi kimyoviy o'zgarishga uchraydi. Shu boisdan hosil bo'ladigan mahsulotlarni o'rganish bilan moddaning tuzilishi haqida aniq xulosa chiqarish mumkin. Moddaning haqiqiy tuzilishi uni boshqa tuzilishi ma'lum moddalardan sintez qilish yoki aniq tuzilishli moddaga aylantirish yo'li bilan isbotlanadi.

5. Modda tarkibiga kiruvchi atomlarning kimyoviy tabiati, boshqacha aytganda, moddaning reaksiyaga kirishish qobiliyati ular boshqa atomlar bilan qanday bog'langanligiga qarab o'zgaradi. Moddaning kimyoviy xususiyatining bunday o'zgarishi bevosita bog'langan atomlarning o'zaro ta'sirlashishidan kelib chiqadi. Bivositaga bog'langan atomlarning o'zaro ta'siri nisbatan kuchsiz.

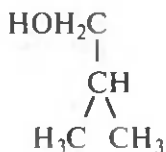
Tuzilish nazariyasining eng katta yutug'i shundaki, u izomeriya hodisasini tushuntirib berdi. Kekule propil spirt uchta izomerga ega deb qaparan bo'lsa, Butlerov o'zining nazariyasiga asoslanib, propil spirt faqat ikkita izomer holida mavjud bo'la olishini ko'rsatib berdi. Shuningdek, u butil spirtning to'rtta izomerga ega ekanligini bashorat qildi:



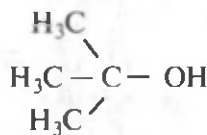
I



II

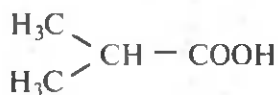


III



IV

1863- yili uning o'zi uchlamchi butil spirtni sintez qildi va uning tuzilishini izobutilenga, keyinchalik izobutanga o'tish bilan isbotladi. Qolgan uchta spirt ham boshqa tadqiqotchilar tomonidan sintez qilindi. Bundan tashqari, Butlerov to'rtta spirtga faqat ikkitagina uglevodorod skeleti (butan, izobutan) hamda ikkita — moy ($\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$) va



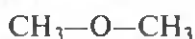
izomoy kislota tuzilishlari muvofiq kelishini oldindan ko'ra bildi.

Tuzilish nazariyasining mohiyatini, ya'ni empirik formula moddaning fizik va kimyoviy xususiyatini ifodalay olmasligini

quyidagi misolda tushuntirish mumkin. C_2N_6O tarkibli birikma uchun ikki xil tuzilish muvofiq keladi:



I



II

Birikmalar bitta empirik formula bilan ifodalansa ham, ularning fizik va kimyoviy xususiyatlari bir-biridan keskin farq qiladi. I birikmaning qaynash harorati II ga nisbatan ancha yuqori. U natriy metali, shuningdek, vodorod yodid bilan reaksiyaga kirishadi. Vodorod yodid bilan ta'sirlashish natijasida C_2H_5J tarkibli modda hosil bo'ladi. Birikmani suv aralashtirilgan spirtida eritib, eritmaga rux metali bilan ishlov berilsa, etan olinadi. II birikma esa natriy metali bilan reaksiyaga kirishmaydi, vodorod yodid ta'sir ettirilganda CH_3J va CH_3OH tarkibli moddalarga aylanadi.

Ushbu misollardan ko'rinadiki, birikmaning tuzilish formulasini aniqlash uchun uning reaksiyalarini o'rganish zarur. Olingan natijalarni tahlil qilishda tuzilish nazariyasiga asoslanib ish ko'riladi. Modda tuzilishini aniqlashning bu usuli kimyoviy usul deyiladi.

Modda tuzilishi murakkablashib borgan sari, uni aniqlashda kimyoviy usuldan foydalanilganda ko'p vaqt sarflanadi. Masalan, morfin alkaloidning tuzilishini kimyoviy usullar vositasida aniqlash va bir xulosaga kelish qariyb 100 yil davom etgan. Shunga o'xshash, 1820- yilda topilgan xinin ($C_{20}H_{24}N_2O_2$) molekulasini tuzilishini aniqlashga 60 yilcha vaqt sarflangan. Uning to'la sintezi 1944 yildagina amalga oshirildi.

Hozirgi paytda modda tuzilishini aniqlashda fizik usullar — IQ-, UB-, YAMR- va mass-spektroskopiyalar, rentgen struktur analizdan ham foydalanilmoqda. Fizik usullar yordamida tahlilni qisqa vaqt ichida o'tkazish mumkin hamda tekshirilayotgan moddadan ko'p miqdor talab qilinmaydi. Mass-spektrometrik tahlilda 1 mg modda yetarli. Fizik usullarning bu ustunligidan ular kimyoviy usullarni butunlay siqib chiqarayapti degan xulosa chiqarish yaramaydi. Har ikkala usul birgalikda qo'llanilgandagina yaxshi natijaga erishish mumkin.

Butlerovning kimyoviy tuzilish nazariyasidagi «bevosita bog'lanmagan, bir-biridan uzoqda joylashgan atomlarning ta'sirlashishi ham moddaning kimyoviy xossalariga, ya'ni uning reaksiyaga kirishish qobiliyatiga katta ta'sir ko'rsatadi» degan qoidasining to'g'riligini organik kimyoning keyingi taraqqiyoti tasdiqladi. Bu o'rinda Butlerovning shogirdi V. V. Markovnikovning xizmatlarini alohida ta'kidlab o'tish lozim. U nosimmetrik alkenlarga vodorod

galogenid birikkanda vodorod atomi vodorodni ko'p, galogen esa vodorodni kam tutgan uglerod atomlariga birikishi haqidagi qoidani tavsiya qildi («Markovnikov qoidasi»). Markovnikov bevosita bog'lanmagan atomlarning o'zaro ta'sirlashishiga doir umumiy qonuniyatlarni topmagan bo'lsa ham (bunga XIX asrning 60 yillaridagi kimyoning taraqqiyot darajasi imkon bermasdi), o'z tadqiqotlari natijalariga asoslanib, kimyoviy tuzilish nazariyasining muhim bir qoidasining to'g'riligini tasdiqladi.

Ayrim g'arb ilmiy mathuotida hanuzgacha tuzilish nazariyasining muallifi A. Kekuledir degan fikr yoki Butlerovning ilmiy xizmatlarini kamsitish, hatto uni butunlay tan olmaslik hollari uchrab turadi. Kekuleni tuzilish nazariyasining yagona yaratuvchisi qilib ko'rsatishga urinish o'rinli emas. Chunki u Jerarning tiplar nazariyasining tarafdori va uning davomchisidir. Kekule o'zining qator ilmiy maqolalari va kitoblarida «rasional formulalar moddaning tuzilishi (konstitutsiyasi) ni¹ emas, balki faqat uning kimyoviy o'zgarishlarinigina ifodalaydi» deb ta'kidlagan. U «ko'p kimyogarlar hali ham kimyoviy o'zgarishlardan foydalanib, moddaning konstitutsiyasini aniqlash va uni formulalar yordamida ifodalash mumkin, degan fikrda ekanligiga taajjublanasan kishi» deb yozgan edi. Kekule hatto 1861- yili «tipik formulalardan ham voz kechib, ularning o'rniga moddaning tarkibini ko'rsatuvchi empirik formulalardan foydalanishga o'tishini» ma'lum qildi.

Aromatik birikmalar tuzilishiga oid fikrlar va benzolning halqasimon tuzilishini asoslab berishda Kekulening xizmatlarini inkor qilib bo'lmaydi.

Tuzilish nazariyasi asoschisi Butlerov va bu nazariyaning tarafdorlari atomlarni molekulada saqlab turuvchi kuchlar – valentlikning tabiati haqida o'ylashmagan. Organik birikmalarda atomlarni o'zaro birlashtiruvchi kuchlarning fizik mohiyatini tushunish XX asr boshlarida kimyoga elektron tasavvurlarning kirib kelganidan keyingina mumkin bo'ldi. 1900- yilga kelib radiofaollik hodisasi va elektronning kashf etilishi E.Rezerfordga atom tuzilishining dastlabki modelini yaratishga imkon berdi. Faradeyning elektroliz qonunlarining mantiqiy yakuni sifatida elektronning ochilishi, Berselius zamonidan keyin butunlay unutib yuborilgan atomlarni molekulada tutib turuvchi kimyoviy kuchlarning dualistik tabiatli ekanligi haqidagi ta'limotning qaytadan, nisbatan etuk darajada shakllanishiga sabab bo'ldi. Noorganik birikmalar tuzilishini

¹ Moddaning tuzilishi o'sha davrda shu atama bilan nomlangan edi.

elektron nazariya asosida tushuntirgan Kossel¹ nazariyasi (1916- y.) ana shunday nazariya edi. Organik birikmalardagi bog' tabiatini elektron nazariya bo'yicha izohlash G. Lyuis va I. Lengmyurning ishlari tufayli (1913–1920- yy.) mumkin bo'ldi. Ular kovalent bog' nazariyasini yaratishdi va an'anaviy tuzilish nazariyasidagi valent chiziqlarining fizik mohiyatini asoslab berishdi. O'sha davrlarda Lyuis, Lepuors, Robinson, K. Ingold va L. Polinglar organik birikmalardagi elektron siljish ta'sirlarini, σ - va π - bog'lar nazariyasini ham yaratishdi. Lekin kimyoviy bog'ni nima sababdan elektronlar jufti vujudga keltiradi, degan savol javobsiz qolaverdi. Ana shu faktlarni izohlashga urinish kvant mexanikasining yaratilishiga sabab bo'ldi. Kvant mexanikasining asoschilari E. Shredinger, L. De-Broyl, M. Born, Geyzenberglardir. Bundan tashqari, qatop birikmalarning tuzilishi va xossalari faqatgina valentlik nazariyasi asosida tushuntirib bo'lmadi.

O'tgan asrimizning 30-yillaridan boshlab kimyoviy eksperiment texnikasi borasida ham yangi yutuqlar qo'lga kiritildiki, natijada moddalarning tuzilishini tadqiq etishda zamonaviy fizik usullardan foydalanishga imkon tug'ildi. Hozirgi paytda organik va tabiiy birikmalar kimyosining fizik usullar qo'llanilmaydigan bironta sohasi yo'q desa bo'ladi. Bundan tashqari, organik modda molekulasida elektron zichlikning taqsimlanishini va shu asosda uning reaksiyaga kirishish qobiliyati haqida xulosa chiqarishga imkon beruvchi yarim empirik hisoblash usullari ham topildi (E. Xyukkel). Bularning hammasi organik kimyo fanining tez sur'atlar bilan rivojlanishiga hamda nazariy organik kimyoning vujudga kelishiga zamin yaratdi.

Organik kimyo fani va uning falsafiy masalalari

Organik kimyo nimani o'rganadi? XIX asrdayoq «organik kimyo uglerod birikmalari kimyosidir» deb qabul qilingan edi (L. Gmelin, 1848- y, A. Kekule, 1851- y.). 1889- yilda K. Shorlemmer organik kimyoni «uglevodorodlar va ularning hosilalarini o'rganuvchi fan» deb atadi. Har ikkala ta'rif hozirgi kunda ham o'z ahamiyatini yo'qotgan emas. Lekin kimyoning juda katta bir bo'limini faqat bitta element – uglerodga bog'lash to'g'rimikin? Bir qarashda bu savol o'rinsizdek tuyuladi. Chunki hozirgi kunda organik birikmalar soni 5 mln. dan ortiq. Davriy sistemadagi qolgan

¹ Noorganik moddalar – tuzlar, kislotalar, asoslar va oksidlar tuzilishini Berselius va Arreniusning elektrolitik dissotsiatsiya nazariyasi ham yaxshi tushuntirar edi. Kossel elektron tasavvurlarga asoslanib, ularning nazariyasini yangi bosqichga ko'tardi.

barcha elementlarning birikmalari esa 150 mingga yaqin. Har yili taxminan 50 mingdan ko'proq organik modda sintez qilinadi. Biroq bu argument birinchi ta'rifni qabul qilish uchun etarli asos bo'la olmaydi. Birinchidan, uglerodning CO , CO_2 , H_2CO_3 , metall karbonatlari va gidrokarbonatlar, CS_2 , metall karbidlari kabi qator birikmalari noorganik kimyo bo'limida o'rganiladi. Ikkinchidan, organik birikmalar uglerodning bitta o'zidangina tashkil topmaydi. Ular tarkibiga O, N, P, S kabi elementlar — organogenlar ham kiradi. Qolaversa, element hosil qilgan birikmalar soniga qarab kimyoning butun bir bo'limi shu element nomi bilan bog'lanadigan bo'lsa, u holda birinchi o'ringa uglerodni emas, vodorodni qo'yish to'g'riroq bo'lardi. Ana shu mulohaza va dalillarni hisobga olib, K. Nenisesku organik kimyoga Shorlemmer bergan ta'rif umumiyroq va aniqroq deb hisoblaydi.

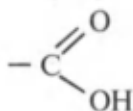
Tabiat hodisalarini materialistik nuqtayi nazardan tushuntirishda organik kimyoning ahamiyati katta. Masalan, miqdor o'zgarishlarining sifat o'zgarishlariga o'tish qonunini to'yingan uglevodorodlarning gomologik qatori misolida oson tushuntirish mumkin. Bu gomologik qatorda uglevodorodlar « CH_2 » (gomologik farq) ga ko'payib boradi va miqdor o'zgarishi bilan sifat o'zgarishi sakrash bilan ro'y beradi. Butandan (C_4H_{10} — gazsimon modda) pentanga (C_5H_{12} — suyuqlik) o'tilganda yangi agregat holat hosil bo'ladi. Eslatib o'tamizki, gomologik qatop va analogiya hodisasi tiplar nazariyasidan kelib chiqadi. Nazariya asoschilari Sh. Jerar, J. Dyuma va uning davomchisi A. Kekule agnostisist bo'lsalar ham (ular moddaning real tuzilishini bilib bo'lmaydi, deb hisoblar edilar), tiplar nazariyasi falsafaning muhim qonunlaridan biri-miqdor o'zgarishlarining sifat o'zgarishlariga o'tish qonunining isbotlanishiga yordam berdi. Gomologik qatorlarda davriy bog'liqlikning mavjudligi falsafaning eng muhim qonunlaridan biri — inkorni inkor qonuni ko'rinishida namoyon bo'ladi. Masalan, $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ ning reaksiyaga kirishish faolligi shartli ravishda 1 ga teng deb qabul qilinsa, alkil galogenidlar gomologik qatori a'zolari kaliy yodid bilan reaksiyaga kirishish faolligi qatorni tashkil etuvchi har ikkita moddadan keyin davriy ravishda o'zgaradi:

$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	1,94	$n\text{-C}_7\text{H}_{15}\text{Cl}$	1,20
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Cl}$	1,03	$n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{Cl}$	1,32
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$	1,00	$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{Cl}$	1,00
$n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$	1,26	$n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{Cl}$	0,90
$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}$	1,22	$n\text{-C}_{30}\text{H}_{61}\text{Cl}$	0,88

Etil xloridning yuqori faolligi (1,94) ni go'yo propil xloridning nisbatan kam faolligi (1,03) inkor qiladi. Butil xloridda bu faollik yana ham kamayadi (1,00). Amil xloridning reaksiyaga kirishish qobiliyati yana keskin ortadi (1,26). Gomologik qatorning har ikkita tashkil etuvchisidan keyin go'yo inkorni inkor, ya'ni eski xossaga qaytish sodir bo'ladi. Lekin bu qaytish butunlay boshqa darajada — modda tuzilishining murakkablashuvi bilan kechadi. Keyin yana faollikning susayishi, gomologik qatorning ikkita tashkil etuvchisidan keyin uning ortishi kuzatiladi va hokazo. Demak, gomologik qatorlar miqdor o'zgarishlarining sifat o'zgarishlariga o'tish qonuniyatinigina ko'rsatib qolmasdan, moddaning inkorni inkor orqali rivojlanishini ham yaqqol ifodalaydi.

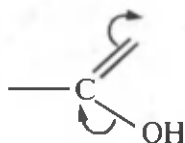
Falsafaning qarama-qarshiliklar birligi va kurashi qonunining organik kimyoda namoyon bo'lishiga misol qilib aminokislotalar — $H_2N-(CH_2)_n-CH_2COOH$ ni ko'rsatish mumkin ($n=0, 1, 2, 3$). Ulardagi NH_2 funksional guruh aminokislota molekulasiga asos, $COOH$ guruh esa kislota xossalari namoyon qiladi. Bu ikki xossa bir-biriga qarama-qarshidir. Aminokislota molekulasining barqaror mavjudligi bu qarama-qarshiliklarning birligini ifodalaydi.

Karboksil guruhning o'zida ham ichki qarama-qarshilik mavjud. Undagi uglerod va kislorod atomlari o'rtasidagi ikkita bog' bir-biridan farq qiladi.



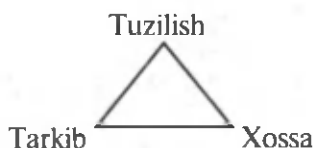
Ularning bittasi $C-OH$ kabi oddiy (σ -sigma), ikkinchisi esa qo'sh (π -pi) bog'dir. Kislorod atomlari bir xil bo'lishiga qaramay, ikki xil elektron siljish mavjud:

Bu, o'z navbatida, $O-H$ guruhning spirtlardagi xuddi shunday guruhga nisbatan boshqacha xossalarga ega bo'lishiga sababdir. $O-H$ guruh vodorodi oson dissosilanadi, metallarga ham oson almashinadi. $O-H$ va $C=O$ guruhlarining o'zaro ta'sirlashishi tufayli $C=O$ guruh aldegid va ketonlardagi xuddi shunday guruhdan o'z xossalari bilan tubdan farq qiladi. Bunday ichki qarama-qarshilik aminoguruhda ham mavjud. Bu qarama-qarshilik azot va vodorod atomlarining turlicha elektrmanfiyligidan, qolaversa, azot atomida bo'linmagan elektron jufti mavjudligidan kelib chiqadi. Shu tufayli NH_2 guruh vodorodining boshqa guruhlariga almashinishi, azotning o'z elektron juftini protonga berishi tufayli tuzlar hosil bo'lishi kabi turli reaksiyalarga kirisha oladi. Aminokislotalar modda



molekulasi qarama-qarshiliklar yig'indisi va birligidan iboratligini ko'rsatuvchi yorqin misoldir.

Butlerovning kimyoviy tuzilish nazariyasi ham falsafada muhim o'rin tutadi. U falsafada «tuzilish prinsipi» deyiladi. Tuzilish nazariyasiga asos solinganiga yuz yildan ko'p vaqt o'tgan bo'lishiga, bu orada juda katta kashfiyotlar qilinganiga va fan muhim taraqqiyot bosqichini bosib o'tganiga, kimyoviy bog' tabiati haqidagi tasavvurlar yanada yuqoriroq pog'onaga ko'tarilganligiga qaramay, tuzilish prinsipi hozir ham moddaning tuzilishini tadqiq qilishda muhim metodologik asos bo'lib xizmat qilmoqda. Ayniqsa, 1874- yili Vant-Goff va Le-Bel tomonidan stereokimyo — molekulaning fazoviy tuzilishi haqidagi fan sari dastlabki qadam qo'yilgandan so'ng tuzilish prinsipi moddaning xossalari nafaqat uning kimyoviy, balki fazoviy tuzilishi bilan ham bog'liqligi haqidagi tushunchalar bilan boyidi. Boshqacha ibora bilan aytganda, tuzilish prinsipi tekislikdan fazoga ko'chirildi. Atomlarning murakkab tuzilganligi aniqlangandan keyin esa tuzilish prinsipi moddaning xossalari uning elektron tuzilishi bilan bog'liqligi haqidagi tasavvurlar bilan boyidi. Molekulalar va boshqa kichik zarrachalarning bir-biridan farqi ularning elektron tuzilishida ekanligi aniqlandi. Agar XIX asrda asosiy e'tibor moddalarning ichki tuzilishini o'rganishga qaratilgan bo'lsa, XX asr boshlaridan ularning xossalari tuzilishi bilan bog'lab o'rganish diqqat markazida bo'lib qoldi. Tabiatshunos faylasuflar G.V. Bikov va B.M. Kedrov bu bog'lanishlarni matematik uchburchak ko'rinishida ifodaladilar:



Dalton atomistikasiga qadar kimyogarlarni asosan tarkib-xossa bog'liqlik qiziqtirgan va modda tuzilishi haqida hali hech qanday tushuncha bo'lmagan. Kimyoviy tuzilish nazariyasi yaratilgandan keyin esa asosiy e'tibor tarkib-tuzilish bog'liqlikka qaratildi. Hozirgi vaqtda esa «kimyoning asosiy vazifasi» bo'lgan, moddaning reak-

siyaga kirishish qobiliyatining uning tarkibi va xossasi bilan bog'liqligi masalasi — tarkib-xossa va tuzilish-xossa bog'liqlikni o'rganish kuchaydi.

Shu tariqa kimyoda «molekulaning reaksiyaga kirishish qobiliyati» tushunchasi paydo bo'ldi. Dastavval faqat molekularlarning reaksiyaga kirishish qobiliyatigina nazarda tutilgan bo'lsa, keyin uni kimyoviy reaksiyalarning oraliq mahsulotlariga ham tatbiq qilish masalasi ko'tarildi.

Fanlarning integrallashuvi tez sur'atlar bilan davom etayotgan hozirgi paytda organik kimyoning boshqa fanlar bilan yaqinlashishi sodir bo'lmoqda. O'tgan asrning 30-yillarida organik kimyoga kvant-kimyoviy tasavvurlarning kirib kelishi bilan uning fizikalashuvi va matematikalashuvi boshlandi. Organik molekularlarda sodir bo'ladigan almashinish, birikish, qayta guruhlanish reaksiyalarining qay yo'nalishda sodir bo'lish ehtimolligi — molekularlarning reaksiyaga kirishish qobiliyatini oldindan aniqlash uchun qilinadigan kvant-kimyoviy hisoblashlarni matematika apparatisiz amalga oshirib bo'lmaydi. Ular elektron hisoblash mashinalaridan keng sur'atda foydalanishni taqozo qilganligi sababli 60-yillardan organik kimyoda elektron hisoblash mashinalaridan foydalanila boshlandi.

1920- yilda fizik Aston birinchi bo'lib mass-spektrometrik usulni qo'lladi. Uning yordamida barcha elementlarning aniq atom massalari tekshirib ko'rildi. Izotoplar aralashmasini tahlil qilish yo'li ham topildi. Organik moddalarning molekulyar massasini aniqlash usuli kashf qilindi. Yangi organik moddalarning tuzilishini aniqlashda bugungi kunda mass-spektrometriyadan tashqari, IQ, UB YaMR, rentgen struktur analiz kabi fizik usullardan keng foydalanilmoqda. Bundan tashqari, organik moddalarning yonish va hosil bo'lish issiqliklarini o'lchash, ulardagi bog'larning barqarorligi va tabiati hamda reaksiyalarning muayyan yo'nalishda borish sharoitlari haqida xulosa chiqarishga imkon beradi. Bu energetik tavsiflarni o'lchashda ham organik kimyo fizik usullardan foydalanadi.

Organik kimyoning biologiya bilan hamkorligidan biologik va bioorganik kimyo vujudga keldi. Ikki fan chegarasida yuzaga kelgan biologik kimyo murakkab tuzilishli oqsil, yog', uglevodlar, vitaminlarning odam, hayvon organizmi va o'simliklardagi o'zgarishlarini o'rganadi. Biologik kimyoning asosiy vazifalaridan biri — qarish jarayonining biokimyoviy asoslarini o'rganish, kelgusida inson umrini uzaytirish, ba'zi kasalliklarning oldini olishdir. Bundan tashqari, organik kimyo tibbiyot, agrokimyoy, o'simlik moddalari kimyosi, o'simliklarni himoya qilish va boshqa fanlar hamkor-

ligida keng rivojlanmoqda va bu fanlarning taraqqiy qilishiga o'z ta'sirini ko'rsatmoqda.

Organik kimyo fanining yutuqlaridan xalq xo'jaligining turli tarmoqlarida keng ko'lamda foydalanilmoqda. Kimyo sanoati plastmassalar, organik shisha va turli sintetik polimerlar sintez qilishda, avtomobilsozlik, samolyotsozlik, elektr, radio, to'qimachilik sanoati tarmoqlarining rivojlanishiga katta hissa qo'shmoqda. Organik moddalarning asosiy manbalari hisoblangan toshko'mir, neft, tabiiy gazlar, o'rmon va qishloq xo'jalik mahsulotlarini qayta ishlash yo'li bilan yoqilg'ilar, bo'yoqlar, portlovchi moddalar, dori-darmonlar, sun'iy tolalar, o'g'itlar va boshqa mahsulotlar ishlab chiqariladi.

Sintetik polimer materiallar pishiqligi jihatidan metall va boshqa qurilish materiallaridan afzal va arzon. Qishloq xo'jaligini intensivlashtirish, hosildorlikni oshirish, har xil zararkunanda hasharotlar va ekinlarning kasalliklariga qarshi kurashda sanoat miqyosida ishlab chiqarilayotgan insektisid, fungisid, gerbisid va defoliantlar katta rol o'ynamoqda.

Organik sintezning rivojlanishi

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 disianidan oksalat kislota va ammoniy sianatdan mochevina sintez qilgan. 1842- yilda rus kimyogari N. N. Zinin nitrobirikmalarni qaytarib aromatik aminlar oldi:



Ingliz kimyogari V. Perkin anilinni oksidlab movein bo'yog'ini hosil qildi (1856- y.). O'sha yili Ya. Natanson (Polsha) fuksin bo'yog'ini sintez qildi. Kimyoviy tuzilish nazariyasi yaratilgandan keyin berilgan tarkib va tuzilishga ega bo'lgan turli xil organik birikmalarni sintez qilishga imkon tug'ildi. 1864- yilda A. M. Butlerov istalgan organik moddani sintez qilish mumkin degan xulosaga keldi va keyingi izlanishlar bu fikrning to'g'riligini tasdiqladi. Quyida XIX asrda amalga oshirilgan organik moddalar sintezlari xronologiyasini keltiramiz. Nitrillardan organik kislotalarning olinishi (J. Dyuma, F. Malaguti, G. Kolbe, E. Frankland, 1847—

1848- yy.); galogenli hosilalarni gidrolizlab karbon kislotalar olish (J. Dyuma) va karbon kislotalarni elektroliz qilib uglevodorodlar hosil qilish (G. Kolbe, 1848- y.); metallorganik birikmalar sintezi (R. Bunzen, 1839- y., E. Frankland, 1849- y.); a-aminokislotalarning olinish reaksiyasi (A. Shtrekker, 1850- y.); alkogolyatlar va galogen alkanlarning o'zaro ta'siridan efirlar hosil qilish reaksiyasi (A. Vilyamson, 1852- y.); natriy metali va alkil galogenidlardan uglevodorodlar sintez qilish (A. Vyurs, 1885- y.); yog' sintezi (M. Bertlo, 1855- y.); metil spirtining olinishi (M. Bertlo, 1857- y.); diazoreaksiyalarning kashf qilinishi (P. Griss, 1857 y.); salisil kislotaning sintezi (G. Kolbe va G. Lauteman, 1860- y.); etil atsetat va natriy metali yordamida atsetosirka efirining hosil qilinishi (A. Gayter, 1863- y.); atsetilenning olinishi (M. Bertlo, 1863- y.); shakarsimon modda sintezi (A. M. Butlerov, 1864- y.); qaytarilish reaksiyalarining kashf qilinishi (A. Bayer, 3. Klemmensen, 1860—1865- yy.); alizarin sintezi (K. Grebe va K. Liberman, 1865- y.); elementorganik birikmalardan turli xil spirtlar sintez qilish (A. M. Zaysev va E. E. Vagner, 1873—1885- yy.); aromatik qator uglevodorodlarini galogenlashda alyuminiy galogenidlar katalitik ta'sirining ochilishi (G. G. Gustavson, 1877- y.); aromatik uglevodorodlarni alyuminiy galogenidlar ishtirokida alkillash reaksiyalarining topilishi (Sh. Fridel va D. Krafts, 1877- y.); organik moddalarni natriy metali bilan spirtli muhitda qaytarish (A.N. Vishnegradskiy, 1879- y.); xinolin va uning hosilalarining sintezi (Z. Skraup, 1880- y.); atsetilenning ikki valentli simob tuzlari ishtirokida gidratlanishi — «Kucherov reaksiyasi» (M. G. Kucherov, 1881- y.); qo'shbog'lar sonini va ularning molekuladagi o'rnini aniqlash usulining topilishi (E. E. Vagner, 1882- y.); indigo sintezi (A. Bayer, 1883- y.); asetilen uglevodorodlarning izomerlanish hodisasi (A. E. Favorskiy, 1886- y.); to'yingan uglevodorodlarni nitrolash reaksiyasi (M. I. Kononov, 1887—1893- yy.); elementorganik birikmalar yordamida b-oksikislotalar hosil qilish- «Reformatskiy reaksiyasi» (S. N. Reformatskiy, 1887- y.); halqasimon tuzilishli birikmalarning sintezlari (V. Perkin, 1888- y., V. V. Markovnikov, 1890- y.); halqasimon tuzilishli birikmalarning izomerlanish reaksiyalari (V. V. Markovnikov, 1893- y., N. M. Kijner, 1894- y.); spirtlarni metilksantogenatlar orqali olefinlarga aylantirish (L.A. Chugayev, 1899- y.); aldegid va ketonlardan uglevodorodlar olish-«Kijner reaksiyasi» (N. M. Kijner, 1900- y.); ochiq zanjirli birikmalar halqasining kengayishiga olib keluvchi izomerlanish reaksiyalari (N. Ya. Demyanov, 1902- y.) va hokazo.

Birinchi organik sintez amalga oshirilgan vaqt (1828- y.) dan

boshlab o'tgan 70 yil davomida sintetik organik kimyo tez sur'atlar bilan rivojlangani ko'rinib turibdi. 1900- yillarga kelib sintez qilingan organik birikmalar soni bir necha o'n mingga etgan edi. Bu, o'z navbatida, bir talay muhim moddalarni sanoat miqyosida ishlab chiqarishga imkoniyat yaratdi. Natijada XIX asr oxirlaridan boshlab zavod va fabrikalar soni tez ko'paydi. Ularning ko'pchiligi bo'yoqlar ishlab chiqarar edi. Bundan tashqari, organik sintez sanoati quyidagi yo'nalishlarda ham taraqqiy eta boshladi.

1. Sirt faol va yuvuvchi moddalar. 2. Bog'langan azot ishlab chiqarish muammosi. 3. Farmasevtika preparatlari. 4. Portlovchi va zaharlovchi moddalar. 5. Neftni qayta ishlash va neft-kimyoviy sintez. 6. Sintetik kauchuklar. 7. Plastmassalar va polimer moddalar. 8. Sun'iy va sintetik tolalar.

Bu yo'nalishlarning kelib chiqishi va rivoj topishi masalalari adabiyotlarda batafsil yoritilgan¹.

XIX asr oxirlariga kelib Rossiyada ham boshqa mamlakatlarda bo'lganidek, organik kimyoga tegishli tadqiqotlar yetakchi o'rinda turar edi. O'sha vaqtda Qozon, Peterburg va Moskva shaharlarida organik kimyoning yirik ilmiy maktablari mavjud edi va ularga N. N. Zinin (1812-1880- y., Qozon maktabi), A. E. Favorskiy (1860-1945- y., Peterburg maktabi), N. D. Zelinskiy (1861-1953- y., Moskva maktabi) rahbarlik qilishgan. Ayniqsa, A. E. Favorskiy va N. D. Zelinskiylarning xizmatlari juda katta.

Akademik A. E. Favorskiy rahbarligida atsetilen, allen va diyen uglevodorodlarning kimyosi bo'yicha chuqur izlanishlar olib borildi. S. V. Lebedev, A. E. Poray-Koshis va I. N. Nazarovlar shu maktabning yirik namoyandalari. S. V. Lebedev etil spirt asosida 1931 yilda dunyoda birinchi bo'lib sanoat miqyosida sintetik kauchuk ishlab chiqarish jarayonini amalga oshirdi. A. E. Poray-Koshitsning tadqiqotlari esa anilin bo'yoq sanoatining yo'lga qo'yilishida muhim rol o'ynadi. I. N. Nazarov atsetilen va uning hosilalari kimyosini o'rgandi. U viniletikarbinollar, xususan og'riqsizlantiruvchi modda — promedol sintezini amalga oshirdi.

Akademik N. D. Zelinskiy kimyogarlarning eng yirik maktabini bunyod etgan, uglevodorodlar va ayniqsa neft kimyosining rivojlanishiga katta hissa qo'shgan olim. U to'yingan va to'yinmagan yopiq halqali uglevodorodlarning xossalari va sintezini chuqur tadqiq etdi hamda u katalitik organik sintezning asoschisi hamdir. A. A. Chugayev, S. S. Nametkin, A. N. Nesmeyanov, B. A. Kazanskiy kabi mashhur olimlar N. D. Zelinskiyning shogirdlari hisoblanadi.

¹ Фигуровский Н.А. История химии. — М., 1979, 267—285-с.

Yirik olimlardan A. E. Chichibabin (1871–1945- y.), A. E. Arbuzov (1877–1967- y.), V. M. Rodionov (1878–1954- y.), A. P. Orexov (1881–1930- y.), P. P. Shorigin (1881–1939- y.), N. N. Vorojsov (1881–1941- y.), M. A. Ilinskiy (1856–1941- y.), A. N. Bax (1857–1946- y.) larning tabiiy birikmalar, bo'yoqlar, fosfororganik birikmalar, farmasevtika preparatlari va selluloza kimyosi sohasidagi muhim tadqiqotlarini alohida ta'kidlash lozim.

A. N. Nesmeyanov (1899–1980- y.) va M. M. Shemyakin (1908–1970- y.) o'zlarining elementorganik va tabiiy birikmalar kimyosi sohasidagi fundamental tadqiqotlari bilan organik kimyo fani rivojiga ulkan hissa qo'shdilar.

M. M. Shemyakin xloramfenikol, levomisetin, xlormisetin sintezlarini ishlab chiqdi. Bioorganik kimyo institutiga asos soldi. N. A. Nesmeyanov va uning xodimlarining tadqiqotlari natijasida simob organik birikmalar olishning diazousuli topildi, qator elementorganik birikmalar olindi, ularning biridan ikkinchisiga o'tish reaksiyalari tavsiya qilindi, elementorganik birikmalarning tuzilishi bilan ularning reaksiyaga kirishish qobiliyati o'rtasidagi bog'lanishlar aniqlandi, ayniqsa, ferrosen va uning hosilalari kimyosi sohasida muhim natijalarga erishildi. N. A. Nesmeyanovning 1934- yili Moskva universiteti qoshida tashkil etgan elementorganik birikmalar laboratoriyasi 1954- yilda elementorganik birikmalar instituti bo'lib ajralib chiqdi. G. A. Razuvayev, I. L. Knunyans, O. A. Reutov, A. D. Petrov, A. V. Topchiyev kabi kimyogarlar ham organik kimyo fani rivojlanishiga katta hissa qo'shdilar.

O'zbekistonda organik sintezning vujudga kelishi va rivojlanishi O'zMU organik kimyo kafedrasi faoliyati bilan bog'liq. Kafedraga kimyo fakultetining tashkilotchisi professor S. N. Naumov asos solgan edi. 1933- yildan boshlab 35 yil davomida kafedrani S. N. Naumovning shogirdi I. P. Sukervanik boshqargan. Shu yillarda aromatik birikmalarni alkillash va atsillash sohasida katta ishlar qilindi va maktab yaratildi. O'zbekiston FA akademigi I. P. Sukervanik vafotidan so'ng (1968- y.) kafedraga uning shogirdi, hozirda marhum A. R. Abdurasuleva boshchilik qilgan. Uning rahbarligida organik sintez bo'yicha tadqiqotlar muvaffaqiyatli davom ettirildi.

Alkaloidlar kimyosi sohasida dunyoga tanilgan o'zbek olimlari, sobiq ittifoq FA haqiqiy a'zosi O. S. Sodiqov va muxbir a'zosi S. Yu. Yunusovlar ham organik kimyo kafedrasini bitirib chiqqan edilar.

Hozirgi kunda respublikamizdagi ko'pgina ilmiy tadqiqot institutlari va oliy o'quv yurtlari — O'zbekiston FA O'simlik mod-

dalari kimyosi, Bioorganik kimyo institutlarida va boshqa laboratoriyalarda 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 moddalar sintezidan iborat.

O'zbekistonda qator kimyoviy ishlab chiqarish korxonalari faoliyat ko'rsatmoqda. Ular sanoatni, xalq xo'jaligini va qishloq xo'jalik ishlab chiqarishini zarur mahsulotlar bilan ta'minlamoqda. Navoiy va Angren tog'-metallurgiya kombinatlari, Olmaliq elektrokimyo, Farg'ona, Buxoro neftni qayta ishlash hamda Farg'ona, Navoiy organik o'g'itlar, sun'iy tolalar ishlab chiqarish industriyalari 100 dan ortiq zamonaviy dori preparatlari va qishloq xo'jaligi uchun zamonaviy ekologik xavfsiz pestitsidlar ishlab chiqarish korxonalari mamlakatimizni to'la ta'minlaydi, Qo'ng'iroq soda zavodlari shular jumlasidandir.

Xulosa qilib aytganda, buyuk kimyogarlar asos solgan va ularning shogirdlari hamda izdoshlari davom ettirayotgan organik kimyo fani mamlakatimiz xalq xo'jaligini rivojlantirishda muhim omillardan biriga aylandi. Shu boisdan mamlakatimizda kimyo sanoatini, jumladan, organik sintez sanoatini rivojlantirishga katta e'tibor berilmoqda.

IKKINCHI BOB

KIMYOVIY BOG' TABIATI HAQIDA HOZIRGI ZAMON TASAVVURLARI

Kimyoviy bog'ning hosil bo'lishi va turlari

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. A. M. Butlerovning kimyoviy tuzilish nazariyasi, A. Kekulening uglerodning to'rt valentligi va benzolning tuzilishi haqidagi fikrlari, uglerodning tetraedrik tuzilishi haqidagi dadil g'oyani ilgari surib, an'anaviy stereokimyoga asos solgan olimlar Vant-Goff va Le-Belning ishlari ana shu masalani hal qilishga qo'yilgan dastlabki qadamlar edi. Tuzilish nazariyasi boshlang'ich davrda molekulani muayyan tartibda birikkan atomlar majmuasi deb qarab, birikish tartibini tuzilish formulalari ko'rinishida ifodalagan bo'lsa ham, atomlarni bog'lab turgan kuch tabiati, ya'ni tuzilish formulalaridagi shtrix chiziqning mohiyati hal etilmagan muammo bo'lib qolaverdi. Kimyoviy bog' nazariyasi elektron nazariya yaratilgandan keyin yangi pog'onaga ko'tarildi. Har qanday mukammal kimyoviy bog' nazariyasi ushbu savollarga javob bera olishi zarur:

1. Nima uchun atomlar bir-biri bilan birikadi? Nega ular har qanday nisbatda birikmaydi? Masalan, vodorod molekulasida H_2 yoki H_4 emas, faqat H_2 ko'rinishda mavjud.

2. Umuman, nega barcha atomlar bir-birlari bilan birikavermaydi? Ikkita vodorod atomi birikib molekula hosil qiladi-yu, lekin ikkita geliy atomidan geliy molekulasida hosil bo'lmaydi? Ta'kidlab o'tilganidek, kimyoviy bog' to'g'risidagi dastlabki nazariyani yaratgan Ya. Berselius fikricha, ba'zi atomlarda ortiqcha musbat, ba'zilarida esa manfiy zaryad mavjud. Ana shu qarama-qarshi zaryadlarning elektrostatik tortishib turishidan molekula hosil bo'ladi. Kislota, tuz, asos eritmalarining elektr tokini o'tkazishi, ularning eritmalarida manfiy va musbat ionlar mavjudligi haqidagi fikr o'sha paytda elektroliz hodisasi tufayli ma'lum edi. Lekin kislorod, azot, vodorod kashf qilinib, ularning molekulari ikki atomdan tashkil topganligi aniqlangandan keyin Berselius nazariyasining zaif tomoni ko'rinib qoldi. Bu nazariyaga binoan, kislorod molekulasida hosil bo'lishida bir atom musbat, ikkinchisi manfiy zaryadlangan bo'lishi lozim. Ammo bir xil atomlarning qarama-qarshi zaryadlanishi mumkin emas.

Atomlarning murakkab tuzilganligi aniqlangandan keyingina kimyoviy bog' to'g'risida birmuncha mukammal nazariyalar yaratish

mumkin bo'ldi. 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. Natijada zaryadli zarrachalar - ionlar hosil bo'ladi. Elektron bergan atom musbat, qabul qilgani esa manfiy ionga aylanadi. Qarama-qarshi zaryadlar - ionlarning elektrostatik tortishib turishidan molekula vujudga keladi:



Atomlar o'rtasidagi bunday bog' ion yoki elektrovalent, goho geteropolyar bog' deb atalishi ma'lum. Kossel nazariyasi H_2 , N_2 , Cl_2 , O_2 molekular tuzilishini tushuntirib bera olmadi.

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

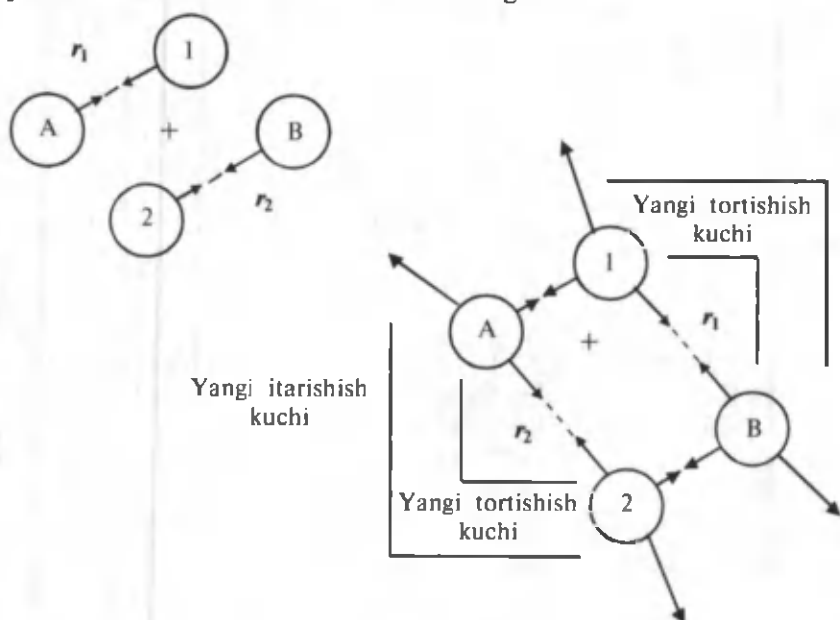


Hosil bo'lgan elektron jufti har ikkala atom uchun ham umumiy bo'lib, geliy atominiki singari barqaror dublet qavat hosil bo'ladi. Sirtqi qavatida bittadan ortiq elektron bo'lgan atomlar o'zaro birik-kanda esa elektron juftning umumlashuvi natijasida har qaysi atomning sirtqi qavat elektronlari geliydan 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'rniga o'zaro yaqinlashib juftlashishi sababini asoslab bera olmasligidadir.



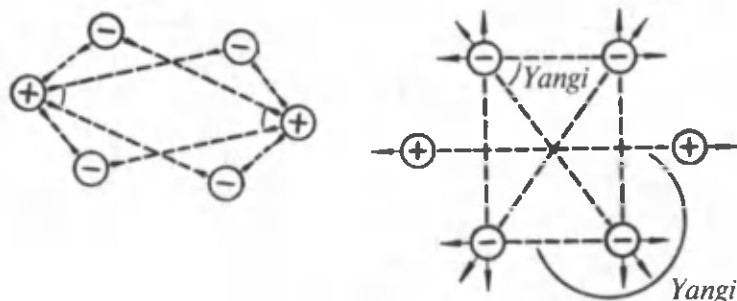
2.1-rasm. Vodorod molekulasining hosil bo'lishi.

2.1-rasmda ikkita vodorod atomidan molekula hosil bo'lishi tasvirlangan. Ushbu chizmada elektronlarning yadrodan r_1 va r_2 masofadagi bir lahzalik holati ko'rsatilgan. (A va B - vodorod atomlari, 1,2- elektronlarni bildiradi).

Ko'rinib turibdiki, avval har bir elektron faqat o'z yadrosiga tortilgan bo'lsa, hosil bo'lgan molekulada har ikkala yadroga ham tortiladi, ikkita yangi tortishish kuchi vujudga keladi. Lekin shu bilan birga elektron - elektron va yadro - yadro o'rtasida yangi itarishish kuchlari hosil bo'ladi. Tajriba ko'rsatadiki, yangidan yuzaga kelgan tortishish kuchlari itarilish kuchlaridan katta. Buning sababi quyidagicha tushuntiriladi: elektron butun molekula hajmida harakatlangani uchun u har ikkala yadroga yaqin, ikkinchi elektrondan esa uzoqroq bo'lishga intiladi. Ikkita elektron o'rtasidagi masofa uzoq

bo'lgani uchun yangidan hosil bo'lgan (elektron -elektron) itarishish kuchlarining biri yangi tortishish kuchlariga haraganda zaif. Yangidan vujudga keladigan itarishish kuchlari soni tortishish kuchlarinikiga tengligiga qaramasdan molekula hosil bo'ladi.

Geliy atomlari molekula hosil qilmaydi. Buning sababini yuqoridagiga o'xshash mulohazalar bilan tushuntirish mumkin.



2.2-rasm. Molekula hosil qilish uchun kerak bo'lgan geliy atomlari o'rtasidagi ta'sir kuchlari.

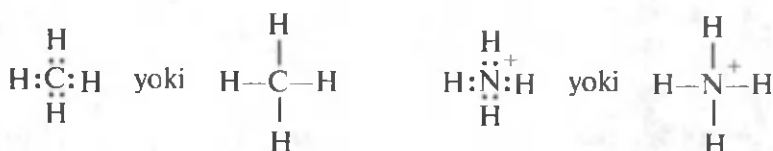
Alohida geliy atomida tortishish kuchi $4(2+2=4)$ ta, faraz qilingan geliy molekulasida esa bu birlik 8 ga teng bo'lishi kerak, 4 ta yangi tortishish kuchi vujudga keladi. Itarishish kuchlari esa alohida atomda $(1+1) = 2$ ta, molekulada esa 7 ta (shundan beshtasi yangidan hosil bo'lgan) (2.2-rasm). Yangidan hosil bo'lgan ta'sir kuchlari nisbati itarishish kuchlari foydasiga hal bo'lgan. Shuning uchun ham geliy molekulasi mavjud emas. Bu misollarda kimyoviy bog' hosil bo'lishi oddiy qilib tushuntirildi.

Valentlik, kovalentlik, oksidlanish darajasi. Birikmadagi ayni elementning boshqa elementlar atomlari bilan hosil qilgan elektron juftlar soni valentlik, shu juftlarni hosil qilishda element bergan elektronlar soni kovalentlik deb ataladi. Bir qarashda kovalentlik bilan valentlik bir xil tushunchadek bo'lib ko'rinadi. Masalan, vodorod molekulasida vodorod atomlari atrofida elektron juftlar soni atom beradigan elektronlar soniga teng. Lekin ba'zan elektron juftlar soni berilgan elektronlar sonidan ko'p yoki kam bo'lishi mumkin. Birin-

Li	↑			
Be	↑↓			
B	↑↓	↑		
C	↑↓	↑	↑	
N	↑↓	↑	↑	↑
O	↑↓	↑↓	↑	↑
F	↑↓	↑↓	↑↓	↑
Ne	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
	2s	2p		

Bunda ikkinchi pog'onadagi juftlashgan elektronlarning bittasi uchinchi pog'onaga o'tadi. Bunday o'tishda juda ko'p energiya sarf bo'lishi tushunarli.

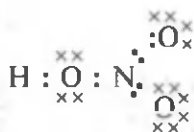
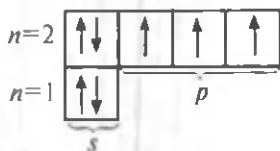
Ikkinchi davr elementlarining valentligi (atrofida tutib turishi mumkin bo'lgan elektron juftlar soni) to'rtga teng. Bunda ikkala atom o'rtasida umumlashgan juftlarga ko'zda tutiladi. Uglerodning kovalentligi bilan valentligi baravar, 4 ga teng. Uglerod to'rtta elektron berib, atrofida to'rtta juft hosil qiladi. U boshqa elektron juft qabul qila olmaydi. Azot bitta juft va uchta elektron, kislorod ikkita juft ikkita elektron, fluor uchta juft bitta elektron berish bilan to'rt valentlik namoyon qilishi mumkin. Lekin ikkinchi davr elementlaridan faqat uglerod va azot to'rt valentli bo'la oladi.



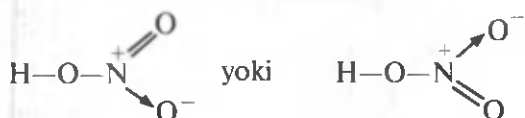
Litiy, berilliy va bor to'rt valentli bo'lishi uchun muvofiq ravishda uchta, ikkita va bitta elektron jufti qabul qilishi zarur. Bu elementlarda elektron berishga moyillik kuchli. Ular elektron qabul qila olmaydi. Bor va berilliy muayyan sharoitlardagina to'rt valentlik namoyon qilishi aniqlangan.

Kislorod va fluor elektron tortib olishga moyil element. Bular o'z juftlarini boshqa elementlarga berishi juda qiyin va shuning uchun to'rt valentli bo'la olmaydi. Ammo kislorod bitta juftini berib, uch valentli bo'lishi mumkin. Azotning elektron tortib olishga moyilligi kislorod va fluordek kuchli emas. Shuning uchun ham uchta elektronni umumlashtirish, bitta juftini berish hisobiga kutilgan to'rt valentlik bo'la oladi. *d*-elementlarning ko'pchiligi o'zida bo'sh *d*-orbitallar tutganidan, ular o'zgaruvchan maksimal valentlik namoyon qiladilar. Kompleks birikmalar bunga yaqqol misoldir.

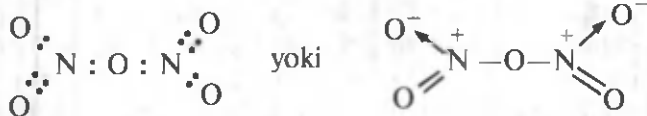
Ko'rib chiqilganlardan ma'lumki, valentlik ishoraga ega emas. U ayni element hosil qila oladigan elektron juftlari sonini bildiradi. Bu juftlar qanday usulda hosil bo'lishining ahamiyati yo'q. Ikkinchidan, ikkinchi guruh elementlari — Li, Be, B, O, F ning biz tanishgan sababga ko'ra to'rt valentli bo'la olmasligini hisobga olib, birikmalarda namoyon qiladigan kovalentligini shartli valentligiga teng deb qabul qilish mumkin. Uchinchidan, ikkinchi davr elementlarining birortasi ham to'rt dan yuqori valentlik namoyon qila olmaydi. Masalan, nitrat kislota azot to'rt valentlidir. Bu valentlikning uchtasi toq spinli elektronlar, bittasi bo'linmagan elektron jufti hisobiga yuzaga keladi.



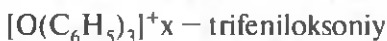
Molekuladagi azot atomining bog' hosil qilishga sarflangan toq spinli elektronlari va umumlashgan jufti qora nuqtalar ko'rinishida ifodalangan. Formulada o'ngdagi kislorod atomi bog' hosil qilishga o'zining birona ham elektronini sarflamagan. Bog' azotning umumlashmagan elektron jufti hisobiga yuzaga kelgan. U holda nitrat kislota molekulasini quyidagi formula to'g'ri ifodalaydi:



Azot (V) - oksidning formulasini ham xuddi shunday yozish o'rinli:



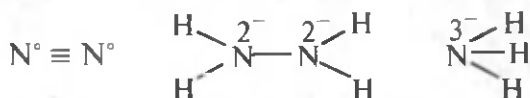
Formuladagi uchi o'tkir chiziq juftning azotdan shu kislorod atomiga berilganligini ko'rsatadi. Kislorod barcha birikmalarida o'zgarmas ikki valentlidir deyilishi ham o'rinli emas. Ba'zi hollarda u o'zining umumlashmagan jufti hisobiga bog' hosil qilishi mumkin. Masalan, oksoniy ioni (H_3O^+) da kislorod uch valentli. Ushbu ion tipidagi moddalar organik kimyoda ko'p uchraydi. Oksoniy birikmalar hosil bo'lishi uchun kislorod bilan bog'lanadigan elementlarda bo'sh orbitallar bo'lishi hamda kislorodning jufti shu atomga berilganda yuzaga keladigan manfiy zaryad butun molekulaga delokallanishi uchun imkoniyat bo'lishi zarur. Oksoniy birikmalarga bitta misol keltiramiz:



Vodorod xlorid va gipoxlorid kislotalar HCl , HClO da xlor atomi bir valentli bo'ladi. Lekin ularning birida u qaytaruvchi (Cl^{-1}), ikkinchisida oksidlovchi (Cl^{+1}) dir. Demak, valentlik tushunchasi molekuladagi atomning holtini ifodalay olmaydi. Shu bois oksidlanish darajasi degan tushuncha kiritilgan. Oksidlanish darajasini aniqlashda molekuladagi atomlar o'rtasidagi bog'ni hosil qilib turgan elektronlar bir atomdan ikkinchisiga butunlay o'tgan yoki elektrmanfiyligi

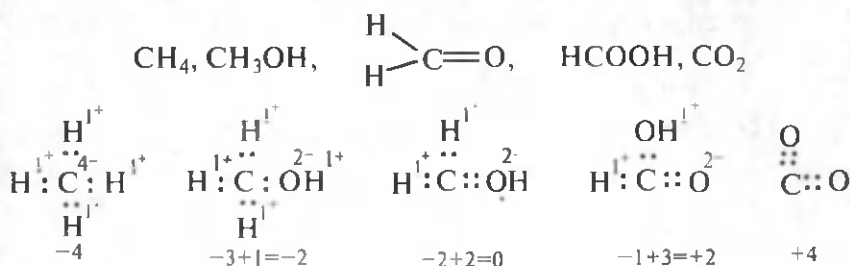
nisbatan yuqori bo'lgan atom tomonga to'la siljigan deb qaraladi. Elektronlarni bergan atom musbat, qabul qilgan atom manfiy oksidlanish darajasi namoyon qiladi. Oksidlanish darajasi molekula faqat ionlardan tashkil topgan deb qarab, hisoblab topilgan atomlardagi shartli zaryadlar sonidir. U elektron zaryadi birligida ifodalanadi va n harfi bilan belgilanadi (inglizcha *number* – son so'zining bosh harfini anglatadi).

Molekuladagi barcha atomlar oksidlanish darajalari algebraik yig'indisi nolga teng bo'ladi. Murakkab ionlarda esa bu yig'indi murakkab ion zaryadiga baravar. Ayni element turli birikmalarda bir xil valentli, lekin turli oksidlanish darajasini namoyon etishi mumkin.



Birikmalarda azot uch valentli, lekin uning oksidlanish darajasi muvofiq ravishda 0, -2, -3 ga teng. Nitrat kislotada azot to'rt valentli, uning oksidlanish darajasi +5 ga teng. Oksidlanish darajasi qiymati oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari tenglamalariga koeffitsiyentlar qo'yishga asos qilib olinadi.

Organik birikmalar tarkibiga kiruvchi elementlarning oksidlanish darajalarini aniqlash noorganik birikmalardagiga o'xshash. Organik kimyoda oksidlanish darajasi ba'zan elektrokimyoviy valentlik ham deyiladi. Kovalent bog'lar tutuvchi organik birikmalardagi atomlarning oksidlanish darajasini aniqlashda bog' hosil qiluvchi atomlar turlicha bo'lsa, elektron juft elektrmanfiyligi yuqori bo'lgan atom tomonga butunlay siljigan deb, bog' bir xil atomlardan tashkil topgan hollarda esa elektronlar har ikkala atomga baravar taqsimlangan deb qaraladi. Qayta taqsimlanishdan keyin atomlarda hosil bo'ladigan zaryad oksidlanish darajasini bildiradi. Oksidlanish darajasi algebraik qiymatining ortishi oksidlanish, kamayishi esa qaytarilishdir. Masalan,



qatorda uglerod atomining oksidlanish darajasi -4, -2, 0, +2, +4 tartibda o'zgaradi.

Ko'rinib turibdiki, metanda uglerod atomi to'rtta vodorod atomining bittadan elektronini «o'ziniki qilib olgan», natijada u to'rtta elektron zaryadiga ega bo'lgan. Metil spirtida esa uglerod atomi uchta vodorod atomidan elektronlar olib, aniqrog'i, o'rtadagi bog' elektronlarini o'zi tomon siljitib, kislorod atomiga bitta elektron beradi. Bu berilgan elektron tufayli uglerod atomida +1 birlik zaryad yig'iladi. Zaryadlarning algebraik yig'indisi $-3 + 2 = -1$.

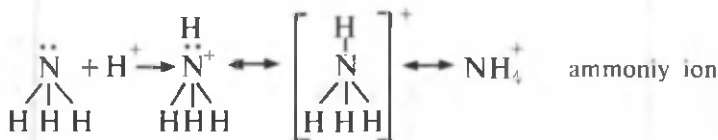
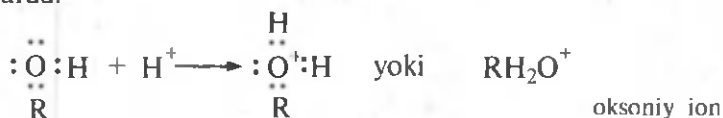
Ingold birinchi bo'lib elektron yoki elektron juftini qabul qiluvchi atom, molekula, ionni elektrofil, aksincha, elektron juftini beruvchi-qaytaruvchini nukleofil reagent deb atashni taklif qildi.

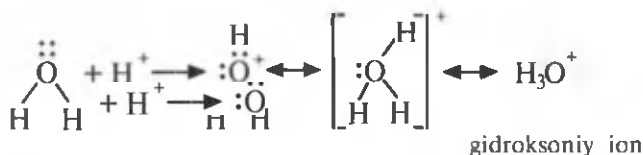
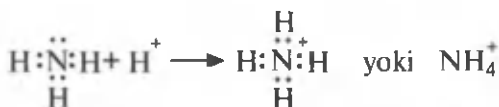
Organik kimyoda oksidlanish darajasi shartli tushuncha bo'lib, undan moddaning reaksiya natijasida o'zgargan oxirgi va dastlabki holatlarini taqqoslash uchun foydalaniladi. Uning reaksiya mexanizmiga aloqasi yo'q.

Organik birikmalardagi atomlar oksidlanish darajasining o'zgarishi bilan boradigan reaksiyalarga karbokation va karbanionlar hosil qilib kechadigan reaksiyalar kiradi. Organik kimyoda oksidlanish darajasining bir birlikka o'zgarishiga bitta elektron juftining boshqa atomga siljishi yoki o'tishi muvofiq keladi. Yuqorida elektron jufti emas, elektron siljiydi deb tushuntirildi. Ammo metil spirtida $C : O$ juftdagi uglerodning bitta elektroni yoki o'rtadagi juft kislorod atomi tomon siljiydi degan so'zlar ekvivalentdir.

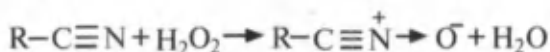
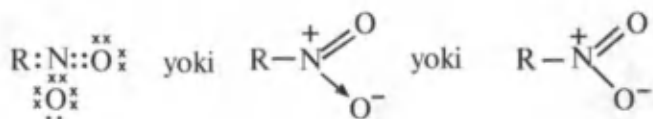
Donor-akseptor bog'. Ba'zi atomlarda bog' hosil qilishga sarflanmagan elektron juft mavjud. Ayrim atomlarda elektronlar tanqis. Masalan, NH_3 molekulasida azot atomi bitta, H_2O molekulasidagi kislorod atomida ikkita umumlashmagan elektron juft bor. Vodorod ioni (H^+) esa elektronini yo'qotgan zarrachadir.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

Azot donor, vodorod ioni esa akseptordir. Quyida keltirilgan misollarda:





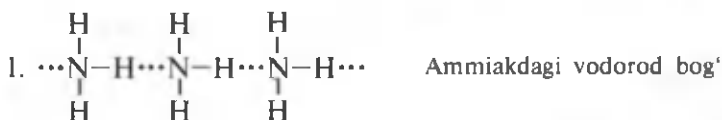
kation hosil bo'lishi ko'rinib turibdi. Koordinasion bog' kompleks birikmalarda ko'p uchraydi. Donor-akseptor bog'ning boshqa bir ko'rinishi semipolyar bog' hisoblanadi. U azot atomi kislorod bilan bog' hosil qilganda vujudga keladi va nitrobirikmalar hamda N-oksidlarda uchraydi. Semipolyar bog'ning hosil bo'lish mexanizmi bilan nitrat kislotaning tuzilishi misolida tanishib o'tildi. Semipolyar bog'ga boshqa misollar keltiramiz:

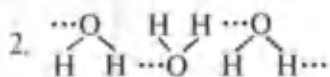


Organik birikmalar tarkibiga umumlashmagan elektron juft tutuvchi N, O, C, galogenlar kirganidan semipolyar bog' aminlar, aminokislotalar, aldegid va ketonlarda uchraydi.

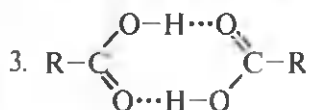
Vodorod bog'. Vodorod ion boshqa molekular tarkibidagi atomlarning elektron qavatlariga juda yaqinlashishi mumkin. Ion o'lchamining kichikligi bunga yordam beradi. Vodorod kationining boshqa molekuladagi atomlarning elektron qavatlariga bunday tortishishi tufayli o'ziga xos vodorod bog' hosil bo'ladi.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

Ikkita bir xil yoki ikkita har xil molekularlar o'rtasida vujudga keluvchi bog' molekulararo vodorod bog' deyiladi. Molekulararo vodorod bog'ga misollar keltiramiz:





Suvdagi vodorod bog'

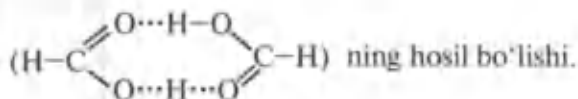


Karbon kislotalarning dimerlari

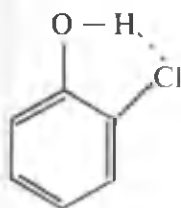
Molekulararo vodorod bog' ikki xil bo'ladi:

a) juda ko'p sondagi molekularning o'zaro birikishidan katta agregatlar hosil qiluvchi bog'lar. Bunga suv molekulasidagi vodorod bog'lar misoldir;

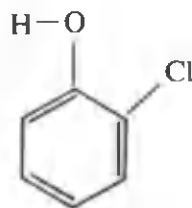
b) dimerlar hosil bo'lganda yuzaga keluvchi vodorod bog'lar. Masalan, chumoli kislota dimeri



Vodorod bog'ni bitta molekuladagi atomlar hosil qilsa, uni ichki molekulyar vodorod bog' deyiladi.

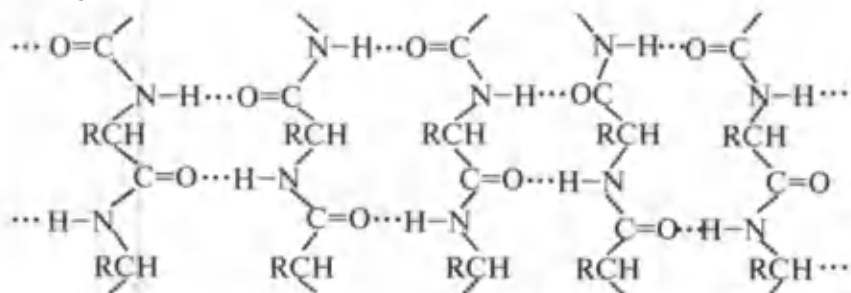


Sis-ortoxlorfenol



Trans-ortoxlorfenol

Sis-ortoxlorfenolda vodorod bog'ining mavjudligi, trans-izomerda esa uning yo'qligi ko'rinib turibdi. Shuning uchun sis-izomer trans-izomerga nisbatan barqaror. Vodorod bog'ning bu turi oqsillarda ko'p uchraydi:



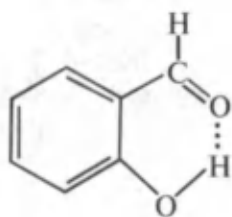
oqsillardagi vodorod bog'lar

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.

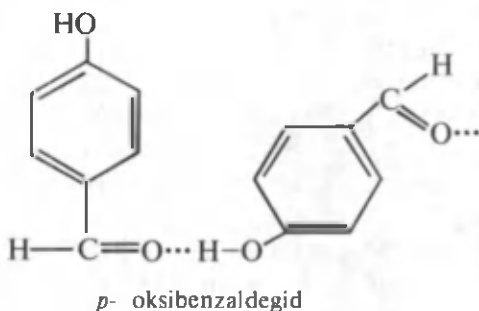
Ammiak, suv, vodorod fluorid, birlamchi va ikkilamchi aminlar, spirtlar, fenollar, mineral va karbon kislotalar vodorod bog' hosil qilgani tufayli ularda ba'zan kutilmagan fizik-kimyoviy xususiyatlar kuzatiladi.

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

Molekula ichidagi vodorod bog' tufayli salitsil aldegid n-oksibenzaldegidga nisbatan uchuvchan.



Salitsil aldegid

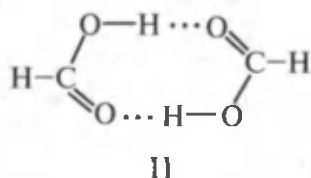
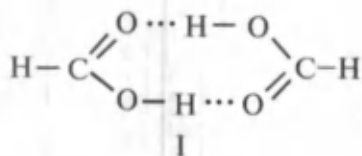


p- oksibenzaldegid

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'ning tabiati to'g'risida turli qarashlar mavjud. Birinchi nazariyaga ko'ra, vodorod ikki valentli deb qaraladi. U holda bir valenti uchun o'zining 1s, ikkinchi valenti uchun esa 2s yoki 2p orbitalini sarflashi zarur. Lekin 1s, 2s, 2p orbitallari energiyalari bir-biridan keskin farq qilgani uchun vodorod 2s va 2p orbitallari bilan bog' hosil qilishda ishtirok eta olmaydi, ya'ni bu gipoteza asossiz. Ikkinchi gipotezaga ko'ra, vodorod bog' hosil bo'lganda rezonans

strukturalar vujudga keladi. Rezonans mavjud bo'lgan molekularlar barqaror. Chumoli kislotaning dimerini ikki xil struktura bilan ifodalash mumkin:



Uchinchi gipotezaga ko'ra, vodorod bog' elektrostatik tabiatga ega, musbat va manfiy zaryadlarning o'zaro tortishib turishidan hosil bo'ladi. So'nggi gipoteza vodorod bog' tabiatini birmuncha to'la tushuntiradi. Agar vodorod bog' haqiqatan ham elektrostatik tabiatli bo'lsa, u Van-der-Vaals kuchlari tufayli vujudga keladi deyish o'rinli.

Kovalent bog' tavsifi

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. 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' uzunligi va refraksiya additiv kattaliklardir. Bog' energiyasi ham additiv kattalik hisoblanadi. Lekin moddaning hech bir xossasida qat'iy additivlik kuzatilmaydi. Molekulaning tarkibiy qismlari o'zaro ta'sirlashmasagina uning xossasi additiv bo'lishi mumkin. Additivlik asosida moddaning biror xossasini aniqlashda shunday deb qaraladi. Bunda alohida atom yoki guruhlar, bog'larning xususiyati hisobga olinadi, xolos. Misol uchun refraksiyani hisoblashda C=O bog' refraksiyasi, bu bog' qaysi birikmada bo'lishidan qat'i nazar, o'zgarmas biror qiymatga ega deb qabul qilinadi. Aslida bunday emas. Aldegid va ketonlardagi C=O bog' refraksiyasi uglerod (II)-oksid C=O refraksiyasiga teng emasligi bu fikrni tasdiqlaydi. Molekulaning tarkibiy qismlari doim bir-biriga ta'sir ko'rsatadi. Demak, qat'iy additivlikning bo'lishi mumkin emas.

Haqiqatan ham, hatto qonun sifatida qabul qilingan «molekulaning massasi undagi atomlar massalarining yig'indisiga teng» degan qoida ham doimo to'g'ri kelavermaydi. Chunki istalgan modda hosil bo'lganda reaksiyada energiya ajralib chiqadi yoki yutiladi.



Eynshteyn formulasi $E=mc^2$ ga binoan, massa va energiya to'g'ri proporsional bog'lanishda, energiya kamayganda massa ham kamayadi, ortganda esa ortadi. I reaksiyada reaksiyaga kirishayotgan moddalar energiyasining yig'indisi reaksiya natijasida hosil bo'lgan moddalarnikidan katta. Chunki reaksiyada sistema energiyasi va shunga muvofiq ravishda massa ham kamayadi. Boshqacha aytganda, bu reaksiyada hosil bo'lgan AB moddaning molekulyar massasi ta'sirlashayotgan $A + B$ atomlar yoki molekularlar massasidan kichik. Xuddi shunday mulohaza yuritib, II reaksiyada CD moddaning massasi C va D moddalar massasi yig'indisidan katta ekanligini isbotlash mumkin.

Odatdagi kimyoviy reaksiyalarda ajraladigan yoki yutiladigan energiya (E) $m=E/c^2$ tenglamaga muvofiq maxraj - yorug'lik tezligining kvadratiga nisbatan juda kichik miqdor bo'lganidan, massa (m) ning kamayishi yoki ortishi sezilmaydi. Juda katta miqdordagi energiya ajratadigan yadro hamda termoyadro reaksiyalarida esa kasrning surati katta songa teng va massaning kamayishi sezilarli bo'ladi, uni tajribada o'lchash mumkin (massa defekti). Xullas, molekuladagi tarkibiy qismlarning o'zaro ta'siri natijasida qat'iy additivlik mavjud bo'lmaydi. Shu boisdan additiv xossalarni hisoblashda ularga tuzatishlar (inkrement, ekzaltatsiya) kiritiladi.

Bog' energiyasi

Bog' energiyasi uning mustahkamligini bildiradi. 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. Bu energiya odatda kJ/mol yoki kkal/mollarda ifodalanadi.

Moddada bir xil bog'lardan bir nechta bo'lsa, bitta bog' energiyasini topish uchun molekulaning hosil bo'lish yoki dissiatsiyanish energiyasini bog'lar soniga bo'lish zarur.

Molekula hosil qilayotgan atomlarning elektrmanfiyligi bir-biridan qancha ko'p farq qilsa, bog' energiyasi shuncha katta bo'ladi. 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.

Uchbog' qo'shbog'ga nisbatan yuqori energiya zaxirasiga ega. C—C atomlar o'rtasidagi karrali bog'lar energiyasi C—N, C—O atomlardagi shunday bog'larnikidan kichik. 2.1-jadvalda turli xil oddiy va qo'shbog'lar energiyalari qiymatlari keltirilgan.

2.1-jadval

Oddiy bog'lar energiyasi (kJ/mol)¹

X—X		H—X		C—X		O—X	
H—H	104,2	H—F	134,6	C—F	116,0	O—H	110,6
C—C	82,6	H—O	110,6	C—H	98,7	O—P	145,0
Cl—Cl	58,0	H—Cl	103,2	C—O	85,5	O—Si	88,2
C—C	54,0	H—C	98,7	C—Cl	81,0	O—C	85,5
P—P	51,3	H—N	93,4	C—N	72,8	O—N	53,0
Br—Br	46,1	H—Br	87,5	C—Br	68,0	O—Cl	52,0
Si—Si	42,2	H—S	83,0	C—S	65,0	O—F	45,0
N—N	39	H—P	76,0	C—I	51,0	O—S	128,0
F—F	36,6	H—I	71,4				
I—I	36,1	H—Li	58,5				
O—O	35,0	H—Na	48,2				

Karrali bog'lar energiyasi (kJ/mol)

Uglerod-uglerod	$\text{C}—\text{C} \quad \text{C}=\text{C} \quad \text{C}\equiv\text{C}$
	82,6+63,2 145,8+53,8 199,8
Uglerod-azot	$\text{C}—\text{N} \quad \text{C}=\text{N} \quad \text{C}\equiv\text{N}$
	72,8+74,2 147,0+65,6 212,6

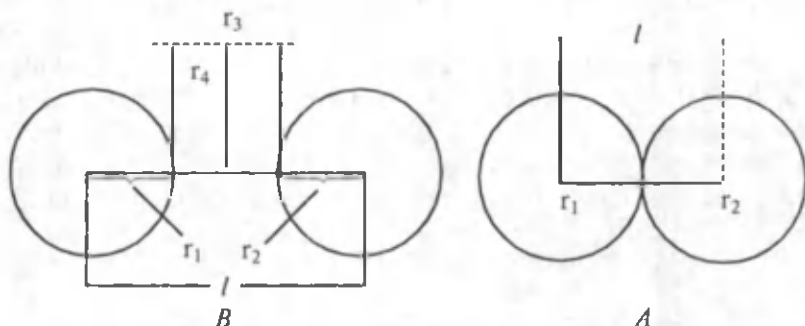
¹ Hozirgi vaqtda xalqaro birliklar sistemasi — SI (xalqaro sistema) qabul qilingan. SI bo'yicha normal sharoit — absolyut noldan hisoblangan T 273° Kelvin (aniqroq aytganda, 273,15° K) va 101325 N/m² bosim bilan ifodalanadi. SI bo'yicha 1 kaloriya 4,184 J ga teng.

Uglerod-kislorod	$\begin{array}{c} \text{C} - \text{O} - \text{C} = \text{O} \quad (\text{RHCO}) \\ 85,5 + 90,5 \quad 176 \end{array}$
Kislorod-azot	$\begin{array}{c} \text{N} - \text{O} - \text{N} = \text{O} \\ 53 + 92 \quad 145 \end{array}$

Kovaleht bog' uzunligi

Molekulani tashkil qiluvchi atomlar yadrolari orasidagi masofa bog' uzunligi deyiladi va u nm (nanometr), Å (angstrom) yoki sm (santimetr) da ifodalanadi.

Ikkita bir xil atom molekula hosil qilgan hollarda bog' uzunligi shu atomlar kovalent radiuslarining yig'indisiga teng.



Bir xil atomlar molekula hosil qilganda ular *A* chizmadagidek yaqinlasha olmaydi, ya'ni bir-biriga tegib turmaydi. Chunki atom yadrolari bir-biridan qochadi. Ushbu qochish elektron-yadro tortishish kuchlariga teng bo'lib, muvozanat holatida yadrolar o'rtasidagi masofa o'zgarmaydi. Demak, kovalent radius r_1 ga emas, $r_1 + r_2$ ga teng. Kimyoviy bog'langan atomlarning kovalent radiuslari yig'indisi bog' uzunligini beradi. Atomning kovalent radiusi bog' uzunligining yarmiga tengligi *B* chizmadan ko'rinib turibdi. I-ildovada turli bog'larning uzunliklari keltirilgan. Oddiy C—C bog'dan qo'sh C=C va uchbog' C≡C gao'tilgandabog' uzunligi kamayadi: 1,54 Å, 1,33 Å, 1,20 Å.

Har xil molekullardagi bitta bog'ning uzunligi turlichadir. Masalan, metil spirt (CH₃OH) dagi C—O bog'ning uzunligi 1,42 Å, karbon kislotalarda esa 1,39 Å ga teng. Bu kimyoviy bog' uzunligi bog'ni qurshab turgan atomlar tabiatiga qarab o'zgarishini ko'rsatadi. Bog' uzunligini bilish organik kimyoda juda muhim bo'lib, uni rentgen nurlari va elektronlar difraksiyasi yordamida aniqlanadi.

Kovalent radiuslarni hisoblash

Vodorod molekulasida bog' uzunligi $0,74 \text{ \AA}$ ga teng. Vodorod atomining kovalent radiusi yaxlitlab olinsa $0,37 \text{ \AA}$ ni tashkil etadi. sp^3 - gibridlangan uglerod atomi hosil qiluvchi C-H bog'larning uzunligi $1,10 \text{ \AA}$ ga tengligi ma'lum. U holda uglerod atomining kovalent radiusi $1,10 - 0,37 = 0,73 \text{ \AA}$ bo'lishi zarur. Olmos va grafit bilan o'tkazilgan spektral tadqiqotlar uglerodning kovalent radiusi olmosda $0,77 \text{ \AA}$, grafitda $0,71 \text{ \AA}$ ga tengligini ko'rsatdi. Xlor molekulasida Cl-Cl bog'ning uzunligi $1,988 \text{ \AA}$ ga baravar. Bundan xlor atomining kovalent radiusi $0,99 \text{ \AA}$ ga tengligini ko'rish mumkin. Demak, C-Cl bog'ning uzunligi $0,77 + 0,99 = 1,73 \text{ \AA}$ ga tengligi kelib chiqadi. Tajribada shunga yaqin natija olingan.

Ma'lumki, $C=C$ va $C \equiv C$ bog'lar uzunligi C-C oddiy bog' uzunligidan muvofiq ravishda $0,21 \text{ \AA}$ ga qisqa. Boshqa qo'sh va uchbog'larda ham shunday qisqarish ko'zatiladi. Masalan, azot va uglerodning kovalent radiuslaridan foydalanib, C-N bog'ning uzunligi $0,77 + 0,70 = 1,47 \text{ \AA}$ ekanligini topish mumkin. C=N bog'da uning uzunligi qisqarishi sababli $1,47 - 0,34 = 1,13 \text{ \AA}$ ga teng bo'lishi zarur. Tajribada $1,15 \text{ \AA}$ qiymat topilgan. C-H bog'lardagi vodorod atomining kovalent radiusi uglerodning gibridlanish¹ holatlari bilan bog'liq:

$$\begin{array}{ccccccc} \text{bog'} & \text{H-H} & \text{C}_{sp^2}-\text{H} & \text{C}_{sp^3}-\text{H} & \text{C}_{sp}-\text{H} & & \\ r_n & 0,37 \text{ \AA} & 0,33 \text{ \AA} & 0,34 \text{ \AA} & 0,36 \text{ \AA} & & \end{array}$$

2.2-jadvalda ba'zi atomlarning kovalent radiuslari keltirilgan.

2.2-jadval

Ba'zi atomlarning kovalent radiuslari ($\text{\AA}$)

Bog'	H	B	C	N	O	F
Oddiy bog'	0,37	0,79	0,77	0,70	0,66	0,64
Qo'sh bog'			0,67	0,60	0,55	
Uchbog'			0,60	0,55		

Atomlarning kovalent radiuslari qiymatidan foydalanib, ular o'rtasida vujudga keladigan turli kovalent bog'larning uzunligini hisoblash mumkin. Kovalent radiuslar spektroskopik va difraksion usullar yordamida aniqlanadi.

¹ Gibridlanish to'g'risida keyinroqqa qarang.

Valent burchak

To'g'ri molekuladagi atomlar yadrolarini birlashtiruvchi to'g'ri chiziqlar orasidagi burchak valent burchak deyiladi. Valent burchaklar 90° , 109° , 120° va 180° ga teng bo'lgan birikmalar ko'proq uchraydi. H_2O molekulasida $O-H$ bog'lar o'rtasidagi burchak $104^\circ 5'$ ga teng. Ammiakda esa u $107^\circ 28'$ ni tashkil qiladi. Aslida suv va ammiak molekulalarida bu burchaklar kichikroq qiymat, masalan, suvda 90° ga teng bo'lishi kerak edi. Buning sabablari keyinroq ko'rib o'tiladi. 2-ildovada 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.

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 potentsialidan 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:

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

bunda: J — birlamchi 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

Poling vodorod uchun bu qiymat 2,2 ga tengligini aniqladi. Elektrmanfiyligi 2,2 va undan kichik elementlar elektrmusbat, 2,2 dan katta qiymatga ega bo'lganlari esa elektrmanfiy deb qabul qilindi (3-ilova).

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 molekularidagi elementlarning elektrmanfiyligi 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 juda bog'liq. Reaksiyalarning mexanizmini bilish organik kimyoda juda muhimligi o'z-o'zidan tushunarli. Elektrmanfiylik qat'iy fizik kattalik emas. Uni tajribada bevosita aniqlab bo'lmaydi. Ikkinchidan, elektrmanfiylik ionlanish potentsiali va elektronga moyillik kabi tushunchalardan farq qilib, aniq o'lchov birligiga ega emas. Uchinchidan, element elektrmanfiyligining qiymati doimiy bo'lmasdan, shu element tabiatiga bog'liq. Ko'p atomli organik moddalar molekulasida atomlarning elektrmanfiyliklari o'rniga bir valentli o'rinbosarlarning effektiv elektrmanfiyligi tushunchasidan foydalaniladi. Buning uchun organik modda molekulasidagi biron σ -bog' tanlab olinadi va shu bog' orqali bog'langan qismlar bir valentli o'rinbosarlar deb qaraladi (X_1-X_2 kabi). X_1 va X_2 o'rinbosarlarning effektiv elektrmanfiyliklari bir xil bo'lsa, σ -bog'ning elektron buluti o'rinbosarlar o'rtasida simmetrik taqsimlanadi. Bu X_1 va X_2 lar bir xil o'rinbosar bo'lganda kuzatiladi. O'rinbosarlarning effektiv elektrmanfiyligi shu o'rinbosarlar tarkibiga kiruvchi atomlarning tabiati va uglerod atomining holati bilan ham bog'liq. Molekula hosil qilayotgan atomlarning elektrmanfiyligi bir-biridan ko'p farq qilsa, elektron bulut yadrolar o'rtasida bir tekis taqsimlanmaydi. U elektrmanfiyligi katta bo'lgan atom tomonga siljiydi. Natijada molekulaning bir tomoni nisbatan manfiy, ikkinchi qismi musbat zaryadlanadi.

Atomlar qutbli bog'lar yordamida birikkan bo'lsa, molekulani ham qutblangan deyiladi. Molekulaning qutblanganlik darajasini baholash uchun dipol momenti degan kattalik kiritilgan. Miqdorlari bir-biriga teng, ikkita qarama-qarshi zaryaddan tashkil topgan sistema dipol deyiladi.

Zaryadlar orasidagi masofa L ga teng deylik. Zaryadlar miqdori q ning L ga ko'paytmasi dipol moment deyiladi:

$$\mu = q \cdot \ell$$

q — elektrostatik zaryad birligi. Masalan, H_2O uchun:

$$L = 0,384 \cdot 10^{-8} \text{ sm,}$$

$$q = 4,8 \cdot 10^{-10} \text{ el. st. zaryad birligi,}$$

$$\mu = (4,8 \cdot 10^{-10}) \cdot (0,384 \cdot 10^{-8}) = 1,84 \cdot 10^{-18} \text{ el. st. zaryad birligi.}$$

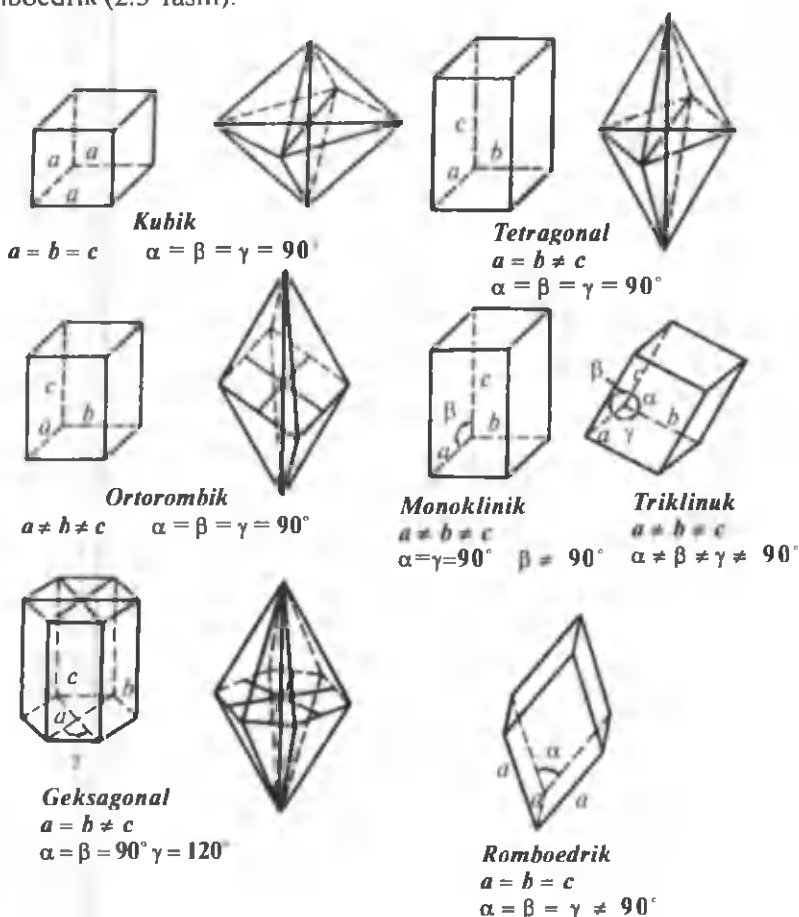
Dipol momentining birligi qilib Debay qabul qilingan. $1D = 10^{-18}$ el. st. zaryad birligi/sm ga teng. U holda suvning dipol momenti $1,84$ Debayga baravar. 4-ildavda turli molekularning dipol momentlari keltirilgan. CCl_4 , CO_2 molekularining dipol momentlari nolga teng, lekin ular qutblangan. Ushbu molekularlarda musbat va manfiy zaryadlarning joylashishi simmetrik bo'lganidan ularning og'irlik markazlari ustma-ust tushadi. Shunday qilib, dipol moment kovalent bog'ning qutblilik darajasini belgilaydi. Molekuladagi alohida bog'larning dipol momentlarining yig'indisi molekulaning dipol momentiga teng. Undagi kimyoviy bog'lar turli tomonga yo'nalganligidan alohida bog'larning dipol momentlarini qo'shishda parallelogramm qoidasidan foydalaniladi. Natija dipol molekulaning dipol momentini ko'rsatadi. Organik modda molekulasidagi alohida bog'larning dipol momentlarini bevosita aniqlab bo'lmaydi. Amalda butun molekulaning dipol momenti topiladi. Dipol momentlar mikroto'lqinli spektroskopiya yordamida ham aniqlanishi mumkin. Agar alohida bog'larning dipol momentini aniqlash zarur bo'lsa, molekula uchun topilgan dipol momenti parallelogramm qoidasi asosida ajratiladi. Lekin bunda bog'larning yo'nalishlari orasidagi valent burchaklar ma'lum bo'lishi zarur. Ko'rinib turibdiki, molekulaning va undagi alohida bog'larning dipol momentlari ma'lum bo'lsa, valent burchaklarni hisoblab topish mumkin. Valent burchaklarning aniqlanishi molekulaning fazoviy shakli aniqlandi demakdir.

Odatda dipol momenti qiymatlari oldiga (–) yoki (+) ishora qo'yiladi. Minus ishora radikal R bilan bog'langan o'rinbosar (X) ning elektrmanfiy xarakterini, elektron bulutlarni o'ziga tortishini va dipolning manfiy qutbi ekanligini bildiradi. Musbat ishora esa u dipolning musbat qutbini tashkil qilishini anglatadi. Masalan, alkil va arilgalogenidlarning dipol momentlari qiymati manfiy, $C_6H_5 \cdot R(R=CH_3, N(CH_3)_2)$ kabi birikmalarniki esa musbat qiymatga ega. Dipol momentlarni bilishning organik kimyoda ahamiyati katta.

Van-der-Vaals kuchlari haqida tushuncha

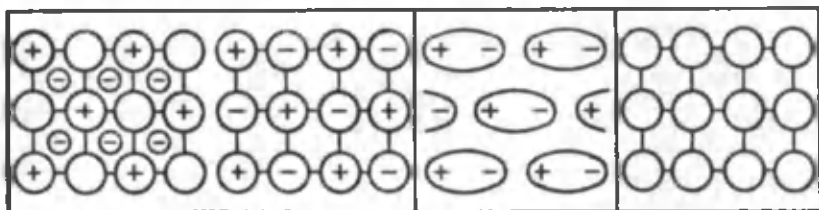
Bu kuchlar tabiatini bayon qilishdan oldin moddaning agregat holati xususida qisqacha to'xtalib o'tamiz. Chunki agregat holat ana shu kuchlar bilan bog'liq. Ma'lumki, moddalar to'rt xil: qattiq, suyuq, gazsimon, shuningdeq plazma holatda bo'ladi. Plazma holat juda yuqori — million gradus va undan ortiq haroratda atomlar parchalanib, «yalang'och» yadro va alohida elektronlar «aralashmasi» hosil bo'lganda vujudga keladi.

Qattiq holatdagi moddalar qat'iy bir geometrik shakldagi kristall panjaralardan tashkil topgan. Bunday geometrik shakllar asosan yettita: kubik, trigonal, ortorombik, monoklinik, triklinik, geksagonal va romboedrik (2.3-rasm).



2.3-rasm. Qattiq moddalar kristall panjaralarining geometrik shakllari.

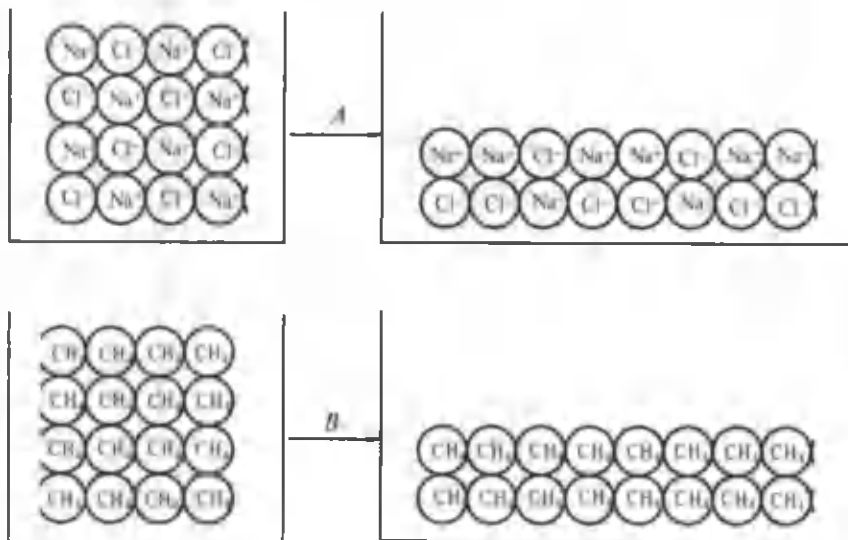
Panjara uchlarida qanday zarrachalar turishiga qarab kristall panjaralar ion, kovalent, molekulyar va metall turlarga ajratiladi (2.4-rasm). Ion kristall panjaralarda uning uchlarida ionlar turadi. Har bir musbat yoki manfiy ion hamma tomondan qarama-qarshi zaryadli ionlar bilan qurshab olingan. Ionlar o'rtasidagi tortishish kuchlari elektrostatik tabiatga ega.



2.4-rasm. Kristalldagi zarrachalar o'rtasidagi bog'lanish turlari.

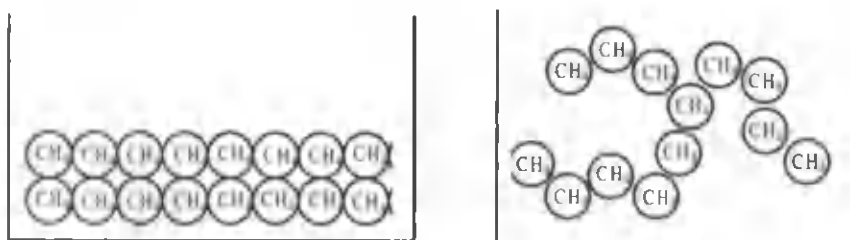
Kristall panjara uchlarida turgan ionlar amplitudasi uncha katta bo'lmagan tebranma harakatda bo'ladi va panjara uchlaridan uzoqqa siljiy olmaydi. Bunday harakat faqat ion panjarali moddalar emas (kristall panjara uchlarida atom yoki molekulalar turishidan qat'i nazar), jamiki qattiq holatdagi moddalar uchun xosdir. Barcha qattiq moddalardagi panjara uchlarida turuvchi ion, atom, molekulalarning tebranma harakat energiyasi shu zarrachalar o'rtasidagi tortishish energiyasidan kichik bo'ladi. Shu boisdan panjara uchlaridagi zarrachalar o'z o'rnida saqlanib turadi. Tarkibida elektrmanfiyligi bir-biridan keskin farq qiladigan atomlar tutuvchi molekulalar ion-kristall panjaralar hosil qiladi. Osh tuzi molekulasining kristall panjarasi bunga misoldir. Ion bog' energiyasi yuqori bo'lganidan uni uzish qiyin. Shuning uchun ham ion tuzilishli birikmalarning suyuqlanish va qaynash harorati juda yuqori. Qolaversa, ion kristall panjaralarda ionlar o'rtasidagi masofa haddan tashqari kichik, ionlar bir-biriga tegib turadi. Shuning uchun ham ularning zichligi katta, hajmi esa kichik. Biror qattiq moddani suyuqlantirish zarur deylik. Sarflangan energiya panjaradagi ion, atom, molekulalarning issiqlik harakati energiyasini oshiradi. Bu energiya zarrachalarning o'zaro tortishish energiyasidan biroz oshganda ularning tebranma harakati amplitudasi kuchayib, ular siljiydigan bo'lib qoladi va bir-biridan ma'lum masofaga uzoqlashadi. Zarrachalar o'rtasidagi bog' uzilganda shunday bo'ladi. Moddaning kristall panjarasi buzilib, u suyuqlanadi. Lekin zarrachalar hali o'zaro kontaktda bo'lib turadi. Bir-biriga nisbatan siljiganida (tebranganda) ular o'rtasidagi kimyoviy bog'lar uzilib, yangidan hosil bo'lib turadi. Zarrachalarning kristall panjaradagi zich va ixcham joylashishi o'zgarganda, ya'ni modda suyuqlanganda

esa undagi ixchamlik va batartiblik buziladi. Natijada hajm ortadi, zichligi esa qattiq holatdagiga nisbatan kamayadi. Modda suyuqlanganda uning hajmi ortishi ana shunday tushuntiriladi.



2.5-rasm. Ion (A) va molekulyar (B) kristall panjarali moddaning suyuqlanishi.

Qattiq holatdagi ion birikmalaridan farq qilib, molekulyar panjaralilar past haroratlarda suyuqlanadi. Chunki ularning zarrachalari o'rtasidagi o'zaro tortishish kuchlari zaif (2.5-rasm, B). Modda yana qizdirishda davom ettirilsa, qanday hodisa kuzatiladi? Suyuqlikdagi zarrachalarning tebranma, aylanma va siljish harakatlari kuchayadi. Natijada bir-biri bilan tortishishi yo'qolib, ular erkin bo'lib qoladilar. Bu gazsimon holatdir (2.5.1-rasm):



2.5.1-rasm.

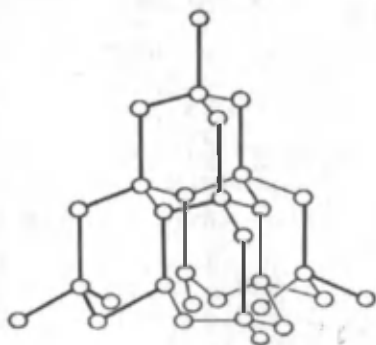
Shunday qilib, harorat ortishi bilan moddalar ulardagi zarrachalar qat'iy bir tartibda hamda shaklda joylashgan holatdan gazsimon -

ular betartib joylashgan va bir-biri bilan kontaktini yo'qotgan ko'rinishga o'tadi. Ushbu holatlar oralig'ida sistema suyuq holatda bo'ladi. Demak, gazlarda gaz molekulalarining issiqlik harakati energiyasi ular o'rtasidagi tortishish kuchlaridan ustunlik qiladi va molekulalar o'zaro to'qnashgunga qadar bosib o'tadigan masofa ularning o'lchamlariga nisbatan juda katta. Bu gazlar siqiluvchanligining yuqori, zichligining esa kichik bo'lishiga, shuningdek, harorat ta'siriga suyuqliklarga nisbatan sezgir bo'lishiga sababchidir. Bundan tashqari, gazlarda suyuqliklardan farq qilib aniq hajm bo'lmaydi. Lekin gazlar ham, suyuqliklar ham qattiq moddalardan farqli ravishda biron-bir shaklga ega emas. Gazsimon modda bosimni o'zgartirmasdan sovitilganda suyuq holatga o'tadi. Chunki harorat pasaytirilganda zarrachalarning issiqlik harakati susayib, ularning o'zaro tortishish energiyasidan kichik bo'lib qoladi. Sovitish davom ettirilsa, suyuqlik qotadi. Sistema uning zarrachalari o'rtasidagi tortishish kuchlari ancha katta bo'lgan qat'iy bir shaklni oladi.

Kovalent kristall panjarali birikmalarda panjara uchlarida atomlar turadi. Ular o'zaro kovalent bog' orqali birikkan. Olmosning kristall panjarasi ana shunday tuzilgan (2.5.2-rasm):

Shu boisdan kovalent kristall panjara tuzilishli moddalarning suyuqlanish haroratlari yuqori bo'ladi. Ular ion panjarali birikmalardan farq qilib, elektr tokini o'tkazmaydi. Chunki erkin (valent) elektronlari bog' hosil qilishga sarflangan. Panjara uchlarida esa neytral atomlar turadi.

Modda qanday agregat holatida bo'lishidan qat'i nazar, uni tashkil qiluvchi zarrachalar o'rtasida o'zaro tortishish kuchlari mavjud. Molekula



2.5.2-rasm.

ichidagi atomlarning bu ta'sirlanish kuchlari mohiyati bilan kovalent yoki ion bog'lanishlar ekanligi ham ma'lum. Moddaning agregat holati ana shu kuchlar kattaligi bilan belgilanadi. Lekin agregat holat boshqa ta'sirlashishlarga ham bog'liq. Masalan, inert gazlar atomlari odatdagi sharoitlarda bog'lanish hosil qilmaydi va o'zaro ta'sirlashmaydi. Ammo absolyut nol gradus atrofida inert gazlarni suyultirish yoki qattiq holatga o'tkazish mumkin. Bu yuqoridagi mulohazalarni tasdiqlaydi. Ikkinchidan, CH_4 , N_2 , H_2 va boshqa gazlarda valent elektronlar molekuladagi kimyoviy bog'larni hosil qilishga sarflangan va ushbu birikmalarda molekulalararo bog' hosil qilish uchun imkoniyat yo'q. Lekin ochiq idishdagi gaz molekulalari

bir-biridan ajralib, turli tomonga tarqalib ketmaydi. Demak, molekulalar o'rtasida biz yuqorida ko'rganimizga o'xshamagan tortishish kuchlari bo'lishi zarur. Bu kuchlar nisbatan juda zaif bo'lib, ularni molekulalararo kuchlar yoki ularning mavjudligi haqida birinchi bo'lib fikr bildirgan olim sharafiga Van-der-Vaals kuchlari deyiladi. Van-der-Vaals kuchining kattaligi xususida tasavvur hosil qilish uchun shunday misol keltiramiz. Xlor molekulasining sublimatlanish (kristall holatdagi xlorni gaz holatiga o'tkazish uchun zarur bo'lgan) energiyasi 20,92 kJ/molga teng bo'lgan holda, Cl—Cl bog' energiyasi 238,48 kJ/molni tashkil etadi. Ko'rinib turibdiki, xlor molekulalarini o'zaro bog'lovchi ta'sir ikkita xlor atomini birga tutib turuvchi kuchlarga nisbatan bir necha baravar zaif. Van-der-Vaals kuchlarining mavjudligi quyidagi omillarga bog'liq:

1. Molekulaning doimiy dipol momentiga ega bo'lishi. Natijada molekulalar dipolning qarama-qarshi tomoni bilan bir-birini elektrostatik tortib turadi. Masalan, qutbli bog'lar tutuvchi HCl, H₂O, spirtlar, karbon kislotalar, aminlar va boshqa sinf birikmalarida ana shunday dipol-dipol tortishish ta'siri mavjud.

Tortishish energiyasi $E = \frac{2\mu^4}{3r^6 kT}$ formula bilan ifodalanadi.

Bunda: μ — doimiy dipol momenti; r — dipollarning markazlari orasidagi masofa, k — Bolsman doimiysi; T — absolyut harorat.

2. Molekulaning qutblanishi natijasida induktiv dipol momentining vujudga kelishi. Biror molekula atrofidagi qutbli molekulalar ta'sirida qutblanishi mumkin. Natijada dipol — induksion dipol tortishish kuchlari yuzaga keladi. Bu kuch energiyasi

$$E = - \frac{2\alpha\mu^2}{r^6}$$

formula orqali ifodalanadi.

Bunda α — qutblanuvchanlik.

3. H₂, Cl₂, CH₄, N₂ kabi molekulalar qutbsiz tuzilishiga ega. Demak, ularda yuqoridagi har ikkala ta'sir kuchlari ham mavjud emas. U holda ularni qattiq yoki suyuq holatga o'tkazish mumkinligini qanday tushuntirish mumkin?

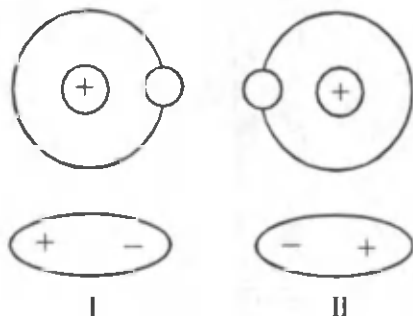
1930-yilda London ushbu molekulalar o'rtasida dispersion ta'sir kuchlari mavjud degan fikrni aytdi va bu tortishish energiyasi

$$E = - \frac{3\alpha^2 h\nu_0}{4r^6}$$

ga tengligini isbotladi. Bunda $h\nu_0$ — har bir atom yoki molekula uchun o'ziga xos energiya.

Dispersion kuchlar mavjudligining mohiyati quyidagicha: elektronlarning atomdagi harakati hech qachon simmetrik bo'lmaydi. Qandaydir lahzada elektron yadroning bir chetida, keyingi daqiqada esa ikkinchi tomonida bo'ladi (2.5.3-rasm):

Shunday qilib, I holatni ham, II holatni ham oniy (bir lahzalik) dipol deb qarash mumkin. Bu oniy dipollar, o'z navbatida, qo'shni atom va molekulalarda bir lahzalik induksion dipollar hosil qiladi. Sodda qilib tushuntirilganda molekula va atomlar yo'nalishi har lahzada o'zgarib turadigan oniy dipollar majmuasidir. Ana shu oniy dipollar tufayli idishdagi H_2 , Cl_2 , F_2 kabi



2.5.3-rasm.

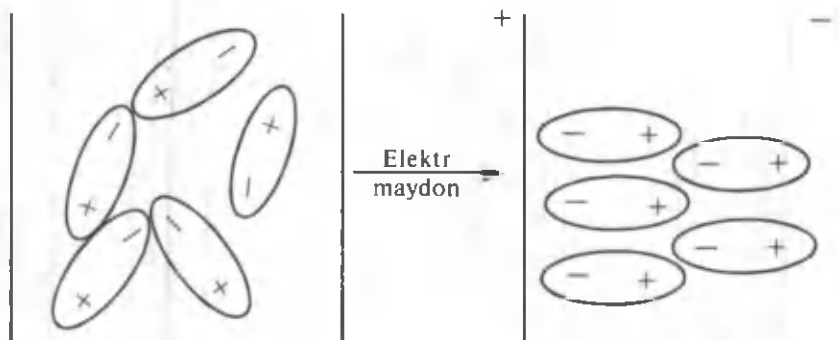
gazsimon molekulalar tarqalib ketmaydi. Lekin bu tortishish kuchlari ta'kidlanganidek juda zaif. Dispersion kuchlar istalgan atomlar va molekulalar o'rtasida mavjud. Molekula simmetrik va qutblanmagan bo'lsa, ular o'rtasidagi Van-der-Vaals ta'sir faqat dispersion kuchlar hissasiga to'g'ri keladi. Agar u qutbli bo'lsa, dastlabki ikkita - dipol-dipol va dipol-induksion-dipol kuch ustunlik qiladi.

Moddaning molekulyar massasi ortishi bilan dispersion ta'sir kuchayadi. Masalan, fluor va xlor odatdagi sharoitlarda gaz, brom suyuqlik, yod qattiq modda.

Ikkita atom yaqinlashsa, dastlab ular o'rtasida tortishish ortadi. Maksimal yaqinlashish sodir bo'lganda o'zaro tegay deb qolganda ular o'zaro itarila boshlaydi. Bunda xuddi shunday tortishish kuchlarining Van-der-Vaals itarilish kuchlari bilan almashinadi. Maksimal yaqinlashish sodir bo'lgan paytda yadrolar o'rtasidagi masofa shu atomlarning Van-der-Vaals radiuslari yig'indisiga tenglashadi. Demak, o'zaro bog'lanmagan atomlar o'zining Van-der-Vaals radiuslari yig'indisiga teng masofagacha bir-biriga yaqinlashishlari mumkin. Masofa undan qisqarsa, atomlar siqilishga qarshilik ko'rsatadi.

Kovalent bog'ning qutblanuvchanligi

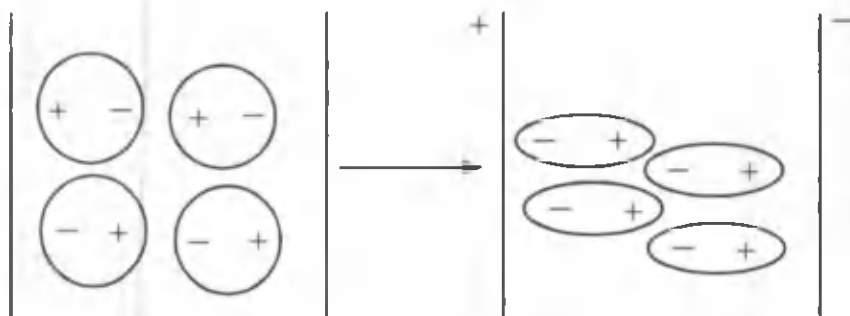
Kovalent bog' uchun qutblanuvchanlik xususiyati xos. Biror qutbli molekula elektr maydoniga kiritilganda undagi manfiy zaryadlar elektr maydonining manfiy qutbiga, manfiy zaryadlar esa uning musbat qutbi tomon siljiydi. Natijada molekulaning dipol momenti ortadi. Chunki dipol uzunligi ortib, molekula cho'ziladi. Molekula qutbliligidan bu tarzda o'zgarishiga oriyentatsion qutblanish deyiladi.



2.5.4-rasm.

Elektr maydonni ayni molekuladagi atomlarning yadro va bunda elektronlari hosil qilishi ham mumkin. Bunda molekula ichidagi qutblanish sodir bo'ladi. Elektr maydon boshqa molekulalardagi atomlar tufayli yuzaga molekulalararo kelsa, bu molekulalararo qutblanish yuzaga keladi. Oriyentatsion qutblanish haroratga bog'liq. Harorat ortganda oriyentatsion qutblanish susayadi. Chunki haroratning ko'tarilishi molekulalar harakatlanishini kuchaytirib, ularning elektr maydonda tartibli joylashishini buzadi.

Qutbsiz kovalent bog'li molekula elektr maydonga kiritilganda ham u qutblanishi mumkin. Bunda molekuladagi elektronlar elektr maydonning musbat qutbga, proton-yadrolar manfiy qutbi tomon harakatlanadi va dipol hosil bo'ladi. Elektronlarning siljishidan elektron qutblanish, yadrolarning siljishidan esa, atom qutblanish vujudga keladi. Qutblanishning bu turini deformatsion yoki induksion qutblanish deyiladi. Uning vujudga kelishini quyidagicha ifodalash mumkin (2.5.5-rasm):



$$P_{\text{ind}} = P_{\text{elektron}} + P_{\text{atom}}$$

2.5.5-rasm.

Induksion qutblanish doimiy dipoldan farq qilib, tashqi elektr maydon olinganda yo'qoladi. Ushbu qutblanish molekuladagi atomlarning o'lashi hamda elektronlar soni ortishi bilan kuchayadi.

Oriyentatsion va induksion qutblanishlar yig'indisini molekulyar qutblanuvchanlik deyiladi:

$$P_m = P_0 + P_i \text{ yoki}$$

$$P_m = P_0 + P_{el} + P_{at}$$

Molekulaning qutblanuvchanligi tashqi elektr maydonning chastotasiga ham bog'liq. Pastroq 10^{12} Hz dan kichik chastotalarda molekulalar va ulardagi atom hamda elektronlar tashqi maydon yo'nalishining o'zgarishiga mos holatda joylashadi. Boshqacha aytganda, har uchala qutblanish (P_0 , P_{el} , P_{at}) ham mavjud bo'ladi. Birmuncha yuqori 10^{12} – 10^{14} Hz chastotalarda molekulalar tashqi maydon yo'nalishiga qarab joylasha olmaydi va oriyentatsion qutblanish, yo'qoladi. Chastota yanada oshirilsa (10^{14} Hz) yadrolarda ham shunday hodisa kuzatiladi va atom qutblanish ham nolga teng bo'lib qoladi. Demak, yuqori chastotalarda molekulalarning qutblanuvchanligiga faqat elektron qutblanish hissa qo'shadi.

Induksion qutblanish natijasida vujudga keladigan dipol momenti maydon kuchlanganligiga to'g'ri proporsional:

$$\mu_{ind} = \alpha E,$$

α – proporsionallik koeffitsiyenti bo'lib, qutblanuvchanlikni bildiradi.

Biron gazsimon yoki suyuq muhitda ikkita zaryadli zarracha o'rtasidagi ta'sir kuchi vakuumdagiga nisbatan necha marta kamayishini ko'rsatuvchi kattalikni shu muhitning singdiruvchanligi yoki dielektrik konstantasi deyiladi va ϵ harfi bilan belgilanadi. Suv uchun dielektrik konstanta 81 ga teng. Bu suvda ikkita zaryadli zarracha o'rtasidagi ta'sirlashish vakuumdagiga nisbatan 81 marta kamayadi demakdir. 1850 yili Mossotti molekulyar qutblanuvchanlik

$$P_m = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} \quad (2.1)$$

ga tengligini aniqladi, bunda: m – modda (muhit) ning molekulyar massasi; ρ – uning zichligi; ϵ – dielektrik singdiruvchanlik.

Keyinchalik Debay oriyentatsion qutblanishni hisoblash formulasini topdi:

$$P_{or} = \frac{4}{3} \pi \cdot N_O \left(\frac{\mu^3}{3KT} \right), \quad (2.2)$$

bunda: N_0 – Avogadro soni; k – Bolsman konstantasi; T – absolyut harorat; μ – molekulaning doimiy dipol momenti.

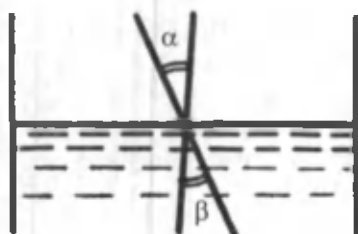
Induksion qutblanish

$$P_1 = \frac{4\pi N_0}{3} \cdot \alpha \quad (2.3)$$

bo'ladi, bunda: α – qutblanuvchanlik.

$$\text{Demak, } \frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} \cdot \frac{M}{\rho} = P_M = \frac{4\pi N_0}{3} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right) = \underbrace{\frac{4\pi N_0}{3} \alpha}_A + \underbrace{\frac{9}{4} \cdot \frac{\pi \mu^2}{k} \cdot \frac{1}{T}}_B;$$

$$P_m = A + B \cdot \frac{1}{T} \quad \text{yoki} \quad P_m = A + \frac{1}{T} \quad (2.4)$$



$$n = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}$$

2.5.6-rasm.

Harorat ortganda R_m ning kamayishi tenglamadan ko'rinib turibdi. Chunki oriyentasion qutblanish susayadi. (2.4) tenglama modda qutblanishining absolyut harorat bilan chiziqli bog'lanishini ifodalaydi. Yorug'lik nazariyasidan ma'lumki, yuqori chastotalarda $\varepsilon = n^2$ ga teng. n – muhitning sindirish ko'rsatkichi bo'lib, yorug'likning vakuumdagi tezligining uning muhitdagi tezligiga nisbatidir $n = C/V$.

Sindirish ko'rsatkichini yorug'likning tushish burchagi sinusining sinish burchagi sinusiga nisbati bilan ham ifodalanadi (2.5.6-rasm).

Sindirish ko'rsatkichi muayyan haroratda tushayotgan nurning to'lqin uzunligi bilan bog'lanishda bo'lib, tushish burchagiga bog'liq emas. Shuning uchun ham sindirish ko'rsatkichi uni o'lchangan nurning to'lqin uzunligi va harorat bilan birga ko'rsatiladi: n_{589}^{20} .

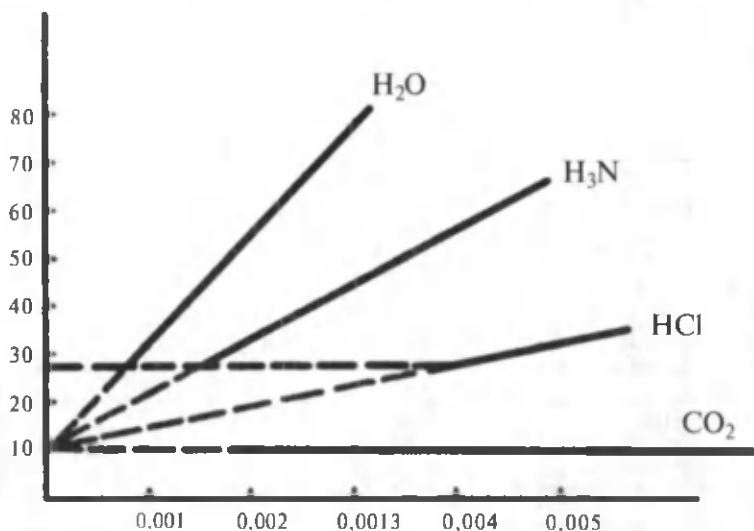
Sindirish ko'rsatkichi refraktometrlar bilan o'lchanadi. Undan foydalanib, organik moddalarni ta'riflash va tozaligini aniqlash mumkin. (2.1) tenglamani

$$P_M = \frac{n^2-1}{n^2+1} \cdot \frac{M}{\rho} \quad (2.5)$$

kabi yozish ham mumkin. Ta'kidlanganidek, yuqori chastotalarda P_{at} va P_0 qutblanish mavjud emas. U holda molekulyar qutblanuvchanlik P_m elektron qutblanish P_e dan iborat bo'lib qoladi. (2.5) formuladan

n va ρ ni tajribada aniqlab, molekulaning qutblanuvchanligi - P_M ni hisoblanadi.

(2.5) formuladan turli haroratlar uchun P_m ni aniqlab (2.4) ga asosan olingan P_m larning absolyut harorat (T) ga bog'liqlik grafigi chizilsa, to'g'ri chiziq hosil bo'ladi (2.6-rasm). Muhimi shundaki, hosil bo'lgan to'g'ri chiziqni ordinata o'qi bilan kesishguncha davom qildirib, kesishish joyidan B ni $\mu = 0,01282 \sqrt{B}$ formulaga qo'yib hisoblansa, ayni molekulaning dipol momenti kelib chiqadi.



2.6-rasm. Ba'zi molekularlar qutblanuvchanligining T ga bog'liqligi

Bu juda muhimdir. (2.1) formuladagi P_m molekulyar refraksiya deyiladi va R kabi belgilanadi. Molekulyar refraksiya muayyan modda uchun uchun o'zgarmas kattalikdir va u haroratga bog'liq emas. Harorat o'zgarganda n va d kattaliklarning biri oshsa, ikkinchisi kamayadi. Molekulyar refraksiya moddaning tarkibi va kimyoviy tuzilishiga bog'liq. Uni bilish moddalarni identifikatsiya qilishni osonlashtiradi. Molekulyar refraksiyani (2.1) formuladan foydalanib eksperimental usulda yoki nazariy hisoblab aniqlash mumkin. Tajribada n va ρ topilib, (2.1) formula bo'yicha refraksiya hisoblanadi. Nazariy hisoblash usuli sindirish ko'rsatkichining additiv kattalik ekanligiga asoslanadi. Molekula tarkibiga kiruvchi alohida atom, guruh va bog'lar refraksiyalari asosida molekulyar refraksiya topiladi. Atomlar, guruhlar va bog'larning sindirish ko'rsatkichlarini hisoblashda tarkibi va tuzilishi aniq bo'lgan molekularlarning sindirish ko'rsatkichlari asos qilib olinadi. Shu usulda CH_2 guruhning sindirish ko'rsatkichi 4,618 (λ_{529} uchun) ga tengligi

aniqlangan. Turli element atomlarining, hamda bog'larning sindirish ko'rsatkichlari 2.4-jadvalda keltirilgan.

Misol. Etil spirt yoki dietil efirning molekulyar refraksiyasi nazariy quyidagi usullar yordamida hisoblab topilishi mumkin.

1) $R = \sum rA$ bunda $\sum r$ – alohida atomlar sindirish ko'rsatkichlari yig'indisi:

$$R_{C_2H_5OH} = 2r_c^5 + 6r_H + r_O$$

2.4 jadval

№	Element	Refraksiya R_d	№	Element	Refraksiya R_d
1	C	2,418	6	Cl	5,967
2	H	1,100	7	Br	8,865
3	O (aldegid va ketonlardagi)	2,21	8	J	13,900
4	O (OH guruhdagi)	1,643	9	C = C qo'shbog' inkrementi	1,733
5	O (efirlardagi)	1,525	10	C ≡ C uchbog' inkrementi	2,398

№	Bog'	Refraksiyard	№	Bog'	Refraksiyard
1	C – H	1,676	11	S – H	4,80
2	C – C	1,296	12	N – H	1,76
3	C – Cl	6,51	13	N – N	1,99
4	C – Br	9,39	14	C = C	4,17
5	C – J	14,61	15	C = C (chetki)	5,87
№	Bog'	Refraksiyard	№	Bog'	Refraksiyard
6	C – O (odдий эфирлардаги)	1,54	16	C = O	3,32
7	C – S	4,16	17	C = S	11,91
8	C – N	1,57	18	C = N	3,76
9	O – H (спиртлардаги)	1,66	19	C ≡ N	4,82
10	O – H (кислоталардаги)	1,80	20	N = N	4,12

Eslatma. Natijalar natriyning D-chizig'i uchun keltirilgan.

2) Alohida guruhlar sindirish ko'rsatkichlari yig'indisini aniqlashga asoslangan:

$$R_{C_2H_5OH} = r_{CH_3} + r_{CH_2} + r_{OH}; \quad R_{C_2H_5OH} = 2r_{CH_3} + r_0.$$

3) Bu usulda alohida bog'lar refraksiyalari yig'indisi aniqlanadi.

$$R_{C_2H_5OH} = 5r_{C-H} + r_{C-C} + r_{O-H}.$$

Uch usulda ayni birikma uchun hisoblab topilgan natijalar har xil. Bu usullardan hech birini ko'p sondagi molekulalarga tatbiq etib bo'lmaydi. Chunki additiv natijalar olinmaydi. Masalan, tuyinmagan birikmalarning tajribada topilgan molekulyar refraksiyasi nazariy hisoblangan atom refraksiyalari yig'indisidan katta. Xaqiqatan ham, amilen (C_5H_{10}) uchun $R_{hajr} = 24,83$, $R_{naz} = 23,09$. Farqi $24,83 - 23,09 = 1,74$. Molekuladagi qo'shbog' tufayli molekulyar refraksiyaning bunday oshishini qo'shbog' inkrementi (incrementum-lotincha ortish degani) yoki refraksiyaning ekzaltasiyasi deyiladi. Bu chetlanish odatda 1 % dan oshmaydi. Lekin qo'shbog'lar bitta oddiy bog' orqali ajratilgan tutash bog'li birikmalar $-C=C-C=C$, $C=C-C=O$, $C=C-C=N$ da farq 7,5% gacha boradi.

2.4-jadval ko'rsatkichlari tahlil qilib ko'rilsa, qo'shbog' tutgan birikmalar uchun refraksiyaning ekzaltasiyasi sabablari tushunarli bo'ladi. Ko'rinadiki, davriy sistemada bitta guruhga mansub elementlar hosil qilgan bog'larning refraksiyalari shu element atomining o'lchamiga bog'liq. Atom o'lchami katta bo'lsa, bog' refraksiyasi ham katta va aksincha. Darhaqiqat, $R_{C-F} < R_{C-Cl} < R_{C-Br} < R_{C-I}$. Chunki o'lchami katta atomlarda sirtqi qavat elektronlari yadrodan uzoq joylashgani uchun oson siljiydi. Qo'sh va uchbog' refraksiyasi oddiy bog'nikidan katta:

$$R_{C \equiv C} > R_{C=C} > R_{C-C}.$$

chunki π - bog' elektronlari xuddi shunday σ - bog'nikiga nisbatan harakatchan va π - bog' σ - bog'ga nisbatan oson qutblanadi. $C=C$ (4,17), $C=N$ (3,76), $C=O$ (3,32) qatorda refraksiyaning kamayib borishi C, N, O atomlar elektrmanfiyligining ortib borishi bilan tushuntiriladi. O va N atomlarining elektrmanfiyligi katta bo'lgani uchun elektronlarni uglerodga nisbatan mahkam ushlab turadi va elektronlarning siljishi qiyinlashadi. O va N atomlarining elektrmanfiyligi C ga nisbatan yuqori bo'lishiga qaramasdan $C=O$ va $C=N$ oddiy bog'lar refraksiyasi xuddi shunday $C-C$ bog'nikiga nisbatan katta ekanligi kislorod va azot atomlarida harakatchan umumlashmagan elektronlar juftining mavjudligidan deb qaraladi. $C=O$ (3,32) va $C=S$ (11,91) bog'lar refraksiyalaridagi farq (8,59) ning, $C=O$ (1,54) va $C-S$ (4,61) bog'lar refraksiyalari farqi (3,07) dan kattaligi sababini quyidagicha tushuntiriladi. S atomining C bilan qo'shbog' hosil qilishga

bo'lgan moyilligi, O atominikiga nisbatan zaif bo'lgani uchun elektronlarni o'ziga kuchli tortadi.

Shunday qilib, molekulyar refraksiya molekulaning qutblanuvchanligi bilan bog'liq bo'lgan kattalikdir. Uning yordamida tuzilish formulaning to'g'riligini tekshirib ko'rish mumkin. Buning uchun shu formulaga ko'ra hisoblangan refraksiya tajribada topilgani bilan taqqoslanadi. Agar tuzilish formula to'g'ri bo'lsa, har ikkala natija bir xil yoki bir-biriga yaqin chiqadi.

Ionlarning qutblanishi qanday omillarga bog'liqligi haqida to'xtalib o'tamiz. Eng avvalo anionning qutblanuvchanligi uning o'lchami bilan bog'liq. $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$ va $OH^- < SH^-$ o'rinlidir. Qolaversa, ionlar neytral molekullarga nisbatan oson qutblanadi: $SH^- > H_2S$ yoki $OH^- > H_2O$. Anionning zaryadi qancha katta bo'lsa, uning qutblanuvchanligi ham shuncha yuqori. $S^{2-} > HS^-$ deb yozish mumkin. Molekulada semipolyar bog'larning mavjudligi qutblanuvchanlikni kamaytiradi. Masalan, $(CH_3)_3 N^+ - BF_3$ va $(C_2H_5)_2 O^+ - B^- F_3$ molekulaning hisoblab topilgan refraksiyasi tajribada topilganidan muvofiq ravishda 3,5 va 2 marta kichik. Kovalent bog'ning qutblanuvchanligi yuqori bo'lsa, u ion bog'ga aylanishi ham mumkin.

Kovalent bog'ning to'yinuvchanligi

Kovalent bog'ning eng muhim xususiyatlaridan biri uning to'yinuvchanligidir. Gaytler va London $H+H_2$ sistema – vodorod molekulasi uchun uchinchisi vodorod atomi bilan ta'sirlashish energiyasini ko'rib chiqib, kvant kimyoviy hisoblashlar asosida H_2 ga vodorodning uchinchisi 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 uchinchisi atom yaqinlashsa, undagi yagona elektron spin 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, uchinchisi atomining elektron buluti boshqa ikkitasini bilan qoplangan olmaydi.

Kimyoviy bog'ning to'yinuvchanligi sababli moddalar o'zgarish tarkibiga ega bo'ladi. Birikmalardagi atomlarga stexiometrik koefitsiyentlar ko'yilishiga sabab ham kovalent bog'ning to'yinuvchanligidir. Molekulalar atomlarning istalgan turkumlaridan xoxlagan miqdorda olingan qandaydir konglomeratlar emas, muayyan tuzilishga ega bo'lgan diskret zarrachalardir.

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.

Kvant mexanik tasavvurlar

Dastlabki tushunchalar. Kimyoviy bog'ning tabiati, uning hosil bo'lishi mexanizmi, kimyoviy bog'ga hozirgi zamon qarashlari kabi qator masalalar atom tuzilishi va kvant mexanikasi bilan chambarchas bog'liq. Radiofaollik hodisasi, elektron, protonlar kashf qilingandan keyin atomning murakkab tuzilganligiga ishonch hosil qilindi.

Atom tuzilishining turli modellari tavsiya qilindi. 1900- yilda Maks Plank kvantlar nazariyasini yaratdi. Bu nazariyaga muvofiq energiya an'anaviy fizika e'tirof etib kelganidek uzluksiz emas, balki uzlukli - diskret kichik ulushlar holida chiqariladi va yutiladi. Ularni energiya kvantlari yoki fotonlar deb ataldi. Energiya kvanti E bilan yutilayotgan yoki chiqarilayotgan nur chastotasi (ν) o'rtasidagi bog'lanish Plank formulasida ifodalanadi:

$$E = h\nu,$$

h — Plank doimiysi, $6,62 \cdot 10^{-27}$ erg $\cdot$ s; ν — chastota. 1924- yilda fransuz olimi Lui-de-Broyl elektronni to'lqin deb qarash zarur, degan dadil fikrni aytdi va zarrachaning massasi bilan uning to'lqin xossasini bog'laydigan tenglamani tavsiya qildi:

$$\lambda = \frac{h}{mV},$$

bunda: λ — De-Broyl to'lqini uzunligi; m — zarracha massasi; V — uning tezligi.

Tenglamadan zarracha yoki makrojisimning to'lqin xossasi uning massasiga teskari proporsional ekanligi ko'rinib turibdi. Masalan, Yer planetasi uchun De-Broyl to'lqini uzunligi:

$$\lambda = \frac{6,62 \cdot 10^{-27}}{6 \cdot 10^{27} \cdot 3 \cdot 10^6} = 3,6 \cdot 10^{-61} \text{ sm.}$$

Mavjud asboblar bilan ular keyinchalik ko'p marta takomillash-tirilganda ham bunday to'lqin uzunlikni o'lchab bo'lmaydi. Boshqacha aytganda, yerning to'lqin xossasi sezilmaydi. Yuqoridagi hisoblashni elektron uchun bajarilsa, u

$$\lambda = \frac{6,62 \cdot 10^{-27}}{9 \cdot 10^{-28} \cdot 10^8} = 10^{-8} \text{ sm}$$

ekani kelib chiqadi.

Bu qiymat rentgen nurlarining to'liq uzunligiga muvofiq keladi. Demak, elektron to'liqdir. Uning to'liq xossasi 1927 yili tajribada elektronlarda difraksiya hodisasini kuzatish bilan isbotlandi. Geyzenberg o'sha yili aniqlash munosabatini yaratdi.

Geyzenbergning aniqlash munosabati

Bor nazariyasi an'anaviy mexanika qonuniyatlariga asoslangani uchun nazariya elektronning biror t vaqtdagi tezligini va atomning qayerida harakatlanayotganligini, ya'ni koordinatalarini aniqlash mumkin deb qaraydi.

Buning qanchalik to'g'ri ekanligini bilish uchun shunday misol ko'ramiz. O'lchami 1 mkm (10^{-4} sm), massasi 10^{-11} g, tezligi 1 mkm/s yoki 10^{-4} sm/s bo'lgan zarrachaning va elektronning fazodagi vaziyatini aniqlash lozim bo'lsin va shunga imkon beradigan mikroskop bor deylik. 1 mkm/s tezlik va 10^{-11} g massaga ega bo'lgan zarrachaning impulsi massaning tezlikka ko'paytmasi 10^{-15} g. ga teng. Tabiiyki, zarracha va elektronga nur tushirib qaytgan nurni ko'rish yoki qayd qilish zarur. Agar zarrachaga to'liq uzunligi 0,5 mikron bo'lgan ko'k nur tushirilsa, qanday hodisa kuzatiladi? Ko'k nurning impulsi 10^{-22} sm/s. Nur zarracha xususiyatiga ham ega bo'lgani uchun biror impuls ega. Ko'rinib turibdiki, tushirilayotgan nurning impulsi zarrachaniki (10^{-15}) dan million marta kichik. Bu nur zarrachaga urilib orqaga qaytadi demakdir. Agar elektron 10^{10} sm/s tezlik bilan harakat qilsa uning impulsi 10^{-17} ga teng. Elektronga to'liq uzunligi juda kichik — $6 \cdot 10^{-13}$ sm bo'lgan nur tushiraylik. Bu nurning impulsi 10^{-14} (g · sm/s) elektronnikidan ming marta katta. Demak, nur elektron bilan to'qnashganda uning harakat yo'nalishini o'zgartiradi. Mikroskop ostida kuzatayotgan bo'lsak, nur qaytib ko'zimizga tushganda elektron avvalgi vaziyatini keskin o'zgartirgan bo'ladi. Elektron tezligini va koordinatalarini o'lchashda katta xatolikka yo'l qo'yiladi.

1927- yilda Geyzenberg kvant mexanikasining asosiy prinsiplaridan biri bo'lgan «aniqlash munosabati»ni topdi. Bu qonuniyat matematik tarzda quyidagicha ifodalanadi:

$$\Delta V \cdot \Delta x \geq \frac{h}{4\pi m}, \quad (2.6)$$

bunda: ΔV — tezlikni aniqlashdagi aqiqlash, Δx — koordinatalarni

o'lchashdagi aniqsizlik (x ato), h — Plank doimiysi, m — zarracha massasi.

Tenglamadan ko'rinadiki, tezlik va koordinatalarni o'lchashdagi aniqsizliklar zarracha massasiga bog'liq. Massa qancha katta bo'lsa, bu ko'paytma shuncha kichik qiymatga ega va aksincha. Massasi katta makrojismlarning harakati tezligi va fazadagi vaziyatini juda aniq o'lchash mumkin. Ko'paytma hisobga olmasa ham bo'ladigan darajada kichik. Haddan tashqari kichik massali elektron ($m = 9,1 \cdot 10^{-28}$ g) uchun $\Delta V \cdot \Delta x$: katta qiymatga ega bo'lganidek, elektronning biror t vaqtidagi tezligi va koordinatalarini aniqlab bo'lmaydi. (2.6)dan ΔV va Δx larni topilsa:

$$\Delta V > \frac{h}{4\pi m \Delta x}, \quad (2.7)$$

$$\Delta x \geq \frac{h}{4\pi m \Delta x}. \quad (2.8)$$

(2.7) va (2.8) tenglamalardan yana bir muhim xulosa kelib chiqadi. Δx qancha kichik bo'lsa — koordinatalar juda aniq topilgan bo'lsa ΔV shuncha katta. Aniqlangan tezlik juda noaniq bo'lishi (2.7) tenglamadan ko'rinib turibdi. (2.8) ga binoan tezlikni o'lchanadigan xato qayecha kichik bo'lsa, koordinatalar (Δx) ni aniqlashda shuncha katta xatoga yo'l qo'yiladi.

Boshqa bir holat $\Delta x = 0$ bo'lsin. Koordinatalarni 100 % aniqlikda o'lchandi deylik. U holda (2.7) dan $\Delta V > \infty$. Zarracha tezligi biz uchun butunlay noaniq bo'lib qoladi. Uni aniqlashda cheksiz xatoga yo'l qo'yiladi. Endi zarracha va elektron uchun aniqsizlik munosabatining tatbiqini ko'ramiz. Zarracha uchun (2.6) formulaning o'ng tomoni 10^{-15} ga teng deylik. Uni ΔV va Δx ga teng taqsimlaymiz. Masalan, $\Delta x = 10^{-8}$ sm, $\Delta V = 10^{-7}$ sm/s $10^{-8} \cdot 10^{-7} = 10^{-15}$ bo'lsin. Koordinata Δx va tezlik ΔV ni o'lchashdagi bu aniqsizliklar zarracha o'lchami va tezligiga nisbatan.

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{10^{-7}}{10^{-4}} = 10^{-3} = 0,001,$$

V — zarrachaning tezligi bo'lib, 10^{-4} sm/s ga teng. Buni hisobga olmaslik mumkin. Zarrachaning fazodagi vaziyatini o'lchashdagi aniqsizlik uning o'lchamiga nisbatan $\frac{\Delta x}{x} = \frac{10^{-8}}{10^{-4}} = 10^{-4} = 0,0001$, ni tashkil qiladi.

Zarracha o'lchamini birga teng deb qabul qilinsa, uning fazodagi vaziyatini o'lchashda 0,0001 qismicha xato qilingan xolos. Buni ham

hisobga olmasa bo'ladi. Demak, zarrachaning tezligi va vaziyati yetarli darajada aniq topilgan. Endi bu hisoblashlarni elektron uchun bajaramiz.

Elektron o'lchamini 10^{-13} sm deb qabul qilamiz. U holda (2.6) formulaning o'ng tomoni ~ 10 ga teng. Bu qiymatni ΔV va Δx ga turlicha taqsimlash mumkin. Elektron tezligini o'lchashdagi aniqsizlik yuqorida qayd etilgan zarrachaning tezligini o'lchashdagi aniqsizli teng deb qabul qilib,

$$\Delta V = 10^4 \text{ sm/s}, \Delta x = 10^{-3} \text{ sm}$$

ekanligini topish mumkin. $\Delta V \cdot \Delta x$ ko'paytma $10^4 \cdot 10^{-3} = 10$ ga teng.

Ko'rinib turibdiki, elektronning atomdagi koordinatini o'lchashdagi aniqsizlik $\Delta x = 10^{-3}$ sm uning o'lchami 10^{-13} sm ga nisbatan o'n milliard marta ortiq.

Tezlikni o'lchashdagi aniqsizlik 10^{-3} emas, balki 100% ga teng bo'lsa, $\Delta V = 10^7$ elektronning haqiqiy tezligi.

$$\Delta x = -10^{-6} \text{ sm (chunki } \Delta V \cdot \Delta x = 10^7 \cdot 10^{-6} = 10).$$

Bunda elektronning vaziyatini o'lchashda yo'l qo'yilgan aniqsizlik

uning o'lchamiga nisbatan $\frac{\Delta x}{x} = \frac{10^{-6}}{10^{-13}} = 10^7$ marta ko'p. Aniqsizlik

munosabatidan bir vaqtning o'zida elektronning tezligini hamda fazodagi o'rnini aniq o'lchash mumkin emas, degan xulosa kelib chiqadi. Boshqacha aytganda, elektronning harakat N. Bor trayektoriyasi to'g'risida gapirish o'rinsiz. N. Bor nazariyasidagi ikki o'lchamli geometrik figura orbita boshqa bir uch o'lchamli fazoviy tasavvurlar bilan almashtirilishi zarur.

Shredinger tenglamasi

Makrojismlar harakati Nyuton qonunlariga bo'ysunadi. Mikrojismlar harakatini esa Shredingerning to'lqin tenglamasi ifodalaydi.

To'lqin tenglama - xususiy hosilali differensial tenglama bo'lib, undagi mustaqil o'zgaruvchilar koordinatalar va vaqtdir. Mustaqil o'zgaruvchilarning funksiyasi nimani bildiradi? Tovush to'lqinlari uchun bu funksiya bosim, elektromagnit to'lqinlari uchun esa elektr yoki magnit maydonining kuchlanganligiga muvofiq keladi. Elektronning to'lqin tenglamasi uchun mustaqil o'zgaruvchilarning funksiyasi «to'lqin funksiya» (yunoncha Ψ («psi» harfi bilan belgilanadi) dir. Fizikada zarrachaga muvofiq keluvchi to'lqinning amplitudasi ψ harfi bilan ifodalanadi.

Nur energiyasi intensivligi yoki yoritilganlik to'liqin amplitudasi kvadratining absolyut qiymati $|\Psi|^2$ ga to'g'ri proporsional. Kuchlanganligi H bo'lgan elektromagnit maydonda energiyaning intensivligi $E^2 + H^2/8\pi$ ga teng. Shunga o'xshash, cho'zilgan sim tor bo'ylab tarqalayotgan to'liqinning to'la energiyasi uning amplitudasi kvadratiga proporsional. Masalan, elektr vektori E , magnit vektori H ga teng bo'lgan elektromagnit maydonda energiya intensivligi $E^2 + H^2/8\pi$ ga teng. U holda agar ψ to'liqin tenglamaning to'liqin funksiyasi, yani elektron to'liqinining amplitudasi bo'lsa, bu funksiya kvadratining absolyut qiymati $|\psi|^2$, elektronning koordinatalari x, y, z ga teng bo'lgan nuqtada bo'lish ehtimolligini beradi.*

$$|\Psi|^2(x, y, z) \quad (2.9)$$

Koordinatalari x, y, z , ga teng nuqta juda kichik hajm dV ning ichida joylashgan deb qaralsa,

$$|\Psi|^2 dV \quad (2.10)$$

kabi yozish mumkin. Bu tenglama «ehtimollik zichligi deb ataladi. Qayerda ehtimollik zichligi katta bo'lsa, o'sha erda elektronning bo'lish ehtimolligi ko'p.

Elektron bo'lishi mumkin bo'lgan hajmi yoki atom ta'kidlanganidek juda kichik hajm (dV) lar yig'indisidan tashkil topgani uchun

$$\int |\Psi|^2 dV \quad (2.11)$$

o'rinlidir yoki tajriba bir xil sharoitda bir necha marta o'tkazilganda biror ayni hodisa tajribalarning W tasida sodir bo'lishiga hodisaning ehtimolligi deyiladi.

$W=1$ holat hodisa barcha tajribalarda kuzatilganligini (ehtimollik 100%), $W=0$ bo'lganda ularning birontasida ham kuzatilmaganini (ehtimollik 0 %) bildiradi. Masalan, elektronning biror nuqtada bo'lish ehtimolligi 0,5 ga teng deyilsa, uni shu nuqtada topish uchun o'tkazilgan n ta tajribaning yarmisida (0,5 yoki 50%) elektron shu joyda kuzatilgan bo'ladi.

Elektron fazo atomning qayeridadir albatta bo'lishi e'tiborga olinsa, (2.11) tenglamani $W = 1$ yoki

* $|\psi|^2$ ni ko'pincha uning chiziqsimon kombinatsiyasi $\psi \cdot \psi^*$ kabi ham ifodalanadi: $|\psi|^2 = \psi \cdot \psi^*$

$$W = \int |\Psi|^2 dV = 1 \quad (2.12)$$

kabi yozish mumkin. (2.12) to'liqin funksiya va to'liqin tenglamaga quyiladigan eng muhim talablardan biri bo'lib, uni me'yorlash sharti deyiladi. (2.12) tenglamani

$$W = \int \Psi \cdot \Psi^* dV = 1 \quad (2.13)$$

ko'rinishida yozish mumkin. Agar elektronni yadrodan r masofa uzoqlikdagi nuqtada topish ehtimolligi ko'rsatiladigan bo'lsa va shu r nuqta dV kichik hajmning ichida joylashgan deb qaralsa,

$$\begin{aligned} W &= \int |\Psi|^2 dr = 1, \\ \text{yoki} \quad W &= \int \Psi \cdot \Psi^* dr = 1, \end{aligned} \quad (2.14)$$

bunda Ψ^* — antisimmetrik, Ψ — simmetrik funksiyaning bildiradi. 2.14 ni to'liqin funksiyaning me'yorlash sharti deyiladi va u keyinroq ko'rib chiqiladi. To'liqin funksiyaning absolyut qiymati $|\Psi|^2$ elektronning fazoning biror nuqtasida bo'lish ehtimolligini beradi deb qabul qilinishiga sabab shuki, to'liqin tenglamani yechishda Ψ funksiya ba'zi sohalarda musbat, ba'zilarida manfiy ishorali ekanligi aniqlangan. Ehtimollik hamma vaqt musbat qiymatga ega. Elektron fazoning qayeridadadir, albatta bo'ladi. Fazoning biror nuqtasida ehtimollik 0 ga teng bo'lishi mumkin. Lekin manfiy bo'lmasligi kerak. Shu boisdan $|\Psi|^2$ olinadi. An'anaviy mexanikadan ma'lumki, bir (A) o'lchamli, X o'qi bo'ylab harakatlanayotgan garmonik tur-g'un to'liqinlar amplitudasi

$$\psi(x,t) = A \sin 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} + k \right) \sin 2\pi \nu t \quad (2.15)$$

formula bilan ifodalanadi k — o'zgarmas kattalik (2.15) tenglama ikki marta differensiallansa,

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi \quad (2.16)$$

ko'rinishga keladi. De-Broyl tenglamasiga asosan

$$\lambda = \frac{h}{p} (p = m \cdot v),$$

u holda (2.16) ni

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} = \frac{4\pi^2 p^2}{h^2} \Psi \quad (2.17)$$

kabi yozish mumkin.

To'la energiya kinetik va potensial energiyalar yig'indisidan iborat bo'lgani uchun

$$E = T + V = \frac{mv^2}{2} + V = \frac{p^2}{2m} + V \quad (2.18)$$

o'rinalidir.

(2.18) dan p^2 ni topib, 2. 17 ga quyilsa:

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} = \frac{4\pi^2 2m(E-V)}{h^2} \Psi \quad (2.19)$$

yoki

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \Psi = 0. \quad (2.20)$$

(2.20) bir o'lchamli, X o'qi bo'ylab harakatlanayotgan zarrachaning harakat qonuniyatlari va to'lqin xossasini bir-biriga bog'lovchi Shredinger tenglamasidir. Uch o'lchamli tenglama esa

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Phi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \Psi = 0,$$

h — Plank doimiysi, m — elektron massasi; $\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ to'lqin funksiya Ψ ning koordinat (x, y, z) lar bo'yicha olingan ikkilamchi hosilalarining yig'indisi. E — elektronning to'la energiyasi, V — uning potensial energiyasi.

To'lqin tenglama (2.21) ning echimlari to'lqin funksiyalardir. To'lqin tenglama juda ko'p echimga ega. Chunki elektron harakati davomida uning koordinatalari (x, y, z) va ularga mos ravishda energiyasi E va V o'zgarib turadi. Koordinatalarning har bir lahzadagi qiymati uchun tenglamani yechishga to'g'ri keladi. Shredinger tenglamasini kvadrat tenglama $ax^2 + bx + s = 0$ ga qiyoslash mumkin. Kvadrat tenglamaning yechimlari X ning qiymatlariga — kvadrat tenglama ildizlariga bog'liq, X_1 va X_2 lar topilib tenglamaga qo'yilsa, u qanoatlanadi. Shredinger differensial tenglamasining yechimlari koordinatalar (x, y, z) va ularga mos keluvchi energiya qiymatlariga bog'liq. Elektronning koordinatasi har lahzada o'zgarib turgani uchun

tenglamaning yechimlari, ham juda ko'p. Lekin bu yechimlarning hammasi ham ma'noga ega bo'lavermaydi. Ular elektronning atomdagi holatini ifodalashi uchun quyidagi shartlar bajarilishi zarur. To'liq funksiya:

a) fazoning istalgan bir nuqtasida faqat bitta qiymatga ega bo'lishi;

b) butun fazoda chekli bo'lishi, elektron yo'q joyda 0 ga aylanishi;

v) uzluksiz bo'lishi kerak.

Darhaqiqat, biron nuqtadagi ehtimollik bir vaqtning o'zida 0,2 va 0,4 ga teng deyish o'rinli. Lekin qiymatlardan istalgan biri ko'rsatilsa u ma'noga ega. Ikkinchi shart shuki, to'liq funksiya biron nuqtada cheksiz bo'lsa, o'sha nuqtada ehtimollik zichligi juda kam yoki nolga teng bo'lishi kerak. Aks holda elektron bo'lmagan nuqtada uning ehtimolligi mavjud deb qabul qilingan bo'lur edi. Uchinchi, ya'ni to'liq funksiyaning uzluksizligi shartining mohiyati shundaki, biron nuqtada ehtimollik zichligi muayyan qiymatga ega bo'lsa, shu nuqtadan cheksiz kichik masofadagi ikkinchi bir nuqtada birinchi qiymatdan farq qiladigan qiymatga ega deyish o'rinli.

To'liq funksiyaga qo'yiladigan bu shartlarga Shredinger tenglamasining barcha echimlari ham javob beravermaydi. To'liq tenglamaning echimlari E ga bog'liq. (2.21) tenglamaning yechimlari bo'lgan Ψ_1, Ψ_2, Ψ_3 funksiyalarga energiyaning E_1, E_2, E_3 qiymatlari muvofiq keladi. Lekin tenglama E ning istalgan qiymatlarida yechimlarga ega emas. To'liq funksiyaga qo'yiladigan shartlar echimlar miqdorini ancha cheklaydi va to'liq tenglamani energiyaning faqat muayyan qiymatlari qanoatlantiradi. Ularni stasionar yechimlar deyiladi. Har bir echim atomning energiya doimiy bo'lgan holatlarini ifodalaydi. Bor nazariyasidagi energiyaning diskretlik sababi to'liq funksiyaning xossasi bilan bog'liq ekan.

Shredinger tenglamasining yechimlarini o'rganish juda muhim xulosalarga olib keldi. Elektronning atomdagi holatini ifodalovchi energiya, harakat miqdori momenti va boshqa kattaliklar kvantlangan - sakrab o'zgaradi. Bunday diskretlik faqat mikro zarrachalar dunyosi uchun xos. Ikkinchidan, to'liq funksiyalarni hisoblash murakkab. Lekin ularning natijalari qimmatlidir. To'liq funksiya yechimlarining ko'rsatishicha, atomda elektronning bo'lish ehtimolligi yadrodan uzoqlashgan sayin kamayib boradi. To'liq funksiya ma'lum bo'lsa, elektron harakatlanadigan sohaning shaklini chizma tarzda ifodalash mumkin. Buning uchun Shredinger tenglamasidan foydalanib, energiyaning turli qiymatlari uchun ehtimollik $|\Psi|^2$ hisoblablanadi va

shu asosda elektron ko'proq harakatlanadigan soha (kontur) ning shakli topiladi.

Shunday yo'l bilan ba'zi elektronlar bo'lish ehtimolligi katta bo'lgan soha shar shaklida ekanligi aniqlangan. ularni *s*-elektronlar deb ataldi.

Boshqa elektronlar uchun esa bu soha gantel shaklida bo'lishi topildi va ularga *p*- elektronlar deb nom berildi.

Uchinchi xil elektronlar harakatlanadigan soha bir-biriga perpendikulyar qilib joylashtirilgan gantelga o'xshash, ular *d*-elektronlar deyiladi. Yana shu narsa aniqlandiki, *s*- elektronlar bo'ladigan sohada ehtimollik yadrodan hamma yo'nalishlarda bir xilda kamayib boradi, ya'ni sferik simmetriyaga ega (2.7-rasm, *A*).

p- elektronlar harakatlanadigan soha yadro atrofida hamma yo'nalishlarda bir xil emas. Bir yo'nalishda u mavjud bo'lsa, ikkinchisida butunlay yo'q. Masalan, *X* o'qi bo'ylab elektronning bo'lish ehtimolligi eng yuqori bo'lganda, *Y* va *Z* o'qi yo'nalishida nolga teng (2.7- rasm, *B*).

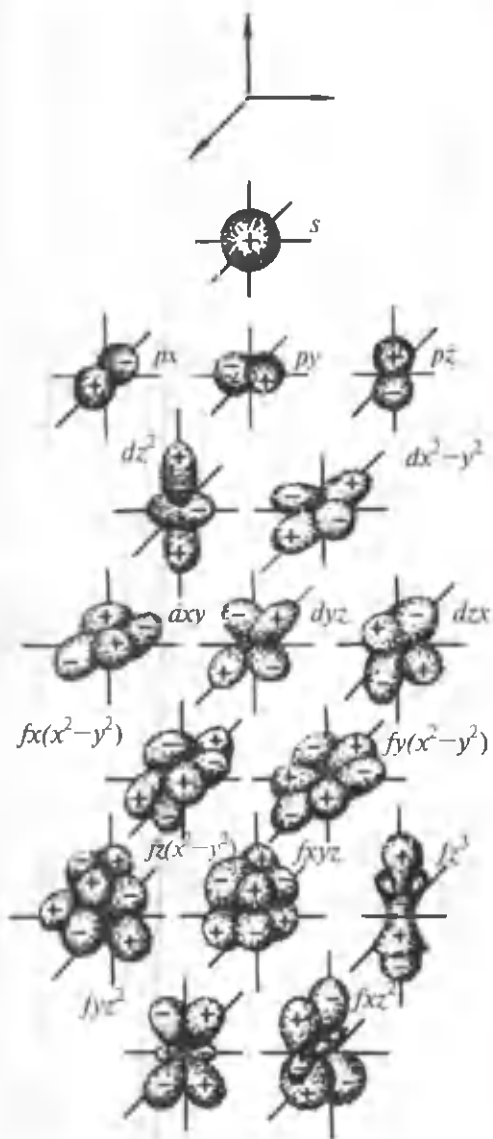
Bayon etilgan fikrlarni tushunish oson bo'lsin uchun shunday o'xshatish keltiramiz. Elektronning fazodagi t_1 , t_2 , t_3 lahzalardagi vaziyatini aniqlash mumkin deylik. Shu holatlarni nuqtalar ko'rinishida ifodalansa, juda ko'p nuqталardan iborat shakllar hosil bo'ladi. Ushbu model ko'rinishi bilan bulutni eslatadi.

Bulutning zichligi yadro atrofida katta va undan uzoqlashgan sayin kamayib boradi. Xudi shu ishni *r*- elektronlar uchun qilinib, uning xar bir sonidagi yadro atrofidagi vaziyatlari nuqtalar ko'rinishida joylashtirib chiqilsa, gantelsimon shakl olinadi. Gantelning chetlarida bulut zich, yadro yaqin joylashgan markazda esa zichlik nolga teng (2.7-rasm).

Yadrodan uzoqlashgan sayin bulut zichligi kamayib boradi (2.8-rasm). *s*, *p*, *d*, *f*- elektronlar bulutlarining shakli va fazodagi yo'nalishlari keltirilgan. Vodorod atomida bittagina elektron bor. Bu yolg'iz elektron harakati sharsimon sferada sodir bo'lishini qanday tasavvur qilish mumkin? Agar elektron doirasimon yoki elliptik orbita bo'ylab harakatlanadi deyilsa, bu tushunarli. Ta'kidlash lozimki, elektron harakatini trayektoriya emas, hajm bilan bog'lashda an'anaviy va kvant mexanika o'rtasidagi farq yaqqol ko'rinadi.



2.7-rasm. *s*-(*A*) va *p*-(*B*) elektron bulutning ko'rinishi.



2.8-rasm. s, p, d, f-elektronlar bulutining shakllari va fazodagi yo'nalishlari. Musbat va manfiy belgilar shu sohalaridagi to'liqin funksiyaning ishorasini bildiradi.

Kvant mexanikasi elektron atomning butun hajmida harakatlanadi deb qaraydi. Atom hajmida sodir bo'ladigan bu harakatni, yoki elektron bulutini qanday tushunish kerak? Bu savolga javob Shredinger tenglamasi yechimlari nimani anglatishini tushuntirish, ya'ni interpretasiya tushuntirish qilish hisoblanadi.

Shredinger tenglamasining ikki xil interpretasiyasi mavjud. Birinchisini uning o'zi tavsiya qilgan va bunda elektronni butun atom hajmida Ψ^2 zichlik bilan taqsimlangan zaryad buluti deb qaraladi. Masalan, vodorod atomidagi bitta elektronning zaryadi va massasi yadro atrofidagi sharsimon sfera hajmiga bulut ko'rinishida taqsimlangan. Bu bulutning zichligi istalgan nuqtada Ψ^2 ga proporsional. Fazoning Ψ^2 katta qiymatga ega bo'lgan sohasida bulut zich. Shu erda manfiy zaryad zichligi katta va ehtimollik nuqtayi nazaridan qaralsa, elektron o'sha sohada elektron ko'proq vaqt davomida harakatlanadi. Sharsimon sfera hajmiga taqsimlangan zaryad va massa bir joyga yig'ilsa, elektron zaryadi hamda massasi hosil bo'ladi. Bunday interpretasiya uncha aniq bo'lmasa

ham, kimyoviy bog'ni tushuntirishda juda katta ahamiyatga ega. Ikkinchisi statik interpretasiya bo'lib, ehtimollik bilan bog'liq.

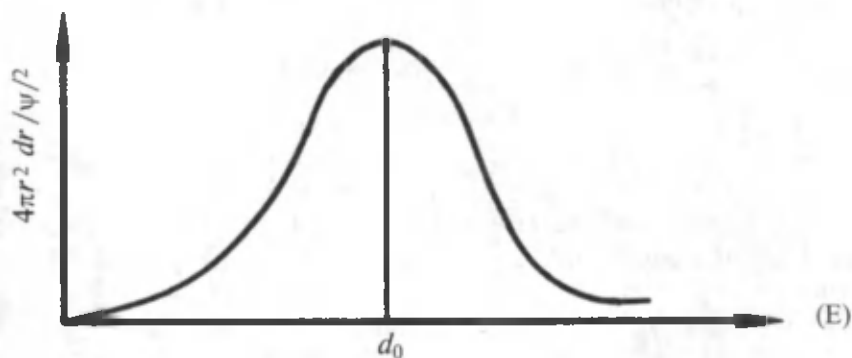
Elektronni dV hajmda topish ehtimolligi ehtimollik zichligi $|\Psi|^2 dV$ bilan aniqlanishini bilamiz. Vodorod atomidagi elektron uchun ehtimollik zichligi yadrogacha bo'lgan masofaning funksiyasidir. Ko'p hollarda ehtimollik zichligi - yadro r masofa uzoqlikda birlik hajmda bo'lish ehtimolligi o'rniga hajm elementida topish ehtimolligidan foydalaniladi. Hajm elementi nimani bildirishini quyidagicha tushuntirish mumkin. Yadro atrofidagi sharsimon elektron bulut juda ko'p yupqa sharlardan iborat deb qaraladi. Yadrodan r masofada joylashgan sharning qalinligi dr bo'lsin. Ana shu sfera qalinligining ikki cheti orasini element hajm deyiladi. Bu hajm r va dr radiusli sferalar oralig'ida joylashgan.

Elektronni element hajmda topish ehtimolligi uni yadrodan r masofa uzoqdagi juda kichik dV hajm da topish ehtimolligi $|\Psi|^2$ ni $4\pi r^2 dr$ ga ko'paytirilganiga teng:

$$4\pi r^2 dr * |\Psi|^2 \quad (2.22)$$

$|\Psi|^2$ o'rniga ehtimollik zichligi (ρ) ni qo'yish ham mumkin. Elektronning element hajmda bo'lish ehtimolligi $4\pi r^2 dr$ yoki $|\Psi|^2$ bilan yadrodan hisoblangan radius r o'rtasidagi bog'lanish chizma usulda ifodalansa juda muhim hodisa kuzatiladi (2.9-rasm).

Chizmadan ko'rinib turibdiki, elektronning bo'lish ehtimolligi yadrodan d_0 masofada maksimumga ega. Bu masofa $d_0 = 0,53 \text{ \AA}$ Bor hisoblab topgan vodorod atomining normal holatidagi elektron orbitasi radiusiga muvofiq keladi. Demak, N. Bor elektron yadro atrofida d_0 radiusli aylana bo'ylab harakatlanadi deb qarasa, kvant mexanika shu d_0 masofada elektronning bo'lish ehtimoli ko'proq deb tushuntiradi.



2.9-rasm. Vodorod atomidagi 1s-elektronni topish ehtimolligi r ning funksiyasi ekanligini ko'rsatuvchi chizma.

Shredinger tenglamasi echimlarini «zaryad buluti» va «ehtimollik zichligi» deb interpretasiya qilish o'rtasida qanday bog'lanish bor degan savol tug'iladi biz elektronning atomdagi vaziyatini aniq topa olamiz deb faraz qilaylik. Bu vaziyatni fazoviy koordinatalar sistemasida nuqta ko'rinishida ifodalab, o'lchashlar juda ham ko'p takrorlansa va har gal elektron vaziyati nuqta ko'rinishida ifodalansa, juda zich joylashgan nuqtalar hosil bo'ladi. Bunda bir nuqtani ikkinchisidan farqlab bo'lmaydi. Boshqacha aytganda, diskret nuqtalardan tashkil topgan bulut hosil bo'ladi. Nuqtalar ko'p joylashgan qismlarda bulut zich va shu erda elektronning bo'lish ehtimolligi ham katta. Bu o'xshatishdan zaryad buluti zichligi ehtimollik funksiyasi $|\Psi|^2$ ning o'lchovi ekanligi ko'rinadi.

Shuni alohida ta'kidlash lozimki, har bir funksiyaga shakli turlicha - sharsimon, gantelsimon zaryad buluti to'g'ri keladi. Uni ba'zan «chegara sirt» deb ham ataladi. «Zaryad buluti» va «chegara sirt» yuqorida «elektron bo'lishi mumkin bo'lgan sohaning shakli» deb tushuntirilgan edi. Chegara sirt ichida zaryadning 90–95% i joylashgan. Ehtimollik interpretasiyasi bilan aytilsa, elektron jami vaqtning 90–95 % mobaynida chegara sirtning ichida bo'ladi. Qolgan 5% vaqtda esa u atomning istalgan joyida harakatlanishi mumkin.

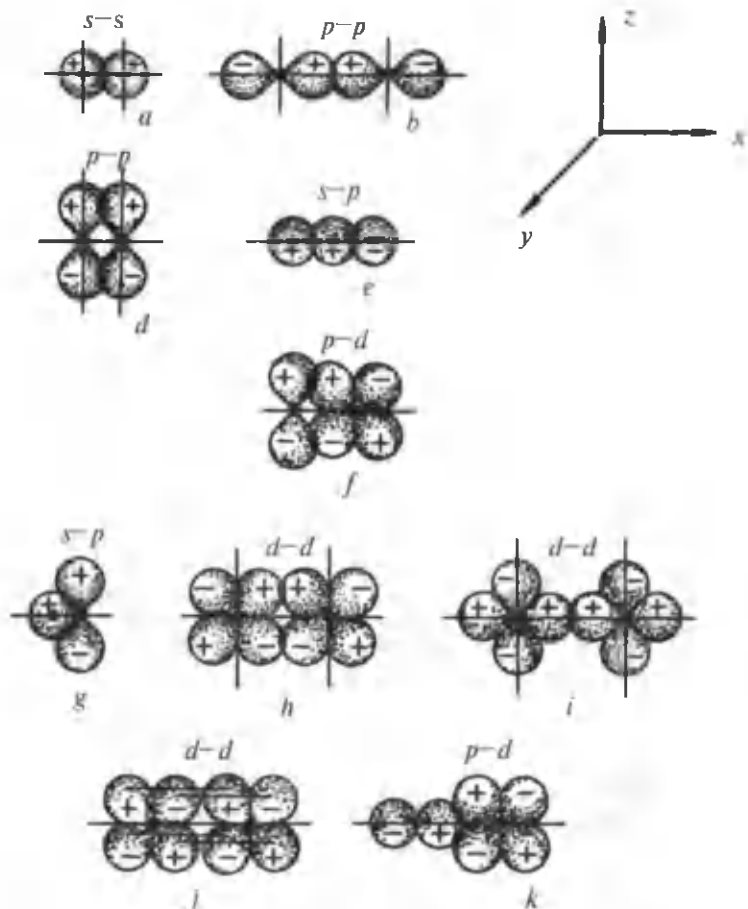
Chegara sirt, zaryad buluti, elektron bo'lishi mumkin bo'lgan sohaning shakli tushunchalari hammasi bir ma'noga ega. Ularni umumlashtirilib «orbital» deb atash qabul qilingan. s-elektron zaryadi buluti va s- orbital degan so'zlar bitta ma'noni anglatadi.

«Elektron buluti» tushunchasining kimyoviy bog', uning kelib chiqish sababi va hosil bo'lish mexanizmini izohlab berishda ahamiyati juda katta. Ko'p atomli molekulalarda atomlarning fazoda qat'iy biror tartibda joylashishi — uning biror shaklga ega bo'lishiga bog' hosil qilib turgan elektron juftlarning bir-biridan itarilishi sababchidir.

σ - va π - bog'lar haqida tushuncha

Hozirgi zamon kvant kimyoviy tasavvurlarga ko'ra, kimyoviy bog' hosil bo'lishida atomlardagi valent elektronlar buluti - atom orbitallar (AO) bir-birini qoplaydi. Qoplanish joyida elektron bulut zichligi ortadi va yadrolarning unga tortilishi kuchayib, bog' vujudga keladi. 2.10-rasmda turli elektron bulut AO larning qoplanishlari keltirilgan.

Agar elektron bulutlar molekula hosil qilayotgan atomlar markazlari yadrolarni birlashtiruvchi to'g'ri chiziq bo'ylab qoplanga, σ - (sigma) bog'lar hosil bo'ladi. Qoplanish yadrolarni birlashtiruvchi to'g'ri chiziqqa perpendikulyar yo'nalishda amalga oshsa, π - (pi)



2.10-rasm. s-, p-, d- orbitallarning qoplanishi va s-, p-, d - bog'larining hosil bo'lishi. Nuqtalar bilan yadrolar ko'rsatilgan.

bog' vujudga keladi. d-orbitallarning to'rttala pallasi ham bir-biri bilan qoplanishidan hosil bo'ladigan bog'ni d (delta) bog' deyiladi. Rasmdan s- orbitallarning qoplanishidan faqat σ bog' (a), p-orbitallarning X o'qi bo'ylab qoplanishidan σ - (b), Y va Z o'qlari yo'nalishlarida bir-birini qoplashidan esa π bog' (d) hosil bo'lishi ko'rinib turibdi. Shunga o'xshash e va i chizmada biz oddiy d, f va h da π , j chizmada esa δ - bog'ni ko'ramiz. Atom orbitallari f va g chizmadagidek qoplana olmaydi. Chunki bunday qoplanish mustahkam – energetik jihatdan qulay emas. 2.10-rasmdan s- orbitallar faqat σ ; p- orbitallar σ - va π - d- orbitallar σ -, π -, δ - bog'lar hosil qila olishi mumkinligi ko'rinib turibdi. p- orbitallarning qoplanib σ - bog'

hosil qilishida, yadrolarni birlashtiruvchi to'g'ri chiziqli sifatida X o'qi olinishi shart emas. Yoki Z o'qlarini qabul qilish ham mumkin. U holda X o'qi bo'ylab qoplanishdan π bog' hosil bo'lgan bo'lur edi.

s - orbitalning sferik simmetrikligi — fazoda qanday joylashishining qoplanish uchun ahamiyati yo'qligi ma'lum.

p -, d -, f - orbitallar x , y , z o'qlari bo'ylab joylashishi mumkin. Fazoda bir xil yo'nalishdagi orbitallargina bir-birini qoplaydi. Orbitallarning x o'qida joylashgani faqat shu o'qda yotgan p yoki d - orbitallarni qoplaydi.

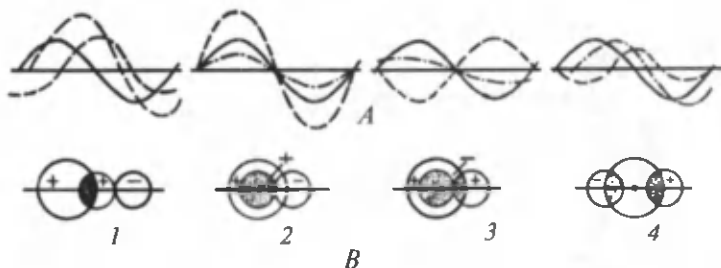
Elektron harakatlanadigan soha konturini aniqlash maqsadida Shredinger tenglamasini echganda to'liq funktsiya sohaning bir tomonida musbat, ikkinchi tomonida manfiy qiymatga ega bo'ladi. Buni to'liq funktsiya simmetrik (musbat ishorali) va antisimmetrik (manfiy ishoraga ega) ham deyiladi. Kvant mexanikasidan ma'lumki, bir xil ishorali orbitallargina bir-birini qoplaydi va buni simmetrik muvofiqlik deb ataladi. Orbitallar simmetrik muvofiq bo'lsa kuchli qoplanadi.

Qoplanish kuchli bo'lganda bog' mustahkam va uning hosil bo'lishida shuncha ko'p energiya ajraladi.

Ushbu holat orbitallarning maksimal qoplanish prinsipidir. Qoplanish darajasini qoplanish integrali belgilanadi va u keyinroq ko'rib chiqiladi.

Atom orbitallarining qoplanishini kvant mexanikasi asosida qanday izohlash mumkin va bu qoplanishning mohiyati nimadan iborat, degan savol tug'iladi. Elektronning biron nuqtada bo'lish ehtimolligi elektron to'liqni amplitudasining, ya'ni to'liq funktsiyaning kvadratiga teng. Ikkita to'liq uchrashib superpozitsiya sodir bo'lganda ular interferensiyaga uchraydi. Bir-birini kuchaytiradi yoki susaytiradi. Natijada kuchaygan yoki susaygan yangi to'liq olinadi. Interferensiyada kuchayish yuzaga kelishi uchun qo'shilayotgan to'liqlarning fazalari bir xil bo'lishi zarur. Ular turlicha bo'lganda to'liqlar bir-birini susaytiradi. To'liq funktsiyaning kvadrati elektron to'liqning amplitudasi elektronning fazoning biror qismida bo'lish ehtimolligini berganidan, ikkita elektron to'liqning qo'shilishi natijasida olinadigan yangi to'liq amplitudasi katta bo'lganda, elektronning o'sha sohada bo'lish ehtimolligi ham yuqori. Demak, interferensiyaga uchrayotgan elektronlar to'liqni amplitudalari, ya'ni elektronlar to'liq funktsiyalarining ishoralari bir xil bo'lishi tushunarli (2.11-rasm).

Eng barqaror qoplanish 1 va 2 chizmada sodir bo'lishi ko'rinib turibdi. 3 da amplituda (to'liq funktsiyalar ishorasi) har xil bo'lgani



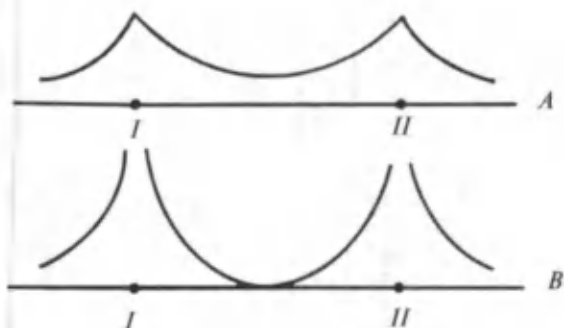
2.11-rasm. *A* – (— va ---) to'liqlar interferensiyasi; (—) – natijalovchi (kuchaygan yoki susaygan) to'liq. *B* – *s*- va *p*- elektron bulut (orbital) larning qoplanishlari:

1 – uncha kuchli bo'lmagan qoplanish; 2 – kuchli musbat qoplanish; 3 – kuchli manfiy qoplanish; 4 – summa nolinch qoplanish.

uchun bunday qoplanish bog' hosil bo'lishiga olib kelmaydi. To'liqlar bir-birini susaytiradi. 4 holatda esa, interferensiya tufayli kuchayish va susayish bir xil bo'lganligidan, bunday qoplanish ham samarali emas. Bog' hosil bo'lishga olib kelmaydi.

Gorizontal shtrix chiziqlardan iborat maydon interferensiya tufayli kuchayishni, vertikal chiziqlardan tashkil topgani esa, kontur uning oqibatida susayish sodir bo'lishini bildiradi.

Qoplanishni to'liqlar interferensiyasi asosida tushinish oson bo'lishi uchun shunday o'xshatish keltiramiz. Suvga bir-biridan *d* masofa uzoqlikdagi nuqtalarga baravariga tosh tashlansa har ikki nuqtadan halqasimon to'liqlar doira shaklida tarqala boshlaydi. To'liqlarning amplitudalari bir xil bo'lsa, ular uchrashganda kuchaygan – o'rkachi baland, ya'ni amplitudasi katta to'liq hosil bo'ladi. Nuqtalarning o'ng va chap, yuqori va pastki qismlarida esa, to'liqin harakat davom etadi. Ikkita to'liqin uchrashganda 2.12-rasm, *A* dagidek holat yuzaga keladi. To'liqlarning amplituda qiymatlari turlicha bo'lsa, ular uchrashganida bir-birini «yo'qotadi». O'sha lahzada to'liqin guyo nuqtalar orasida emas, I nuqtadan faqat chapga, yuqoriga, pastga, II nuqtadan esa o'ngga, yuqoriga, pastga tarqalayotgandek bo'lib ko'rinadi. Nuqtalar vodorod atomlarining yadrolari deb qaralsa, keltirilgan chizma vodorodning 1s AO larining qoplanib, vodorod molekulasining hosil bo'lishini ko'rsatadi. U holda chizmada keltirilgan to'liqlar elektronlar to'liqinini ifodalaydi. 2.12-rasmda elektronning to'liqin funksiyasi kvadrati – elektronning biron sohada bo'lish ehtimolligining yadrolarni birlashtiruvchi o'q bo'ylab taqsimlanishi ifodalangan. To'liqlar bir-birini kuchaytirganda (*A*), elektronning

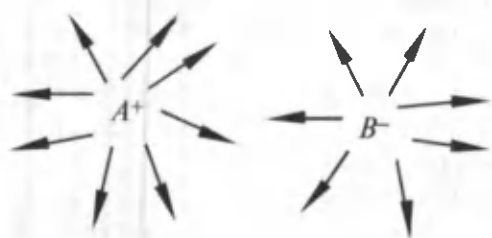


2.12-rasm.

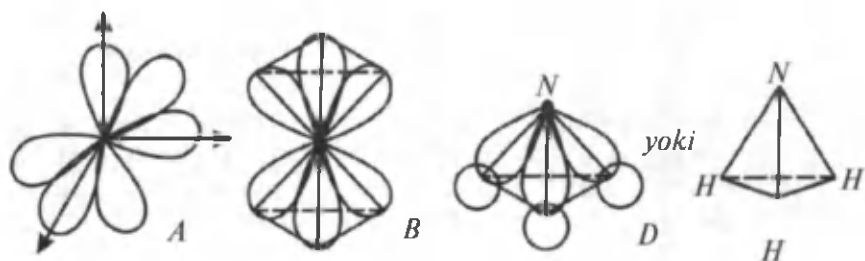
ikkita yadro o'rtasida bo'lish ehtimolligi katta. Susaytirganda esa ehtimollik nolga teng. Chunki to'lqin funksiya yadrolar o'rtasida gorizontaal o'qqa tegib turadi.

Kovalent bog'ning fazoda yo'nalishi

Molekulaning muayyan shaklga va tuzilishga ega bo'lishi undagi atomlarning qat'iy bir tartibda joylashgaligini, undagi valentliklar barcha tomonga bir xil yo'nalmasdan muayyan yo'nalishlarda «mahkamlangan» ligini, ya'ni kovalent bog' yo'nalishga ega ekanligini ko'rsatadi. Kovalent bog' shu jihatdan ham ion bog'dan farq qiladi. Ion bog' yo'nalishga ega emas. Chunki u ikkita qarama-qarshi zaryadning elektrostatik tortishib turishidan vujudga keladi. Bu zaryadlar izotrop — hamma yo'nalishlarda bir xildir. Ko'p elektronli sistemalar sanaluvchi molekulalar da elektron zaryadlari bir tekis va sferik simmetrik taqsimlanmagan molekulalardagi kimyoviy bog'larni hosil qiluvchi kuchlar ion bog'lardagi kabi hamma tomonga bir xilda yo'nalmagan. Kovalent bog'ning bu xususiyati uni vujudga keltiruvchi elektron bulutlarning fazoda yo'nalishga ega bo'lishidan kelib chiqadi. Elektron bulutlar nima sababdan fazoda bir-biridan muayyan burchak ostida joylashadi? Ikkinchi davr elementlaridan azot va kislorodning tashqi qavatidagi elektronlar soni muvofiq ravishda 5 va 6 ga teng.

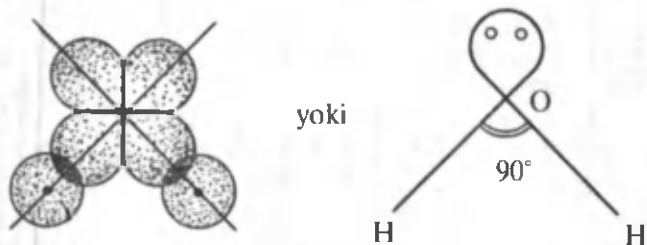


Azot atomida bita umumlashmagan elektron va uchta toqelektronlar mavjud. Kislorodda esa, ikkita toq elektron va ikkita umumlashmagan elektron jufti bor. Elementning sirtqi qavatida nechta toq spinli elektroni



bo'lsa, u bog' hosil qilishda shu elektronlari va ular joylashgan orbitallari bilan ishtirok etadi. Azot atomi va vodorod atomlaridan ammiak molekulasini hosil bo'lishida azot atomining p - orbitallari vodorodning $1s$ - orbitallari bilan qoplanadi. $1s$ - orbitallar sharsimon shaklda bo'lganidan p - orbitallar bilan qoplanganida, ularning fazodagi o'rni p - orbitallarning joylashishiga bog'liq. Uchta p - orbitalni X , Y , Z o'qlari bo'ylab joylashtiramiz. Koordinata markazi azot atomiga muvofiq keladi. Koordinata markazini ushlab turgan holda o'qlar yo'nalishlarini pastga qaratilsa, B ga o'xshagan shakl — uch burchakli piramida hosil bo'ladi. P - orbitallarning ikkinchi yarmi ham xuddi shunday piramida ko'rinishiga ega. Endi vodorod atomlarining $1s$ - orbitallarining uchta p - orbital bilan qoplangan holati (B) ni ko'ramiz $1s$ - orbitallar gantellar — p - orbitallarning pastki yoki yuqori pallalari bilan qoplanishining ahamiyati yo'q. Churki har ikkala qoplanish ham bir xil natijaga olib keladi. Chizmada pallalarning pastki qismi bilan qoplanish ko'rsatilgan. Uchta qoplanish joyining har qaysida ikkitadan, jami oltita elektron joylashadi. Elektronlarning uchtasini vodorod, qolgan uchtasini azot atomi beradi va bu uchta juft azot hamda vodorod atomlari uchun umumiydir. X , Y , Z koordinata o'qlari bir-biriga perpendikulyar, ular orasidagi burchak 90° . Azot atomidan piramidaning asoslari tomon yo'nalgan chiziqlar, ya'ni azot atomining valentliklari orasidagi burchaklar ham shunga teng. Bu holatni azot atomining valentliklari piramida uchidan uning asoslari tomon yo'nalgan deyiladi. Demak, ammiak molekulasini uch burchakli piramida tuzilishga ega bo'lishi, $N-H$ bog'lar orasida burchaklar 90° ga teng bo'lishi zarur. p - orbitallarning X , Y , Z o'qlari bo'ylab joylashishi sababi chizma B chizmada dan ko'rinib turibdi. Qoplanish joylaridagi elektron juftlar bir-biridan itarilganidan, chizmadagidek joylashishdagina ular orasidagi masofa eng uzoq va itarilish ta'siri minimal bo'ladi. Shunday qilib, p - orbitallarni fazoda muayyan tartibda joylashishga majbur qiladigan omil ular boshqa orbital (misolimizda $1s$) bilan qoplanganda, qoplanishlarida hosil bo'ladigan elektron juftlarning bir-biri bilan itarilishi qochishi hamda

molekulaning bu itarilishni kamaytirishga intilishidir. Shunga o'xshash mulohazalar asosida, kislorodning ikkita p va vodorod atomlarining ham shunchadan $1s$ - orbitallari qoplanib, suv molekulasida hosil qilishida ham uchta p - orbitalar X, Y, Z o'qlari bo'ylab joylashishini, ularning ikkitasi vodorodning $1s$ - orbitallari bilan qoplanishini, qoplanish joyida ikkita elektron juft bo'lishini, elektronlarning ikkitasi kislorod atomining toq elektronlari, qolgan ikkitasi vodorod atomlariga tegishli ekanligini, uchinchi p - orbitalda esa kislorodning umumlashmagan jufti joylashishini isbot shunday tushintirish mumkin. O—H bog'lar orasidagi burchaklar 90° ga teng bo'lishi ayon.



Demak, suv molekulasida burchakli - yassi tuzilishli bo'lishi kerak. Lekin spektral ma'lumotlar va boshqa tadqiqotlar ammiak va suv molekularining tetraedrik tuzilganligini, ammiakdagi N—H, suvdagi O—H bog'lar orasidagi valent burchaklar muvofiq ravishda $107,3$ hamda $104,5^\circ$ ga tengligini ko'rsatdi. Buning sabablari gibridlanish nazariyasiga to'xtaliganda ko'rib chiqiladi.

Kimyoviy bog'ning ikki xil kvant nazariyasi

Kimyoviy bog' hosil bo'lishida elektron bulutning zichligi molekulada turlicha taqsimlanadi. Orbitallarning qoplangan joyida zichlik katta, molekulaning boshqa joylarida kamroq. Kimyoviy bog'ni harakterlash uchun elektron bulut zichligining molekulada taqsimlanishini bilish kerak. Bu aniqlashlarni Shredinger tenglamasi yordamida amalga oshirish mumkin. Lekin Shredinger tenglamasini faqat vodorod atomi uchun aniq echishga muvaffaq bo'lingan. Uni ikki yoki undan ortiq atom tutuvchi molekular uchun echish juda qiyin. Elektron zichlikni hisoblash uchun molekuladagi elektronlarni harakterlovchi to'liqin funksiyani aniqlash kerak. Uni molekulyar to'liqin funksiya deyiladi. Boshqacha aytganda, elektronlar harakat qiladigan sohalarni va ularning energiyalarini hisoblab topish kerak bo'ladi. Hisoblashning qaysi usuliga asoslanilganda ham, molekuladagi elektronlar holatini va unga muvofiq keluvchi energiyani aniqlash maqsad qilib qo'yiladi.

Molekuladagi elektron zichlikni aniq hisoblab bo'lmaydi. Lekin birmuncha qoniqarli natijalar olish mumkin bo'lgan hisoblash usullari mavjud bo'lib, bular valent bog'lar nazariyasi (VBN) va molekulyar orbitallar usullari (MOU) dir.

Valent bog'lar nazariyasi yoki lokallangan elektron juftlar usuli

To'lqin tenglamaning yechimlari to'lqin funksiyalar ekanligi ma'lum. Kvant mexanikasida biror sistemani tavsiflovchi to'lqin funksiya shu sistemani tashkil qiluvchilar to'lqin funksiyalarining ko'paymasidan iborat deb qaraladi. Masalan, ikkita A va B atomlardan hosil bo'lgan AB molekulaning to'lqin funksiyasi (ψ) ular molekula hosil qilmasdan avvalgi individual atomlarning to'lqin funksiyalari yoki atom orbitallari φ_A va φ_B ning ko'paymasiga teng:

$$\psi = \varphi_A + \varphi_B \quad (2.23)$$

Bu qoidani superpozitsiya prinsipi deyiladi.

Vodorod molekulasini ko'rib chiqamiz. Atomlar bir-biridan uzoqda bo'lgan paytni quyidagicha ifodalash mumkin:

$$\psi = \varphi_A(1) + \varphi_B(2). \quad (2.24)$$

Birinchi elektron faqat A , ikkinchi elektron esa B atomda. Atomlar molekula hosil qilish uchun yaqinlashganda

$$\psi = \varphi_A(2) + \varphi_B(1) \quad (2.25)$$

o'rinlidir ya'ni A atomning (1) elektroni B atom, B ning (2) elektroni esa A atomning yadrosiga yaqin harakatlanadigan holat bo'lishi mumkin. Biz elektron qaysi atomda, umuman qay biri birinchi va qaysi ikkinchi elektron ekanligini ayta olmaymiz (Aniqsizlik munosabati).

Molekulaning asosiy holati ana shu holatlar yig'indisiga teng:

$$\psi_{H_2} = \psi_1 + \psi_2 = C_1\psi_1 + C_2\psi_2 = C_1\varphi_A(1)\varphi_B(2) + C_2\varphi_A(2)\varphi_B(1) \quad (2.26)$$

Tenglamadagi C_1 va C_2 har bir holatning molekula umumiy holatiga qo'shadigan hissasini ko'rsatuvchi koeffitsiyentlardir. (2.26) Tenglama alohida atomlar to'lqin funksiyalari ko'paytmalarining yig'indisi hisoblanadi. Vodorod molekulasida atomlar bir xil bo'lganidan, ularning molekulyar to'lqin funksiyaga qo'shadigan hissalar ham baravar ya'ni $C_1 = C_2$.

Koeffitsiyentlar tanlashdagi birinchi qoida shuki, taxlangan qiymatlar to'liq funksiyaniig me'yorlash shartiga muvofiq kelishi zarur, ya'ni to'liq funksiya $\int |\varphi|^2 dV = 1$ yoki

$$\int \varphi \cdot \varphi^* dV = 1(C) \quad \text{yoki} \quad \int |\varphi|^2 dr = 1.$$

(2.14) shartni qanoatlantirishi zarur. (C) formulada ψ^* — antisimmetrik y esa simmetrik to'liq funksiyalar. Yana ushbu xolat ham bo'lishi mumkin:

$$\psi_3 = \varphi_A(1) \cdot \varphi_A(2), \quad (2.27)$$

$$\psi_4 = \varphi_B(1) \cdot \varphi_B(2). \quad (2.28)$$

Har ikkala elektron A atom, keyingi bir lahzada esa V atom yadrosiga yaqin harakatlanadi:

$$\psi_{H_2} = \psi_3 + \psi_4 = \varphi_A(1) \cdot \varphi_A(2) + \varphi_B(1) \cdot \varphi_B(2) \quad (2.29)$$

(2.26) tenglama molekulaning kovalent (A:B), (2.29) esa uning ion holatlari — A^-B^+ va A^+B^- ni ifodalandi.

(2.26), (2.27), (2.28) vodorod molekulasini karakterlovchi tutqin funksiyalardir. Ana shularning yig'indisi vodorod molekulasining umumiy holatini beradi. Ko'rilgan holatlarga A : B, A^-B^+ , A^+B^- tuzilishlar muvofiq keladi. Vodorod molekulasini shu A : B, A^-B^+ , A^+B^- tuzilishlarning qo'shilishidan hosil bo'lgan o'rtacha gibrid deb qaraladi.

Demak, vodorod molekulasiga 3 ta tuzilish muvofiq keladi. Ularni rezonans tuzilishlar deyiladi. Murakkab molekulalarda rezonans tuzilishlar soni ortib boradi. Vodorod molekulasini ko'rib chiqishni davom ettirishdan avval qator kvant mexanik tushunchalar bilan tanishib o'tamiz. Kvant mexanikasi muayyan sistema to'g'risidagi to'da ma'lumotni uning to'liq funksiyasi beradi deb qaraydi va sistemaning kuzatiladigan biror xossasini aniqlash uchun shu to'liq funksiya bilan qandaydir matematik amallar bajarish zarur deb hisoblaydi. Bajariladigan amallarni ko'rsatuvchi ifodani operator. Masalan, to'liq funksiya H ga ko'paytirilsa, H o'sha matematik amallarni ifodalaydi. H ni gamilton operatori yoki gamiltonian deyiladi. Gamiltonian differensial operator hisoblanadi. Kvant mexanikasida gamiltonian sistemaning to'la energiyasi — $H=T+V$ ni bildiradi (T — kinetik V — potensial energiya). Shredinger tenglamasini $H\psi=E\psi$ kabi ham yoziladi (E — to'la energiya). Funksiya ustida biror ko'paytirish, bo'lish,

differensiallashtirish kabi matematik amal bajarilsa boshqa funksiya hosil bo'ladi. masalan: x^2 funksiya differentsiallanganda, $2x$ funksiya olinadi. Lekin, ba'zan amal bajarish tufayli biron songa ko'paytirilgan dastlabki funksiya yuzaga kelishi ham mumkin. Masalan, $\exp 2x$ funksiya differentsiallansa $2\exp 2x$ funksiyaga aylanadi. 2 soniga ko'paytirilgan dastlabki funksiyaga ega bo'lamiz. Bunday hollarda $\exp 2x$ ni bajariladigan matematik amal – operatorning xususiy funksiyasi, 2 esa uning xususiy qiymati deyiladi. Yuqorida bajarilgan amal-differentsiallash operatori d/dx dir. Endi Shredinger tenglamasining $H\Psi = E\Psi$ kabi yozilishiga qaytamiz. Tenglamadan ko'rinadiki, to'liq funksiya Ψ , operator (H) ning xususiy funksiyasidir. Ψ funksiya H amal bajarish tufayli $E\Psi$ ga o'tadi. Bunda hosil bo'lgan to'liq funksiya dastlabki-tenglamaning chap tomonidagi to'liq funksiyadan E ga farq qiladi va energiya (E) xususiy to'liq funksiya $H\Psi$ ning xususiy qiymatidir. Boshqacha aytganda, to'liq funksiya Ψ ustida amal bajarish natijasida u E ga ko'paytirib quyilgan ikkinchi bir to'liq funksiyaga aylanadi. Demak, dastlabki to'liq funksiya bo'lgan Ψ operator – matematik amal (H) ning xususiy funksiyasidir. E esa uning qiymati hisoblanadi. To'liq funksiya sistema xolatini tavsiflagani uchun y ni xususiy holat ham deyiladi. U holda to'liq funksiyalarni gamiltonianning xususiy xolatlari deb qarash o'rinli. Aniq hollarda-biror sistemaning holatini ifodalovchi to'liq funksiyalar ko'rib chiqilayotganda esa, Shredinger tenglamasining biz ko'rgan operator shakli $H\Psi = E\Psi$ bazis funksiyalar (φ_i) bo'yicha Fyurje qatorlariga ajratib yoziladi:

$$\Psi_i = \sum_{i=1} C_{ji} \varphi_i,$$

C_{ji} – ajratish koeffitsiyentlari.

Bu munosabatni matrisa-determinant ko'rinishida yozish ham mumkin: $\Psi_i = \Phi C_i$ formuladagi Φ gamilton operatorning matrisa shakli bo'lib, $\Phi = \varphi_1; \varphi_2 \dots$

$$C_i = \begin{vmatrix} C_{1i} \\ C_{2i} \\ C_{3i} \end{vmatrix}$$

Variatsiya prinsipi ham mavjud va u har qanday sistema energiya minimumiga intilishini ifodalaydi. To'liq funksiya yordamida sistema energiyasi hisoblab topilganda ayni molekula uchun minimal energiyali holatlarni aniqlashga harakat qilinadi. Buni $C_1, C_2, \dots, C_n$ koeffitsiyentlar ning qiymatlarini turlicha o'zgartirish-variatsiya qilish bilan amalga oshiriladi. Bu haqda keyinroq to'xtalinadi.

Shredinger tenglamasining har ikki tomonini Ψ ga ko'paytiramiz:

$$\Psi H \Psi = \Psi E \Psi \quad \text{yoki} \quad \Psi H \Psi = E \Psi^2. \quad (2.30)$$

Bundan

$$E = \frac{\Psi H \Psi}{\Psi^2}. \quad (2.31)$$

(2.31) butun fazo bo'ylab $-\infty$ dan $+\infty$ gacha integrallansa,

$$E = \frac{\int \Psi H \Psi dV}{\int \Psi^2 dV}, \quad (2.32)$$

bo'ladi, dV — element — juda kichik hajm.

Agar to'lqin funktsiya me'yorlashlangan bo'lsa, $\int \Psi^2 dV = 1$ bo'lishini bilamiz. U holda

$$E = \int \Psi H \Psi dV \quad (2.33)$$

To'lqin funktsiya (Ψ) ma'lum bo'lsa, (2.32) tenglamadan foydalanib ko'p elektronli sistemalar — atom, molekularning energiyasini hisoblab topish mumkin. Hisoblashda variatsiya usulidan foydalaniladi.

(2.26) tenglamada koeffitsiyentlar $C_1 = C_2$ kabidir. Lekin $C_2 = C_1$ bo'lishi ham mumkin. Har qaysi atom to'lqin funktsiyasining molekulyar to'lqin funktsiya (Ψ_{H_2}) ga qo'shadigan qissalari baravar, biroq qarama-qarshi. Boshqacha aytganda, vodorod molekulasining umumiy holatini (2.24) va (2.25) to'lqin funktsiyalarning chiziqsimon kombinatsiyasi-yig'indisi va ayirmasi belgilaydi. Bundan tashqari, ikkinchi tartibli differensial tenglamalar shunday xossaga egaki, agar tenglamaning ikkita xususiy yechimi bo'lsa, ularning chiziqsimon kombinatsiyasi tenglamaning umumiy yechimini beradi Shredinger tenglamasi ham ikkinchi tartibli differensial tenglamadir.

U holda 2.26 ni ikki xil yozish mumkin:

$$\Psi_{H_2} = \underbrace{C_1 \varphi_A(1) \varphi_B(2)}_{\Psi_1} + \underbrace{C_2 \varphi_A(2) \varphi_B(1)}_{\Psi_2}, \quad (2.34)$$

$$\Psi_{H_2} = \underbrace{C_1 \varphi_A(1) \varphi_B(2)}_{\Psi_1} - \underbrace{C_1 \varphi_A(2) \varphi_B(1)}_{\Psi_2}. \quad (2.35)$$

(2.34) tenglamada A , B yadrolar yoki elektronlar (1,2) ning o'rnini almashtirilgani bilan to'liqin funksiya Ψ_{H_2} ning ishorasi o'zgarmaydi. Bunday funktsiyani simmetrik deyiladi. (2.35) da bunday o'zgarish qilinganda to'liqin funksiya ishorasi teskarisiga almashinadi. Bu kabi xossalari funktsiyalarni antisimmetrik deb ataladi. Atom yoki molekuladagi ikkita elektronning holatini simmetrik funktsiyalar belgilansa, bu elektronlar antiparallel, antisimmetrik funksiya yordamida ifodalanganda esa parallel spinli bo'ladi. Keyingi hisoblashlarda qulaylik uchun (2.34) va (2.35) tenglamalarni (2.26) kabi ixcham ko'rinishda yozamiz:

$$\Psi_{H_2} = C_1 \Psi_1 + C_2 \Psi_2 \quad (2.26) \quad \text{va} \quad \Psi_{H_2} = C_1 \Psi_1 - C_2 \Psi_2. \quad (2.36)$$

(2.26) ni (2.32) ga qo'yilsa,

$$\begin{aligned} E &= \frac{\int (C_1 \Psi_1 + C_2 \Psi_2) H (C_1 \Psi_1 + C_2 \Psi_2) dV}{\int (C_1 \Psi_1 + C_2 \Psi_2)^2 dV} = \\ &= \frac{\int (C_1 \Psi_1 + C_2 \Psi_2) (H C_1 \Psi_1 + H C_2 \Psi_2) dV}{\int (C_1^2 \Psi_1^2 + 2 C_1 \Psi_1 C_2 \Psi_2 + C_2^2 \Psi_2^2) dV} = \\ &= \frac{\int (C_1^2 H \Psi_1^2 + C_1 C_2 H \Psi_1 \Psi_2 + C_1^2 \Psi_1 H \Psi_1 + C_1 C_2 \Psi_1) dV}{\int (C_1^2 \Psi_1^2 + 2 C_1 \Psi_1 C_2 \Psi_2 + C_2^2 \Psi_2^2) dV}. \end{aligned} \quad (2.37)$$

Yig'indining gamiltonianini qo'shiluvchilar gamiltonianlarining yig'indisi sifatida yozish mumkin bo'lganidan (2.37) tenglama quyidagi ko'rinishga keladi:

$$E = \frac{C_1^2 \int \Psi_1 H \Psi_1 dV + C_1 C_2 \int \Psi_1 H \Psi_2 dV + C_1 C_2 \int \Psi_2 H \Psi_1 dV + C_2^2 \int \Psi_2 H \Psi_2 dV}{C_1^2 \int \Psi_1^2 dV + 2 C_1 C_2 \int \Psi_1 \Psi_2 dV + C_2^2 \int \Psi_2^2 dV}. \quad (A)$$

Tenglamani soddalashtirish uchun belgilashlar kiritamiz. Gamilton operatorini tutuvchi integrallarni H , tutmaydiganlarini S bilan belgilaymiz va belgilar pastiga integral ostida qanday funktsiyalar turganini ko'rsatamiz:

$$\begin{aligned} H_{11} &= \int \Psi_1 H \Psi_1 dV & S_{11} &= \int \Psi_1 \Psi_1 dV = \int \Psi_1^2 \\ H_{12} &= \int \Psi_1 H \Psi_2 dV & S_{12} &= S_{21} = \int \Psi_1 \Psi_2 dV \\ H_{21} &= \int \Psi_2 H \Psi_1 dV & S_{22} &= \int \Psi_2 \Psi_2 dV = \int \Psi_2^2 dV. \\ H_{22} &= \int \Psi_2 H \Psi_2 dV \end{aligned}$$

H_{11} va H_{22} ifodani hamda ularga teng bo'lgan integrallarni kulon, H_{12} va H_{21} hamda ularga muvofiq keluvchi integrallarni rezonans yoki almashinuv, S_{11} , S_{12} , S_{21} , S_{22} integrallarni esa qoplanish integrallari deyiladi. Kulon integral ko'pincha J yoki α , rezonans-almashinuv integrallar esa K yoki β ifodalar bilan belgilanadi. H va S ifodalar qiymatlarini A ga qo'yilsa:

$$E = \frac{C_1^2 H_{11} + C_1 C_2 H_{12} + C_1 C_2 H_{21} + C_2^2 H_{22}}{C_1^2 S_{11} + 2C_1 C_2 S_{12} + C_2^2 S_{22}}.$$

$H_{12} = H_{21}$ ekanini isbot qilish qiyin emas. U holda

$$E = \frac{C_1^2 H_{11} + 2C_1 C_2 H_{12} + C_2^2 H_{22}}{C_1^2 S_{11} + 2C_1 C_2 S_{12} + C_2^2 S_{22}}. \quad (2.38)$$

Variatsiya prinsipini qo'llaymiz. C_1 va C_2 koeffitsiyentlarni shunday tanlash kerakki, (2.38) formuladagi energiya minimal qiymatga ega bo'lsin

$$E = \frac{C_1^2 H_{11} + 2C_1 C_2 H_{12} + C_2^2 H_{22}}{C_1^2 S_{11} + 2C_1 C_2 S_{12} + C_2^2 S_{22}} = \text{minimum} \quad (2.38)$$

Energiya E ning C_1 va C_2 lar bo'yicha olingan hosila-differensial $\frac{\partial E}{\partial C_1} = 0$; $\frac{\partial E}{\partial C_2} = 0$ nolga teng bo'lsagina energiya minimumi sharti bajariladi.

(2.38) tenglamani avval C_1 , keyin C_2 bo'yicha alohida differensiallaymiz, $\frac{\partial E}{\partial C_2} = 0$ ekanligi hisobga olinsa,

$$2C_1 H_{11} + 2C_2 H_{12} - E(2C_1 S_{11} + 2C_2 S_{12}) = 0$$

yoki

$$(H_{11} - ES_{11})C_1 + (H_{12} - ES_{12})C_2 = 0 \quad (2.39)$$

$\frac{\partial E}{\partial C_2} = 0$ e'tiborga olinib, differensiallash C_2 ga nisbatan o'tkazilganda

$$(H_{21} - ES_{21})C_1 + (H_{22} - ES_{22})C_2 = 0 \quad (2.40)$$

Demak, ikkita tenglama hosil bo'ldi.

$$\begin{aligned}(H_{11} - ES_{11})C_1 + (H_{12} - ES_{12})C_2 &= 0, \\ (H_{21} - ES_{21})C_1 + (H_{22} - ES_{22})C_2 &= 0.\end{aligned}\quad (2.41)$$

H_{11} va H_{22} kulon, H_{12} va H_{21} rezonans yoki almashinuv, S_{11} , S_{12} , S_{21} , S_{22} lar qoplanish integrallari ekanligini yana bir bor takidlaymiz. (2.41) bazis funksiyalar (φ_1 , φ_2) bo'yicha Fure qatorlariga ajratib va sistema holatini aniqlab beruvchi to'liqin funksiya – Shredinger tenglamasidir. Ularni asriy yoki sekulyar tenglamalar deyiladi. An'anaviy mexanikada ushbu tenglamalar yordamida planetalarning juda ko'p vaqt, masalan, bir asr davomida ularning harakatidagi o'zgarishlar hisoblanadi. («Saeculum» – lotincha «asr», «avlod» so'zidan olingan). Umumiy holda

$$\begin{aligned}ax + by &= 0, \\ cx + dy &= 0,\end{aligned}$$

ko'rinishdagi tenglamalar asriy hisoblanadi. Ular echilsa, bizga ma'lum tenglamalarga o'xshash ko'rinishga keladi:

$$(ad - bc)y = 0. \quad (A)$$

$y=C_1$ va C_2 – (A) nolga teng bo'lishi uchun $(ad - bc)$ yoki u nol qiymatiga ega bo'lishi kerak. $y = 0$ holatda, buning ahamiyati yo'q. Chunki biz asriy tenglama yordamida y (C_1 va C_2) ni va energiya (E) ni aniqlamoqchimiz. Demak, $ad - bc = 0$. Bu esa $\begin{vmatrix} a & b \\ c & d \end{vmatrix} = 0$, ya'ni determinant nolga teng bo'lganda amalga oshadi. (2.41) asriy tenglamalar ham shunga o'xshash determinant ko'rinishida yoziladi:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0.$$

Determinantni yechishda ba'zan H lar K harfi bilan belgilanadi. Shunday qilib, bazis (φ_1 , φ_2) to'liqin funksiyalarga nisbatan Fure qatorlariga yoyib yozilgan to'liqin funksiya Shredinger tenglamasining matrisa, ya'ni determinant ko'rinishi hosil bo'ldi. Determinant yechilganda energiyani ifodalovchi tenglama kelib chiqadi. U quyidagi ko'rinishga ega:

$$E_{sim} = \frac{(J+K)}{(1+S^2)}. \quad (2.42)$$

Yukoridagi barcha amallar antisimmetrik to'liqin funksiya (2.36) bilan bajarilganda

$$E_{antisim} = \frac{(J-K)}{(1-S^2)} \quad (2.43)$$

tenglamaga ega bo'lamiz. Energiyani aniqlash uchun uchta J , K , S integralni hisoblash zarur. Kulon integrali J elektronlar – yadrolar, elektronlar – elektronlar kabi elektrostatik ta'sirlashishlarni harakterlaydi va $J = \int \Psi_1 H \Psi_1 \sigma dV$ formulaga ko'ra hisoblanadi. (2.24) ga binoan kulon integralli:

$$J = \int \Psi_A(1) \Psi_B(2) H \Psi_A(1) \Psi_B(2) dV \quad (2.44)$$

Demak, J ikkita yadro elektronlarini o'zaro almashtirmaydigan holat I elektron A atomda, II elektron esa B atomdani ya'ni ular o'rtasida kimyoviy bog' bo'lmagandagi elektronlar energiyasini ifodalaydi. Kulon integrali hisoblansa, u molekula energiyasining 10 foizini tashkil etishi ko'rinadi kelib chiqadi. Shu boisdan kulon ta'sir – I elektronning B , II elektronning A yadroga tortilishi vodorod molekulasining hosil bo'lishida asosiy omil bo'la olmaydi.

Almashinuv - rezonans integrali K quyidagi formuladan topiladi:

$$K = \int \Psi_1 H \Psi_2 dV$$

yoki (2.24) va (2.25) dan

$$K = \int \Psi_A(1) \Psi_B(2) H \Psi_A(2) \Psi_B(1) dV. \quad (2.45)$$

Bu integral yadrolar o'rtasidagi elektronlar almashinuvini ko'rsatadi. Bir lahzada A atomga tegishli I elektron ikkinchi lahzada B atomga taalluqlidir. Ikkinchi elektron xususida ham xuddi shunday deyish mumkin. Bunday almashinuv elektronlar bir xil bo'lganligidan sezilmaydi. Lekin ushbu almashinuv tufayli molekulaning barqarorligi oshadi. Almashinuv tufayli molekulaning umumiy energiyasiga biror miqdor energiya qo'shiladi. Bu energiya almashinuv energiyasi deyiladi. Uning qiymati manfiy bo'lishi tushunarli. Aks holda almashinuv energiyasi tufayli molekulaning umumiy energiyasi kamaymasdan ortgan bo'lar edi. Demak, almashinuv integrali elektronlarning har ikkala yadro uchun ham umumiyligini bildiradi. Almashinuv ta'sirlanish

va uning o'lchovi bo'lgan almashinuv integrali molekulaning barqarorligiga asosiy hissa qo'shadi.

Elektron bulutlarning qoplanish darajasini miqdor jihatdan qoplanish integrali tavsiflaydi. Uning qiymati 1 ga teng bo'lsa, bu ideal qoplanishga muvofiq keladi. Ikkita orbital ustma-ust tushganda shunday bo'ladi. $S = 0$ bo'lsa, bu orbitallar bir-birini qoplamaydi. Qoplanish sodir bo'lganda uning kuchli yoki kuchsizligiga qarab qoplanish integralining qiymati 0–1 oraliqda o'zgaradi. Qoplanish integrali:

$$S = \int \Psi_A(1)\Psi_B(1)\Psi_A(2)\Psi_B(2)dV \quad (2.46)$$

yoki ajratib yozilsa:

$$S = \int \Psi_A(1)\Psi_B(1)dV = \int \Psi_A(2)\Psi_B(2)dV.$$

2.46 tenglamadan ikkala elektron ikkala yadroga ham tegishli ekanligi ko'rinib turibdi.

Agar ikkita Ψ_1 va Ψ_2 funksiyaning qoplanish integrallari nolga teng bo'lsa ($S\Psi; \Psi_2=0$), ular ortogonal funksiyalar hisoblanadi. Ikkita vodorod atomi bir-biridan uzoqda bo'lganda ularning to'liq funksiyalari ortogonal bo'ladi. Bitta atomning 1s- va 2p- orbitallari yoki ikkita atomdan tashkil topgan molekullarda birinchi atomning 1s va ikkinchisining 2p_z, 2p_y orbitallari ham ortogonaldir. Shunday qilib, (2.42) tenglamadagi uchchala integral — J , K , S ham energiyani bildiradi.

Agar elektronlar spini parallel bo'lsa, ularning o'zaro itarilish energiyasi va demak, J kichik. Chunki parallel spinli elektronlar shundoq ham bir-biridan uzoqda bo'lishga intiladi. Bu o'z navbatida almashinuv energiyasining juda kichik bo'lishiga sababchi bo'ladi. Yadrolar bir-biridan uzoqda va elektronlar almashinuvi mavjud emas. Elektronlar spini antiparallel bo'lsa, ularning o'zaro itarilishi hamda almashinuv energiyasi katta. Kulon integrali ham almashinuv integrali kabi manfiy qiymatlarni qabul qiladi. Almashinuv integralining absolyut qiymati kulon integralinikidan katta bo'lishi ravshan.

Demak, (2.42), (2.43) formulalardagi $J+K$ va $J-K$ ifodalar kulon ta'sirlashishlarning majmuini beradi. S esa sistema potensial energiyasining o'zgarishini ko'rsatadi. Chunki elektron bulutlar qoplanishi uchun atomlar o'zaro yaqinlashishi zarur. Ular yaqinlashsa, sistemaning potensial energiyasi kamayadi.

(2.42) tenglamadagi energiya o'zgarishlari bilan E ning bog'liqligini ko'ramiz. Vodorod atomlari hali molekula hosil qilmagandagi energiyalari alohida atomlar energiyalarining yig'indisiga teng. Masalan,

bitta vodorod atomi energiyasi E_0 ga teng bo'lsa, ikkalasini $2E_0$. Atomlar molekula hosil qilish uchun yaqinlashganda $2E_0$ kamayishi yo'rtishi zarur:

$$\varepsilon_{\text{mol}} = 2E_0 \pm \frac{(J \pm K)}{1 \pm S^2}. \quad (2.47)$$

Agar to'liqin funksiya simmetrik, ya'ni bog' hosil qilayotgan vodorod atomlari elektronlari spinlari antiparallel bo'lsa, $K > J$ va $|K| < |J|$. Bu ikki integralning qiymati qanday nisbatda bo'lishidan qat'i nazar, kasrning surati manfiy, maxraji esa birdan katta musbat songa teng. Qoplanish integrali qiymati ishoraga ega emasligi ma'lum. U holda (2.42) nisbat noldan kichik va molekulaning umumiy energiyasi $2E_0$ dan kam. Chunki

$$\varepsilon_{\text{mol}} = 2E_0 - E_{\text{sim}}.$$

Antiparallel spinli elektronlar yaqinlashganda juftlashadi va bog' hosil kiladi. Chunki uni bu holda molekula energiyasi alohida atomlar energiyalari yig'indisidan kichik bo'ladi.

To'liqin funksiya antisimmetrik — elektronlar spini parallel bo'lganda $K < J$, lekin $|K| > |J|$. U holda 2.43 tenglamaning surati musbat shuningdek, ham noldan katta. (2.47) ga ko'ra

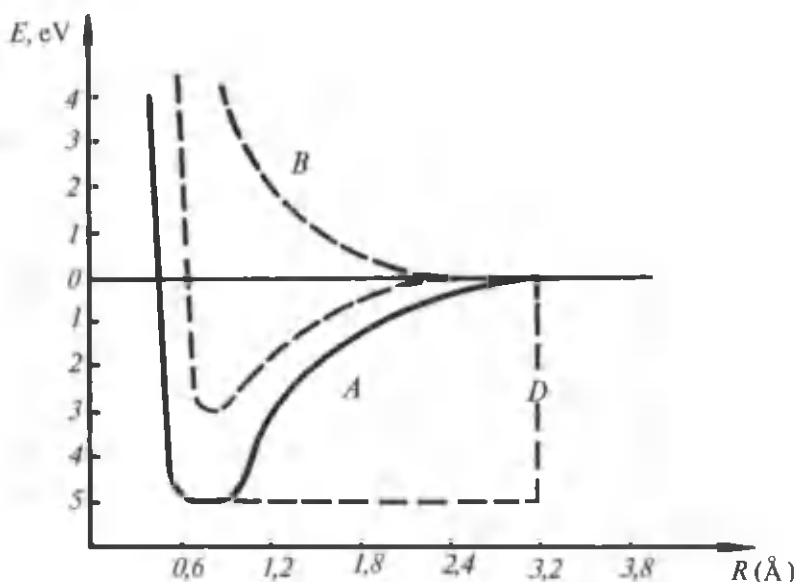
$$E_{\text{mol}} = 2E_0 + E_{\text{antisim}}.$$

Sistemaning energiyasi alohida atomlar energiyalari yig'indisidan katta bo'lgani uchun molekula hosil bo'lmaydi.

Uchala integral ham hisoblanib, (2.42) bo'yicha E topilgandan keyin, uni asriy tenglamalar (2.41) dagi energiyaning o'rniga qo'yilib C_1 va C_2 koeffitsiyentlar topiladi.

Vodorod molekulasini uchun to'liqin funksiyalarning simmetrik yoki antisimmetrikligiga qarab ular $\pm 1/\sqrt{2}$ ga teng. Vodorod atomlari o'rtasidagi turli masofa R lar uchun E_{sim} ning qiymatlari alohida hisoblanib, uning R bilan bog'liqligi chizma tarzda ifodalansa, 2.13-rasm, A kabi chizma hosil bo'ladi.

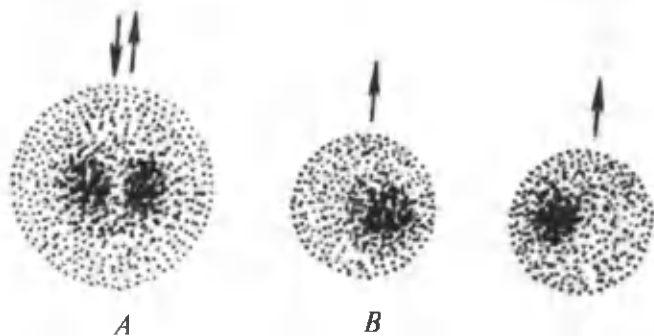
Antisimmetrik funksiya (2.35) uchun ham shu yo'l bilan turli masofa R lar uchun E ni hisoblab, $E-R$ bog'liqlik grafigi chizilsa 2.13-rasm, B dagidek egri chiziq olinadi. Elektronlar spini antiparallel bo'lganda (simmetrik to'liqin funksiya) molekula potensial energiyasining kamayishi ko'rinib turibdi. Energiyaning kamayishi, ikki yadro o'rtasida elektron zichlik ortib, yadrolarning shu bulutga



2.13-rasm. Simmetrik (*A*) va antisimmetrik (*B*) funksiyalar uchun energiyaning R ga bog'liqligi. (Uzuq chiziq bilan tajriba ma'lumotlari ko'rsatilgan).

tortilishi kuchayishi tufayli sodir bo'ladi (2.14-rasm, *A*). Elektronlar spinlari parallel va to'liq funktsiya antisimmetrik bo'lsa, ikkita vodorod atomi yaqinlashganda.

R kamayishi bilan sistema energiyasi E ortadi (2.13-rasm, *B*). Natijada atomlarning elektronlari bir-biridan itariladi va ularning bulutlari qoplanmaydi (2.14-rasm, *B*). Antiparallel spinli elektronlar



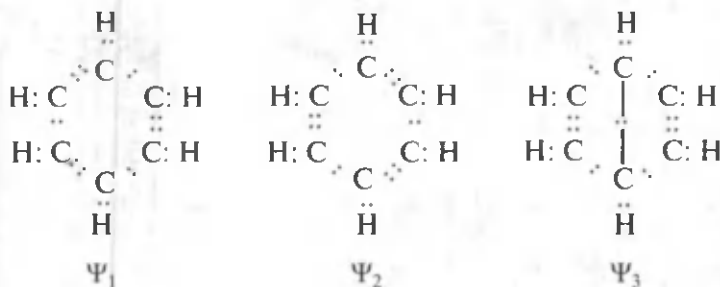
2.14-rasm. Vodorod atomlaridan molekula hosil bo'lganda *A* va bo'lmagandagi *B* elektron zichlikning taqsimlanishi. (Elektron zichlik to'liq funktsiya kvadrati Ψ^2 asosida hisoblab topilgan)

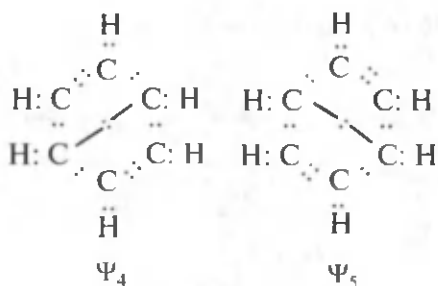
yaqinlashganda yadrolar o'rtasida elektron zichlik ortishiga quyidagicha ishonch hosil qilish mumkin. Elektronning biror sohada bo'lish ehtimolligi Ψ^2 bilan aniqlanishi ma'lum. (2.26) formulani kvadratga ko'taramiz:

$$\Psi_{H_2} = [C_1 \Psi_A(1) \Psi_B(2) + C_2 \Psi_A(2) \Psi_B(1)]^2 = \underbrace{C_1^2 \Psi_A^2(1) \Psi_B^2(2) + C_2^2 \Psi_A^2(2) \Psi_B^2(1)}_{II} + \underbrace{2C_1 C_2 \Psi_A(1) \Psi_B(1) \Psi_A(2) \Psi_B(2)}_{III}$$

Tenglamadagi I va II hadlar *A* va *B* atomlar hali molekula hosil qilmagan paytidagi elektronlarning shu atomlar yonida bo'lish ehtimolligini ifodalaydi. Uchinchi had esa atomlar yaqinlashganda ular o'rtasidagi elektron zichlikni ko'rsatadi. Undan elektron zichlikning ikki marta oshgani ko'rinib turibdi. Vodorod atomlaridan molekula hosil bo'lishini kvant-mexanik nuqtai nazardan V. Gaytler va F. London asoslab berishdi. Ular hisoblab topgan vodorod molekulasining energiyasi 3,14 eV, undagi ikkita vodorod atomi o'rtasidagi muvozanat masofasi 0,869 Å ga teng. Tajribada topilgan qiymatlar muvofiq ravishda 4,746 eV va 0,741 Å ni tashkil etadi. Gaytler va Londonning hisoblashlarini ulardan keyin juda ko'p olimlar takrorlashdi va tajriba natijasi bilan bir xil 4,746 eV va 0,741 Å qiymatlar olindi (V. Kolos, C. Rotan, 1960-y). 2.13-rasmdagi energiya minimumi ana shu qiymatga muvofiq keladi. Keyinchalik Gaytler - London usuli ko'p atomli molekulalarga ham tadbiq qilindi (J. Cleyter, L. Poling).

Gaytler - London usuli ko'p elektronli sistemalarga qo'llanilganda molekuladagi bog'lar ikki elektronli va ikki markazli deb qaralib, undagi jami elektronlarning mumkin bo'lgan barcha juftlashishlari ko'rib chiqiladi. Bunda ayni molekula uchun bir nechta kovalent tuzilish mofiq keladi. Masalan, benzol molekulasidagi 30 ta elektronni 5 xil usulda juftlashtirish mumkin:





Superpozitsiya prinsipiga ko'ra, molekulaning real holatini ifodalovchi to'liqin funksiya alohida kovalent tuzilishlar to'liqin funksiyalarining yig'indisiga teng bo'lganidan:

$$\Psi_{C_6H_6} = C_1\Psi_1 + C_2\Psi_2 + C_3\Psi_3 + C_4\Psi_4 + C_5\Psi_5. \quad (2.48)$$

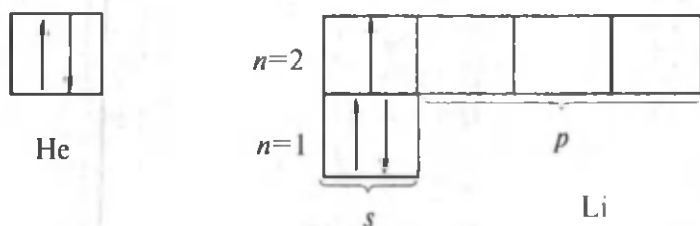
Vodorod molekulasini hosil bo'lishida molekulyar to'liqin funksiya ikkita bazis to'liqin funksiyaning o'z ichiga olgan bo'lsa, (2.48) da ular beshta. Bizga ma'lum usulda har qaysi to'liqin funksiyaning energiyasi hisoblab chiqiladi va undan foydalanib, to'liqin funksiyalarining molekulyar to'liqin funksiyaga qo'shadigan xissalari — C_1, C_2, C_3, C_4, C_5 aniqlanadi. Hisoblab topilgan, energiyasi eng kam juftlashish usuli — moddaning real tuzilishi deb qabul qilinadi. Ba'zan bir nechta tuzilishning energiyasi bir-biriga juda yaqin bo'lishi mumkin. Bunday hollarda tuzilishlar o'rtasida rezonans mavjud deb qaraladi va real tuzilish ana shu rezonans tuzilishlarning gibridi deb qabul qilinadi. Molekulaning energiyasini kamaytirish — molekulyar to'liqin funksiyaning yaxshilash uchun kovalent tuzilishlardan tashqari ion tuzilishlar ham hisobga olinadi. Chunki molekula holatini ifodalovchi bazis to'liqin funksiyalar soni qancha ko'p bo'lsa, molekulyar to'liqin funksiya shuncha yaxshilanadi va energiya uchun aniq ma'lumotlar olinadi.

Vodorod molekulasini hosil bo'lishida ikkita bir xil kovalent tuzilish Ψ_1 va Ψ_2 largina olindi. H^-H^+ hamda H^+H^- tuzilishlarga muvofiq keluvchi (2.27) va (2.28) to'liqin funksiyalarni ham qo'shish mumkin edi. Vodorod atomlarining ekvivalentligidan bunday tuzilishlarning mavjud bo'lishi ehtimoldan uzoq.

Kovalent bog'ning to'yinuvchanligiga sabab bir xil spinli elektronlarning o'zaro itarilishidir.

Endi He_2 , HeH molekularining mavjud bo'la olmasligi, Li_2 ning esa kuzatilishi sabablariga to'xtalamiz. Gaytler — London nazariyasiga ko'ra, toq spinli elektron tutuvchi atomlarga bog' hosil qiladi. Geliy atomidagi ikkala elektron juftlashgan bo'lganidan, ikkita geliy atomi bog' hosil qila olmaydi. Litiy atomlarining sirtqi qavatidagi

s – energetik pog'onachasida bitta elektron mavjud va Li_2 sintez qilingan.



Valent bog'lar nazariyasiga oid umumiy xulosalarni chiqaramiz:

1. Molekulada atomlar bir yoki bir nechta elektron juftlar vositasida bog'lanadi. Elektron juftlar buluti ikkita atom o'rtasida lokallangan. Usulning ikkinchi nomi – lokallangan elektron juftlar deb atalishiga sabab ham ana shu. Hosil bo'lgan bog' ikki markazli va ikki elektronlidir.

Ikkala elektron har ikkala yadroga tegishlidir. Bu to'lqin funksiya tenglamasidan ham ko'rinadi.

2. Kimyoviy bog' hosil bo'lishida antiparallel spinli elektronlar ishtirok etadi. Bu elektronlar birikayotgan atomlar orbitallarini to'ldiradi. Sirtqi qavatda oktet yoki dublet hosil bo'lguncha orbitallarning elektronlar bilan to'lishi davom etaveradi. Parallel spinli elektronlar bir-biridan itariladi. Bog' hosil bo'lishi uchun, albatta, elektronlar jufti zarur. Bitta elektron juft bitta oddiy bog'ga muvofiq keladi.

3. Murakkab molekulalardagi barcha kimyoviy bog'lar ikki markazli, lokallangan ikki elektronli bog'lar kombinatsiyasidan iborat. Har qaysi ikki markazli, ikki elektronli bog' bitta valent chiziq ko'rinishida yoziladi va molekulaning elektron holati shu valent chizmalar bilan ifodalanadi. Usulning nomi – valent bog'lar nazariyasi (VBN) ham aslida shundan kelib chiqqan. Valent chizmalar bir-biri bilan valent chiziqlar orqali bog'langan va muayyan tartibda birikkan atomlar simvollaridir. Har bir atomdan chiqarilgan chiziq shu atomning valentligini ifodalaydi. Ushbu chizmalar tuzilishlarni ko'rgazmali ifodalash uchun juda qulay va ular juda ko'p yillardan beri qo'llanilib kelinayotgan tuzilish (struktura) formulalariga o'xshash. Agar molekulada delokallangan π - bog'lar bo'lsa, molekulaning tuzilishini bitta tuzilish bilan ifodalab bo'lmaydi. Bunday hollarda molekulani bir necha tuzilishning yig'indisidan iborat deb qaraladi. Valent chizmalar bilan ifodalanuvchi tuzilishlar ko'rgazmali. Lekin elektron-yadro, atom-atomlar o'rtasidagi bog'larning murakkab

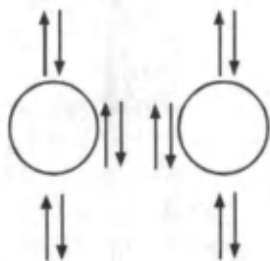
xarakteri va tabiatini chiziqlar yordamida ifodalash mukammal usul bo'lmashligini unutmaslik lozim.

4. Valent bog'lar nazariyasi ko'pchilik faktlarni tushuntirib bera olmaydi. Masalan, unga ko'ra H_2^+ , H_3^+ , He_2^+ tipdagi molekularlar bo'lishi mumkin emas. Chunki ulardagi atomlar muvofiq ravishda bitta, ikkita va uchta elektron yordamida bog'langan. VBN ga ko'ra ikkita atom o'rtasida bog' hosil bo'lishi uchun elektron jufti zarur. Bundan tashqari, Ushbu nazariyaga ko'ra kislorod molekulasidagi barcha elektronlar juftlashgan va toq spinli elektron yo'q:

Shu boisdan kislorod molekulasida diamagnit bo'lishi — magnitga tortilmasligi lozim.

Tajribada uning paramagnit xossasi yani magnitga tortilishi kuzatiladi. Yana bir misol keltiramiz. $N \equiv O$ va $C \equiv O$ bog'lar energiyasi 502 kJ/mol atrofida bo'lishi kerak. Chunki bitta oddiy bog' energiyasi 251–292 kJ/mol. Tajribada $N \equiv O$ bog' energiyasi 677,80 va $C \equiv O$ uchun 1108,76 kJ/mol ekanligi topilgan.

$C \equiv O$ bog' dissosiasiyalanish energiyasining bu qiymati azot molekulasiniki ($N \equiv N$) 1071,1 kJ/mol bilan deyarli baravar. Unday bo'lsa, $C \equiv O$ da qo'shbog' emas, $^-C \equiv O^+$ kabi uchbog' mavjud deb qarash zarur. Uglerod — II — oksid molekulasida uchun Ushbu tuzilish qabul qilinsa, molekulaning dipol momenti 5 D atrofida bo'lardi. Tajribada topilgan dipol momenti esa 0,1 D ga teng. Valent bog'lar nazariyasi buning sababini ham tushuntirib bera olmaydi. Nihoyat, qator tutash qo'shbog'li alifatik va aromatik birikmalar tuzilishini valent chizmalarda ifodalash mumkin bo'lsa ham ularning xossalari tushuntirib bo'lmaydi.



Molekulyar orbital usuli (MOU)

Atomning tuzilishini aniqlash uchun Shredinger tenglamasi yordamida undagi elektronlar harakat qiladigan sohaning shakli (AO) va energiyasi topiladi. Molekulyar orbital usuli (MOU) molekuladagi jami elektronlar harakat qiladigan soha, molekulyar orbitalning shaklini va unga muvofiq keluvchi energiyani, aniqrog'i shu MO dagi elektronlar energiyasini aniqlash imkonini beradi. Demak, MOU atom tuzilishini molekulaga tadbiiq qiladi.

Atomdagi elektronlar bitta yadroni qurshab olgan atom orbitallarda, molekuladagi elektronlar esa barcha yadrolarni yoki ularning bir qismini o'rab oluvchi MO larda harakatlanadi. MO ning AO dan

farqi shuki, MO ikki va undan ortiq markazli. MOU molekuladagi barcha elektronlar hamma yadrolarga tegishli deb qaraladi. MO va AO ning o'xshashlik tomoni ham mavjud, MO larni valent elektronlar to'ldirganda AO lardagidek energiya minimumi, Pauli prinsipi va Xund qoidasiga bo'ysunadi. MO lar AO larning qoplanishidan hosil bo'ladi. Qoplanish natijasida qanday shakldagi MO yuzaga kelishi aniqlash uchun molekulani tashkil qiluvchi atomlar elektron bulut (AO) larining turlicha qoplanishlari (kombinasiyalari) qarab chiqiladi. Ushbu turlicha qoplanishlarni atom orbitallarning kombinasiyalari ham deyiladi. Shuningdek, hosil bo'ladigan MO larning har birining energiyasi alohida hisoblab topiladi, Ayni MO dagi elektronlar energiyasi va MO energiyasi degan so'zlar bitta ma'noni anglatadi.

Elektronlar energiyasini hisoblashda Gaytler va London usulida vodorod molekulasidagi ikkala elektron harakatini ham ifodalovchi molekulyar to'liq funksiya topilsa, MOU da molekuladagi 1, 2, 3 ... n ta elektronlarning to'liq funksiyalari har qaysi elektron uchun alohida aniqlanadi ($\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3 \dots \Psi_n$). Bir necha yadrolarni o'rab oluvchi ko'plagan elektronlar harakatini Shredinger tenglamasi yordamida ifodalab bo'lmagani uchun shunday qilinadi. Usulni bir elektronli yaqinlashuv, topiladigan $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3 \dots \Psi_n$ to'liq funksiyalarni esa bir elektronli to'liq funksiyalar deyiladi.

MOU da ko'p elektronli molekulaning to'liq funksiyasini aniqlashni bir elektronli xuddi shunday funksiyalardan foydalanib amalga oshiriladi. Har bir elektronning to'liq funksiyasi aniqlanganda shu elektron sistemadagi boshqa elektronlar bilan ta'sirlashmaydi va u molekuladagi barcha yadrolar hamda elektronlar hosil qiluvchi o'rtacha potentsialli maydonda harakatlanadi deb qaraladi. Bir elektronli alohida to'liq funksiyalar topilsa, bu sistemadagi jami elektronlar harakatini ifodalovchi molekulyar to'liq funksiya Ψ_{mol} aniqlangan bo'ladi.

$\Psi_1, \Psi_2 \dots \Psi_n$ larni aniqlashda MOU da yaqinlashgan usuldan foydalaniladi. Bu yaqinlashuvning mohiyati shuki, MOU molekuladagi elektronlar energiyasi shu molekulani tashkil qiluvchi atomlar individual holatda bo'lgandagi ularning elektronlari energiyasidan uncha katta farq kilmaydi deb qaraydi. Bu MOU ning kamchiligi hisoblanadi. Boshqacha aytganda, molekuladagi elektronlarning to'liq funksiyalari hali molekula hosil qilmagan atomlardagi elektronlar to'liq funksiyalari kombinasiyasidan tashkil topadi. Molekula hosil qilmagan atomlarning to'liq funksiyasi bu atom orbitalni bildirgani bois, molekulyar to'liq funksiya — molekulyar orbital atom orbitallari to'liq funksiyalarining chiziqli

kombinatsiya – yig'indisi va ayirmasiga teng:

$$\Psi_{MO} = c_1\varphi_{AO_1} + c_2\varphi_{AO_2} + c_3\varphi_{AO_3} \dots c_n\varphi_{AO_n} \quad (2.48)$$

(2.48) da faqat yig'indi keltirilgan. Yig'indi energiya summasi minimal bo'lgan holat elektronlar energiyalarining optimal qo'shilish variantini bildiradi va molekula yuzaga keladi. Elektron energiyasi atom orbitalning shakli bilan bog'liq bo'lganidan, alohida elektronlar energiyalarining kombinatsiyasi deyilmasdan, atom orbitallarining kombinatsiyasi deb ataladi. Hisoblashlarda atomdagi faqat valent elektronlar e'tiborga olinishini eslatib o'tamiz. Ψ_{mo} dan farqlash uchun AO lar to'liq funksiyasini j dan tashqari κ «kappa» harfi bilan ham belgilanadi. MOU ning biz ko'rib chiqqan variantini MO – LKAO yoki LKAO – MO deb ataladi*. Uning turli variantlari mavjud va shulardan MO – LKAO eng ko'p qo'llaniladi.

MO – LKAO ga asoslanib, eng kam va eng ko'p energiyali MO lar aniqlangach, kam energiyali MO bog' hosil bo'lishiga yordam beradi, ko'p energiyali MO esa, aksincha, ta'sirga ega degan xulosaga kelinadi. Birinchisini bog'lovchi, ikkinchisini ajratuvchi MO deb atash qabul qilingan.

Elektronlar bog'lovchi MO ni to'ldirganda bog' hosil bo'ladi. Chunki bog'lovchi MO dagi elektronlar energiyasi ular alohida atomlarda bo'lgan paytdagiga nisbatan kichik. Ular ajratuvchi MO da joylashganda esa bog' yuzaga kelmaydi. Ajratuvchi MO dagi elektronlar energiyasi ularning alohida atomlarda bo'lgandagiga qaraganda katta. Molekulada shunday MO lar ham mavjudki, elektronlar ularda joylashganda bog' hosil bo'lishi yoki bo'lmazligiga hissa qo'shmaydi. Bu MO lardagi elektronlar energiyasi bog' hosil qilishi kerak bo'lgan atomlarning orbitalaridagi elektronlar energiyasi bilan bir xil bo'ladi. Ularni bog'lamaydigan elektronlardeb, ular joylashgan MO ni esa bog'lamaydigan MO deyiladi. VBN da alohida tuzilishlar energiyalari hisoblanganidek, MO lar energiyasini topishda ham Shredinger tenglamasidan foydalaniladi. 2.15-rasmda vodorod atomlarining 1s orbitalari qoplanib, vodorod molekulasining MO larini hosil qilishi ko'rsatilgan. Bog'lovchi MO hosil bo'lganda elektron bulutlar ikkita yadro o'rtasida to'planilishi rasmdan ko'rinib turibdi. Yadrolarning elektron bulutlarga tortilish kuchi yadrolar o'rtasidagi itarilish kuchlariga nisbatan katta va H_2 hosil bo'ladi.

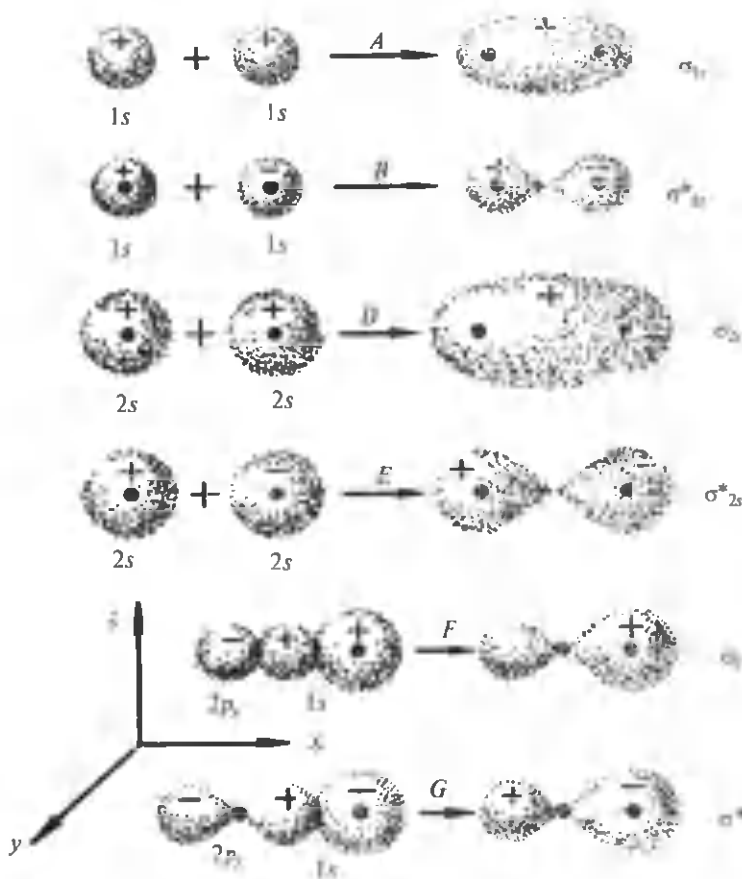
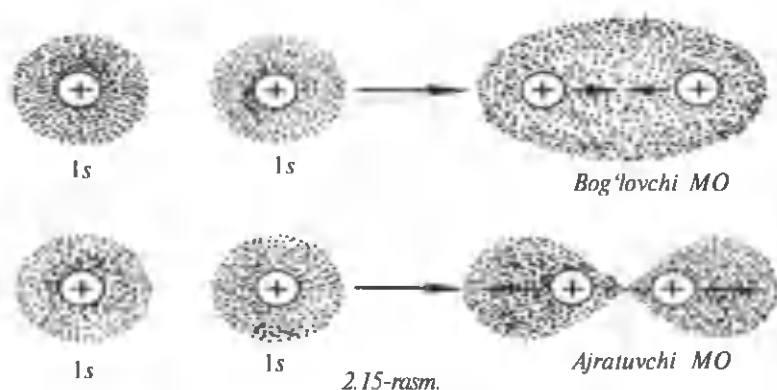
Ajratuvchi MO yuzaga kelganda esa yadrolar o'rtasida bulut zichligi

* Molekulyar orbital – atom orbitalarining chiziqli kombinatsiyasidir.

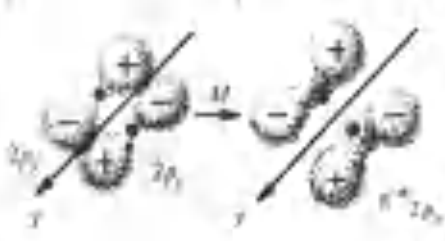
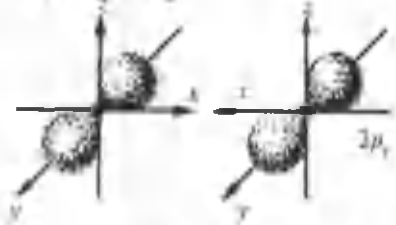
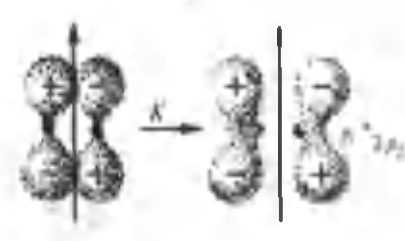
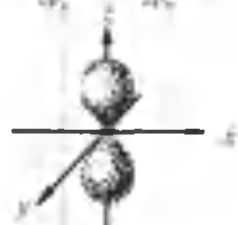
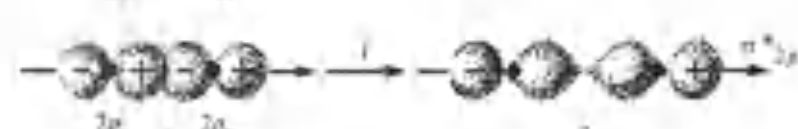
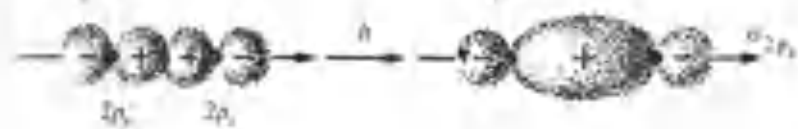
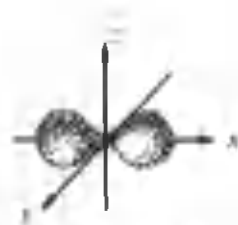
kam. Yadrolarning elektron bulutlarga tortilish kuchi zaif. Bu kuch yadrolarning itarilishi bilan bir yo'nalishda bo'lgani sababli molekula hosil bo'lmaydi. 2.15-chizmadan yana shunday xulosaga kelish mumkin. Hosil bo'ladigan jami bog'lovchi va ajratuvchi MO larning umumiy soni qoplanayotgan AO larniki 2 ga teng. Qo'shilayotgan va hosil bo'luvchi MO lar sonining o'zaro teng bo'lishi MOU da umumiy qoidadir. Masalan, bog' hosil bo'lishida ikkita atomdan to'rttadan, jami sakkizta AO ishtirok etsa, sakkizta — to'rtta bog'lovchi, to'rtta ajratuvchi MO hosil bo'ladi. Ba'zan bog'lovchi va ajratuvchi MO lar soni o'zaro teng bo'lmasligi ham mumkin. Lekin bunday hollarda ham baribir vujudga keladigan bog'lovchi va ajratuvchi MO lar yig'indisi, qoplanayotgan AO lar soniga teng bo'lib qolaveradi.

AO dan MO hosil bo'lganda faqat fazoda bir xil yo'nalgan AO gina qo'shila oladi, ya'ni bir-birini qoplaydi (2.16-rasm). AO larning qoplanishidan hosil bo'ladigan MO ni belgilashda qoplanish natijasida yuzaga keladigan bog' asos qilib olinadi. Qoplanish tufayli 2 xil — σ - va π -bog'lar hosil bo'lishi mumkin bo'lganidan MO larni ham σ - va π - kabi belgilanadi. Ajratuvchi MO ning harfiy ifodasi o'ng tomoni yuqorisiga yulduzcha qo'yiladi. (σ^* , π^*)s-bog'larni $1s - 1s$, $1s - 2s$, $2s - 2s$ va X o'qida yotgan p - orbitallar hosil qiladi. MO ning harfiy ifodasi o'ng tomoni pastida uning qaysi atom orbitallardan va qaysi o'q yo'nalishi bo'ylab qoplanishidan hosil bo'lganligi ko'rsatiladi, masalan, σ_{1s} , σ_{2s} , σ_{1s}^* , σ_{2p_x} , π_{2p_y} , π_{2p_z} ... kabi.

Molekulyar orbitallar (MO) nima uchun ikki xil — bog'lovchi va ajratuvchi degan savol tug'iladi. Bu savolga javob berish uchun vodorodning molekulyar ioni H_2^+ ni ko'rib chiqamiz. Ushbu ionda ikkita vodorod atomi bitta elektron yordamida bog'langan. MOU bunday ionning mavjudligini oson tushuntiradi. Yagona elektron buluti ikkita yadro o'rtasida joylashgan va yadrolar bulutga tortiladi. Tabiiyki, bu tortilish kuchi ikkita elektron buluti bo'lgan paytdagiga nisbatan kuchsiz. Haqiqatan ham, vodorodning molekulyar ioni H_2^+ da atomlarning bog'lanish energiyasi vodoroddagiga nisbatan taxminan ikki baravar kichik. Yagona elektron A atom yonida bo'lganda MOU ga binoan A atomni hali bog' hosil qilishda ishtirok etmagan vodorod atomi deb qarash mumkin. Shuning uchun bu atomdagi yagona elektron harakatini ψ_A to'liqin funksiya (AO) ifodalaydi. Elektron B atom yonida bo'lganda esa, uning atomdagi holati ψ_B to'liqin funksiya bilan belgilanadi. U holda, MO — LKAO ga asosan elektronning molekuladagi umumiy holati yoki MO ning to'liqin funksiyasi shu funksiyalarning chiziqli kombinatsiyasi yig'indisi va ayirmasidan iborat bo'ladi (2.17-rasm).



2.16-rasm. Turli AO lardan bog'lovchi va ajratuvchi MO larning hosil bo'lishi. Nuqtalar bilan yadrolar ko'rsatilgan. Musbat va manfiy belgilar shu sohalaridagi to'liqin funksiyaning ishorasini bildiradi



$$\Psi = \varphi_A + \varphi_B, \quad (2.49)$$

$$\Psi = \varphi_A - \varphi_B. \quad (2.50)$$

Elektronning A atom yonida harakatlanish ehtimolligi φ_A^2 , B atom yonida bo'lish ehtimolligi esa φ_B^2 ga teng. Uning ikkala atom o'rtasida bo'lish ehtimolligi esa φ^2 ga, ya'ni φ_A va φ_B to'liq funksiyalari chiziqsimon kombinatsiyalarining kvadratiga teng. (2.49) va (2.50) tenglamalarni kvadratga ko'taramiz:

$$\Psi^2 = \varphi_A^2 + \varphi_B^2 + 2\varphi_A\varphi_B, \quad (2.51)$$

$$\Psi^2 = \varphi_A^2 + \varphi_B^2 - 2\varphi_A\varphi_B. \quad (2.52)$$

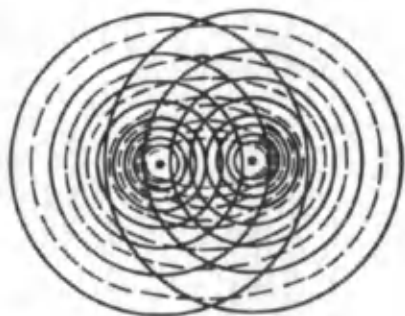
Elektronning molekuladagi umumiy xolatini ifodalovchi (2.51) tenglamada elektron bulutlar, elektron A yoki B atom yonida bo'lishi $2\varphi_A\varphi_B$ ga ko'p. Ikkinchi tenglama (2.52) da esa $2\varphi_A \cdot \varphi_B$ miqdorga kam. Demak, (2.51) tenglama H_2^+ ionidagi yagona elektronning vodorod atomlari o'rtasida bo'lish ehtimolligi katta ekanini ko'rsatadi. Shu boisdan bu funksiya bog'lovchi MO ga muvofiq keladi.

Sistema holatini ko'rsatuvchi ikkinchi to'liq funksiya ajratuvchi MO ni ifodalaydi:

$$\Psi_{\text{bog'l}}^2 = \varphi_A^2 + \varphi_B^2 + 2\varphi_A\varphi_B$$

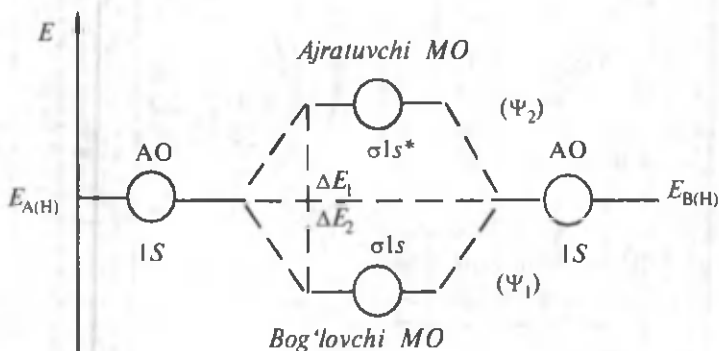
$$\Psi_{\text{ajr}}^2 = \varphi_A^2 + \varphi_B^2 - 2\varphi_A\varphi_B$$

Bog'lovchi MO dagi elektronlar energiyasi xuddi shunday ajratuvchi kam bo'lishi takidlab o'tilgandi. Shuningdeq birikayotgan atomlar orbitallaridagi elektronlar energiyasidan ham kichik. Bu chizma tarzda energetik diagrammalar ko'rinishida ifodalanadi (2.18-rasm). Diagrammada chap tomondagi vertikal o'q energiyani bildiradi. U pastdan yuqoriga tomon ortib boradi. Uni o'qdan chiqarilgan gorizontaal chiziq qoplanuvchi AO lari energiyasini ko'rsatadi. O'qlar kesishgan nuqtaga muvofiq keluvchi energiyaniqoplanuvchi AO lar energiyasi deyilmasdan, «nolinchi energetik pog'ona» deb ataladi. Bu pog'ona ajratuvchi va bog'lovchi MO lar energiyasini «nolinchi pog'ona» ga nisbatan taqqoslash uchun qulay. Lekin AO larning energiyalari nolga teng, degan ma'noni anglatmaydi. Diagrammadagi



2.17-rasm. Vodorod atomlari 1s orbitallari to'liq funksiyalarining qo'shilishidan bog'lovchi MO (— — —) ning hosil bo'lishi.

ikkita AO larning bitta gorizontal chiziqda yotishi ularning energiyalari bir xilligini ko'rsatadi.

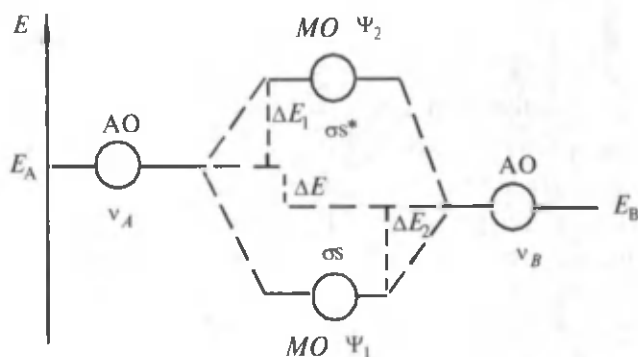


2.18-rasm.

Diagramma vodorod molekulasini uchun chizilgan. Bog'lovchi va ajratuvchi MO energiyalarining turli xilligini ko'rsatuvchi energetik diagramma. Bog'lovchi MO energiyasi AO lari energiyasidan ΔE_2 miqdorida kamligi, ajratuvchi MO energiyasi esa AO energiyasidan ΔE_1 qiymatga ko'pligi ko'rinib turibdi, lekin $\Delta E_1 = \Delta E_2$ energetik diagrammalarda MO ning shakli turlicha: $\bigcirc$, $\square$ kabi ifodalanadi. Bu ifodalash ekvivalentdir. Molekulasi bir xil atomlardan tashkil topgan vodorodga o'xshash moddalarni gomeoyadroli birikmalar deyiladi. Molekulasi turli xil ikkita atomdan hosil bo'lgan birikmalar esa geteroyadrolilar tipiga kiradi.

Geteroyadroli birikmalar MO larining energetik diagrammasini tuzishda har qaysi atom orbitallarining energiyalari bir xil emasligi chizmada ko'rsatiladi. 2.19-rasmda $\Delta E_1 \neq \Delta E_2$ ekanligi ($\Delta E_1 > \Delta E_2$), hamda molekula hosil qiladigan atomlar orbitallari energiyasidagi farq ΔE ga tengligini sizish qiyin emas. Chizmada keltirilgan B atomning elektrmanfiyligi A nikiga nisbatan katta. Elektrmanfiyligi yuqori bo'lgan atom AO ning energiyasi bog'lovchi MO nikiga yaqin ishi ko'rinib turibdi. A atom uchun teskari holatni ko'ramiz. Uning AO energiyasi ajratuvchi MO nikiga yaqin. Xulosa shuki, elektron bog'lovchi MO da elektrmanfiyligi yuqori bo'lgan atom yadrosi atrofida ko'proq harakatlanadi. Chunki bu atom elektronni o'ziga nisbatan kuchli tortadi.

Elektronlar atom orbitallarini $s - p - d - f$ - tartibda to'ldirishi ma'lum. Bunga sabab orbitallar energiyalarining shunday tartibda ortib borishidir. Molekulyar orbitallarning elektronlar bilan to'lishi ham shu qonunyatga bo'ysunadi. Atom orbitallardan MO yuzaga kelganda, qoplanayotgan AO lar energiyasi o'zaro yaqin bo'lishi, ular bir-birini imkoni boricha kuchli qoplashi hamda fazoda bir xil yo'nalgan bo'lishi lozim.



2.19-rasm.

Ushbu shartlar juda ahamiyatli bo'lib, hosil bo'lishi mumkin bo'lgan MO lar sonini kamaytiradi. Masalan, A atomning $1s$ - orbitali B atomning $1s, 2s, 2p_x, 2p_z$ orbitallari bilan, $2s$ orbitali esa B atomning sanab o'tilgan orbitallari bilan qoplanishi mumkin. $2p_x, 2p_y, 2p_z$ ifodalar p - orbitallarning muvofiq ravishda x, y, z o'qlari bo'ylab joylashganini bildirishini yana bir bor eslatamiz. Canab o'tilgan shartlarni hisobga olib, $A_{1s} - B_{1s}, A_{2s} - B_{2s}, A_{p_x} - B_{p_x}, A_{p_y} - B_{p_y}, A_{p_z} - B_{p_z}$ qoplanishlarga mavjud bo'la olishini keltiramiz: $A_{1s} - B_{2s}, A_{p_x} - B_{p_y}, A_{p_x} - B_{p_z}, B_{p_x} - A_{p_y}, B_{p_x} - A_{p_z}, B_{p_y} - A_{p_z}, B_{p_z} - A_{p_y}$ qoplanishlar esa amalga oshmaydi. $s - s$ hamda $s - p$ - orbitallarning qoplanishidan σ , yoki σ^* MO vujudga keladi. p - orbitallar esa fazoda 3 xil x, y, z o'qlari bo'ylab joylashishi va bir-birini qoplashi mumkin (2.16-rasm, h, i, j, K, L, M).

p - orbitallarning qoplanishidan σ_{2p_x} , va $\sigma^*_{2p_x}$ MO lar hosil bo'ladi. Chunki uni bu holda X o'qi atomlar markazlarini birlashtiruvchi to'g'ri chiziq deb qabul qilinayapti. Bun s-bog' ekanligi ma'lum. Agar atomlar markazlari orqali o'tgan to'g'ri chiziq z o'qi yo'nalishida deb qabul qilinsa, u holda p_x va p_y orbitallar π_{2p_x}, π_{2p_y} yoki $\pi^*_{2p_x}, \pi^*_{2p_y}$ MO larni hosil qilgan bo'lardi.

Rasmdan $2p_y$ va $2p_z$ orbitallar qoplanishining o'xshashligini ko'rish mumkin. Ular bir xil shakldagi bog'lovchi va ajratuvchi MO lar hosil qiladi. Farq shundaki, qoplanayotgan va qoplanish natijasida vujudga kelgan MO lar birinchi holda Y o'qida, ikkinchisida Z o'qi bo'ylab joylashadi. Ulardan hosil bo'ladigan π_{2p_y}, π_{2p_z} MO lar energiyalari ham bir xil. Tabiiyki, $\pi_{2p_y}^*$ va $\pi_{2p_z}^*$ energiyasi ham bir-biriga teng bo'ladi. Agar ikki va undan ortiq MO yoki AO larning energiyalari bir xil bo'lsa ular «bo'zilgan» deyiladi. Ikkita bir xil energiyali MO (yoki AO) ni ikki marta «buzilgan» deb atash qabul

qilingan. Demak, π_{2p_y} , π_{2p_z} , $\pi_{2p_y}^*$ hamda $\pi_{2p_z}^*$ MO lar ikki marta «buzilgan». $2p$, $3p$, $4p$... atom orbitallar uch marta, d - AO lar 5, f - AO lar esa 7 marta «buzilgan». Nima uchun π_{2p_y} va π_{2p_z} , $\pi_{2p_y}^*$ va $\pi_{2p_z}^*$ MO lar «buzilgan» degan savol tug'iladi. Cababi, ularni hosil qiluvchi $2p_y$ va $2p_z$ AO lar «bo'zilgan» — bir xil energiyaga ega $2p_y$ va $2p_z$ AO lar faqat fazodagi joylashishi bilan farq qiladi. Har ikkala AO qoplanganida ham bir xil — qoplanish X o'qiga perpendikulyar joylashgan π -bog'lar yuzaga keladi. MO lar energiyalari ularni hosil qiluvchi AO lar energiyalarinnig o'zgarish tartibi bilan o'xshash bo'lishi aniqlangan:

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \sigma_{2p_x} < \sigma_{2p_x}^* < \pi_{2p_y} = \\ = \pi_{2p_z} < \pi_{2p_y}^* = \pi_{2p_z}^*$$

Lekin hisoblashlar $\sigma_{2p_x}^*$ MO energiyasi $\pi_{2p_y}^*$ hamda $\pi_{2p_z}^*$ larnikidan katta ekanligini ko'rsatdi. U holda

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \sigma_{2p_x} < \pi_{2p_y} = \quad (2.53) \\ = \pi_{2p_z} < \pi_{2p_y}^* = \pi_{2p_z}^* < \sigma_{2p_x}^*$$

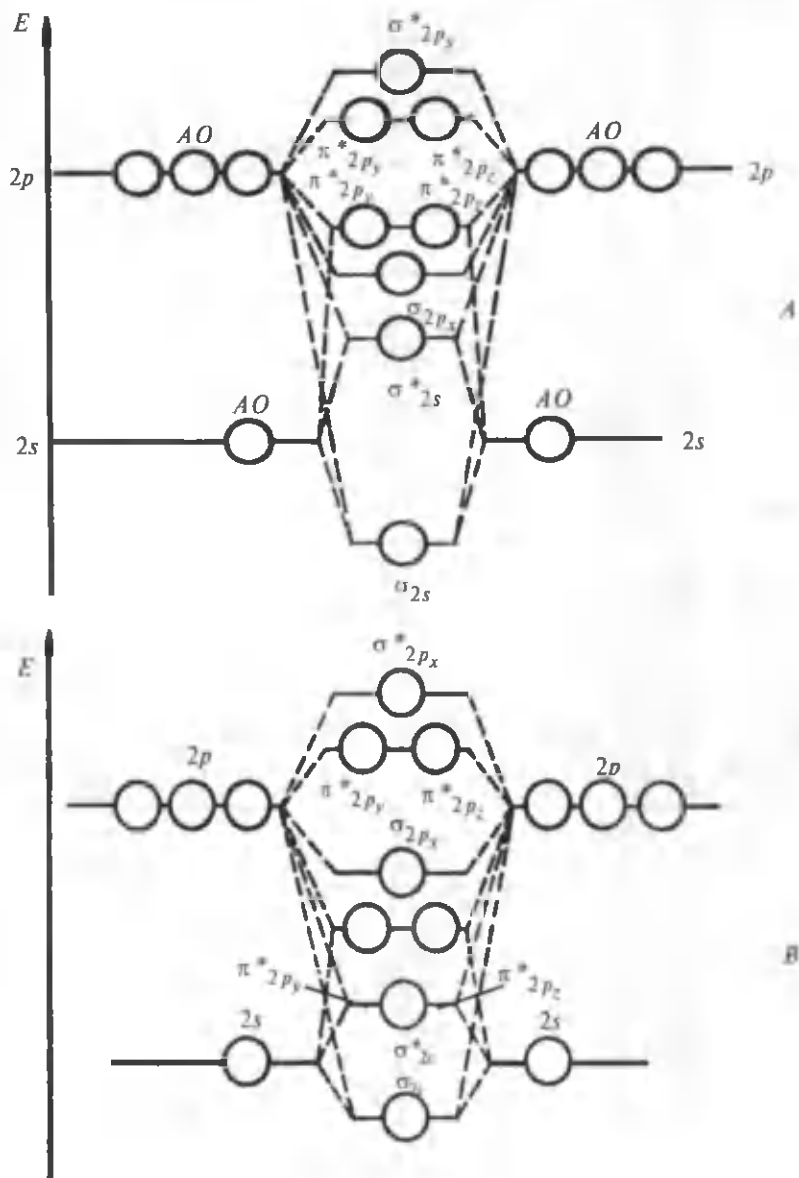
Bu izchillikni ifodalovchi energetik diagrammada (2.20-rasm A va B) keltirilgan. Lekin (O, F) da $2s$ va $2p$ -orbitallar bir-biriga yaqinlashsada bog' energiyalari katta farq qiladi, Li, Be, B, C_2 va N_2 elementlarida MO lar energiyalari bir-biridan katta farq qiladi. σ_{2p_x} va π_{2p_y} , π_{2p_z} MO larning o'rni almashadi (2.20-rasm, B).

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \pi_{2p_y} = \quad (2.54) \\ = \pi_{2p_z} < \sigma_{2p_x} < \pi_{2p_y}^* = \pi_{2p_z}^* < \sigma_{2p_x}^*$$

O, F elementlarida $2s$ va $2p$ energiyalari farqi katta va ular MO larining energiyalari (2.53) izchillikka mos keladi.

$2s$ va $2p$ orbitallar energiyasining farqi kichik bo'lishiga va $s2p_x$ energiyasining π_{2p_y} va π_{2p_z} dan kattaligiga sabab ikkinchi davr elementlari birikib, molekula hosil qilganda har qaysi atomdan to'rtta ikkita $2s$, oltita $2p$ jami sakkizta AO lari ishtirok etishidir. Ularning qo'shilishidan to'rtta bog'lovchi — σ_{2s} , π_{2p_y} , π_{2p_z} , π_{2p_x} va to'rtta ajratuvchi — σ_{2s}^* , $\pi_{2p_y}^*$, $\pi_{2p_z}^*$, $\sigma_{2p_x}^*$ MO hosil bo'ladi. $2s$ va $2p$ AO lar o'zaro yaqin joylashganda ularniig bir-biriga ta'siri kuchli bo'lganidan p_x orbitalning shakli o'zgaradi. Ikkita $2p_x$ AO dan σ_{2p_x} MO lar hosil bo'lishida ularning qoplanishi $2p_y$, $2p_z$ AO lardan π_{2p_y} , π_{2p_z}

MO lar hosil bo'lgandagi qoplanishdan kuchsiz bo'ladi. Bu esa σ_{2p_x} , π_{2p_y} va π_{2p_z} ga nisbatan barqaror emas (energiyani ko'p tutadi) degan so'zdir. Aksincha, $2s$ va $2p$ AO lar energiyalari ko'p farq qilsa, ular bir-biridan uzoq joylashgan bo'lsa, ta'sirlashish kam va qoplanishdan oldin $2p_y$ AO lar shakli o'zgarmagan bo'ladi.



2.20-rasm.

Sof p - orbitallarning X o'qi bo'ylab σ - bog' hosil qilib qoplanishi π - bog' hosil qilib qoplanishi Y ga Z o'qlar yo'nalishdagi qoplanishidan kuchli bo'lgani sababli yuzaga keladigan σ_{2p_x} MO, π_{2p_y} va π_{2p_z} larga nisbatan barqaror.

MO elektronlar bilan to'lishini ifodalovchi MO ning elektron formulasini yozish tartibi quyidagicha.

1. Molekulyar orbitallarning harfiy ifodasi (σ , π , σ^* , π^*) yoziladi.

2. Harfiy ifodaning o'ng tomoni pastiga bu MO qaysi AO lardan hosil bo'lganligi ko'rsatiladi:

2.5-jadval

Molekula	Valent elektronlar yig'indisi	MO ning elektron konfiguratsiyasi	Elektronli bog'ning soni	Yadrolararo masofa	Bog' energiyasi (kkal/mol)
1	2	3	4	5	6
H_2	2	$(\sigma_{1s})^2$	1		
H_2^+	1	$(\sigma_{1s})^1$	-		
He_2	4	$(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2$	-		
He_2^+	3	$(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^1$	1		
Li_2	2	$(\sigma_{2s})^2$	1	2,67	25
Be_2	4	$(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2$	0	-	-
B_2	5	$(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p_y})^1(\pi_{2p_z})^1$	1	1,59	69
C_2	8	$(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^1$	2	1,24	143
N_2	10	$(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\pi_{2p_x})^2$	3	1,1	225
O_2	12	$(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\pi_{2p_x})^2$ $(\pi_{2p_y}^*)^1(\pi_{2p_z}^*)^2$	2	1,21	118
F_2	14	$(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\pi_{2p_x})^2$ $(\pi_{2p_y}^*)^2(\pi_{2p_z}^*)^2$	1	1,42	37
Ne_2	16	$(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\pi_{2p_x})^2$ $(\pi_{2p_y}^*)^2(\pi_{2p_z}^*)^2(\pi_{2p_x}^*)^2$	0	-	-

$$\sigma_{1s}, \sigma_{2s}, \sigma_{2p_x}, \pi_{2p_y}, \pi_{2p_z}, \sigma_{1s}^*, \sigma_{2p_x}^*, \pi_{2p_y}^*, \pi_{2p_z}^*$$

3. MO ning harfiy ifodasi qavsga olinib, daraja ko'rsatkichiga shu MO da mavjud bo'lgan elektronlar soni yoziladi.

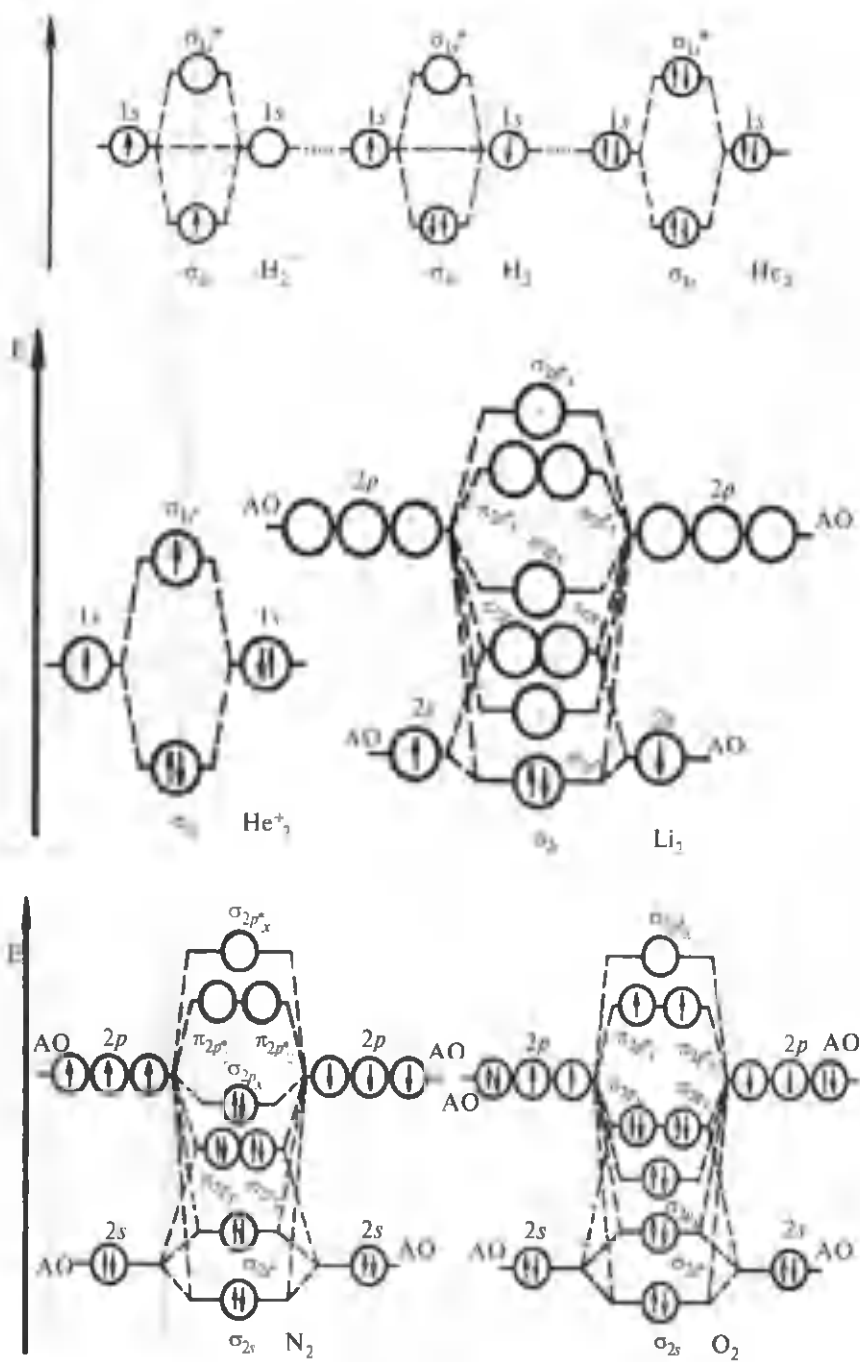
$(\sigma_{1s})^1, (\sigma_{1s})^2$, lekin $(\sigma_{1s})^3$ bo'lishi mumkin emas. Chunki bu Pauli prinsipiga ziddir.

2.5-jadvalda $H_2, H_2^+, He_2, He_2^{2+}$ va davriy sistemadagi ikkinchi davr elementlari hosil qilgan molekular va ularning molekulyar orbitalari (MO) larining elektron formulalari va boshqa tavsiflari keltirilgan.

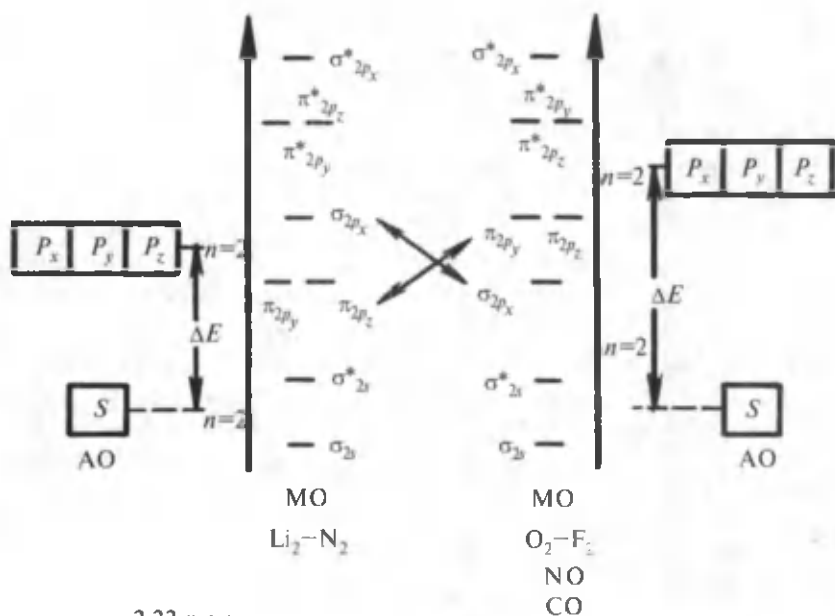
2.21-rasmda H_2^+, H_2, He_2, He_2^+ hamda ikkinchi davr elementlari MO larining energetik diagrammasi ko'rsatilgan. 2.22-rasmda 2.21-rasmdagi chizma umumlashtirilgan va MO lar chiziqli ko'rinishida ifodalangan. Biz bundan keyin MO larni ifodalashning shu usulidan foydalanamiz.

Vodorod molekulasini hosil bo'lishida vodorod atomlarining bittadan bog'lovchi elektroni MO ni to'ldirishi 2.5-jadvaldan ko'rinib turibdi. Vodorodning molekulyar ionida esa ana shunday MO da bitta elektron bo'ladi. H_2^+ ning mavjudligi tajribada kuzatilgan. Geliy molekulasini hosil bo'lishida to'rtta 1s elektronlarning ikkitasi bog'lovchi, ikkitasi ajratuvchi MO larni to'ldiradi. Bog' hosil qilishga hissa qo'shuvchi va unga to'sqinlik qiluvchi elektronlar soni ikkitadan bo'lib bog'lovchi MO dagilar hissasini ajratuvchi MO dagi elektronlar kompensasiyalaydi - yo'qqa chiqaradi. Haqiqatan ham, He_2 kuzatilgan emas. He_2^+ molekulyar ionida geliydan farq qilib, bog'lovchi elektron ikkita, ajratuvchi esa bitta. Bog'lovchi elektronlarning bog' hosil qilishga qo'shadigan hissasi xuddi shunday ajratuvchi MO dagi elektronlar-nikidan ustunva. He_2^+ ma'lum.

Li_2 ham mavjud, lekin Be_2 kuzatilgan emas. B_2 ning hosil bo'lishi aniqlangan. U paramagnit xossaga ega. Chunki toq spinli elektronlar tutadi. Bor molekulasini hosil bo'lishida ishtirok etuvchi olti elektrondan to'rttasi σ_{2s} va σ_{2s}^* MO larni to'ldiradi. Qolgan ikkita elektron π_{2p_y} yoki π_{2p_z} MO larning bittasini band qilishi mumkin edi. Lekin ularning energiyalari bir xil bo'lgani uchun Xund qoidasiga binoan, har qaysi MO da bittadan elektron joylashadi. Demak, C_2 molekula ham mavjud. Barqarorlik $Li_2 < B_2 < C_2$ qatorda kuzatiladi. Chunki bog'lovchi MO lardagi elektronlar soni ortib boradi. Azot molekulasini yuzaga kelganda har qaysi atomdan 5 tadan jami 10 ta valent elektron bog'lovchi va ajratuvchi MO larni to'ldiradi. Bog'lovchi elektronlar 8 ta, ajratuvchilar esa 2 ta. Kislorod atomida 6 ta ($2s^2 2p^4$) valent elektron mavjud. Demak, kislorod molekulasini hosil bo'lishida 12 ta



2.21-*rasm.*



2.22-rasm.

elektron ishtirok etadi. O'nta elektron σ_{2s} , σ_{2s}^* , π_{2p_y} , π_{2p_z} , σ_{2p_x} larni band qilgach, qolgan ikkitasi xuddi bor molekulasida kuzatilganidek har qaysi $\pi_{2p_y}^*$ va $\pi_{2p_z}^*$ da Hund qoidasiga ko'ra bittadan joylashadi (2.21-rasm). Farq shundaki, B_2 da bu elektronlar bog'lovchi MO larni band qilgan. Kislorod molekulasida paramagnit bo'lishi zarur. Tajribada uning haqiqatan ham paramagnit xossasi kuzatiladi.

Molekulyar orbitallar usulida bog'lovchi va ajratuvchi elektronlar sonidagi farq ikkita bo'linganda chiqadigan sonni bog'ning karraligi yoki tartibi deyiladi. Bu son molekula hosil qilgan atomlarning formal valentligini bildiradi. Masalan, kislorod molekulasida oltita bog'lovchi $(\pi_{2p_x})^2 (\pi_{2p_y})^2 (\pi_{2p_z})^2$ va ikkita ajratuvchi $(\pi_{2p_x}^*)^1, (\pi_{2p_z}^*)^1$ elektronlar mavjud:

$\frac{6-2}{2} = 2$. U holda O_2 da kislorod atomlarining formal valentligi 2 ga teng.

Azot molekulasida 8 ta bog'lovchi va 2 ta ajratuvchi elektronlar bor. $\frac{8-2}{2} = 3$. Azot molekulasida azotning formal valentligi 3 ga teng.

Oltita $(8-2)$ bog'lovchi elektron uchta bog' - bitta σ va ikkita π bog'lar hosil qiladi. Shu sababli azot molekulasida 3 ta oddiy bog'ning yig'indisidan iborat deb qaralganiga nisbatan barqarordir. (N_2 ning dissotsiatsiya energiyasi 941,40 kJ/mol. Bitta N-N oddiy bog'ni uzish

energiyasi 251,04 kJ/mol ga teng. U holda $251,04 \cdot 3 = 753,12$ kJ/mol bo'lishi kerak edi. Farqi $941,4 - 753,12 = 188,28$ kJ/mol).

2.5- jadvaldan litiydan azotga tomon bog'lovchi MO lardagi elektronlar soni oshib borishi ko'rinib turibdi (2, 2, 4, 6, 8). Ajratuvchi elektronlar soni esa o'zgarmaydi (0, 2, 2, 2, 2). N_2 dan boshlab Ne_2 gacha teskari qonuniyat kuzatiladi: bog'lovchi elektronlar soni o'zgarmaydi (8, 8, 8, 8), ajratuvchi elektronlar soni esa oshadi (2, 4, 6, 8). Azot oraliq o'rinni egallaydi. Agar e'tibor berilsa, uning barcha bog'lovchi MO lari elektronlar bilan band, σ^*2s dan boshqa ajratuvchilari esa bo'sh. Bu hol azot molekulasining barqarorligini ta'minlaydi. Ne_2 da esa aksincha, hamma ajratuvchi MO lar elektronlar bilan band. Shuning uchun Ne_2 molekulasida beqaror. Litiy molekulasidan xuddi shunday azotga tomon o'tilganda barqarorlik ortib, N_2 dan Ne_2 ga tomon esa aksincha, barqarorlik kamayib borishi zarur. Tajribada bu xulosa to'la tasdiqlangan.

NO va CO molekularining barqarorlik sababini ham ko'rib o'tamiz. NO hosil bo'lishida 11 ta - azot atomidan 5, kisloroddan 6 ta valent elektron qatnashadi. Bu elektronlar bog'lovchi va ajratuvchi MO larni quyidagicha to'ldiradi

$$(\sigma_{2s})^2 (\sigma^*_{2s})^2 (\pi_{2p_x})^2 (\pi_{2p_y})^2 (\pi_{2p_z})^2 (\pi^*_{2p_y})^1 (\pi^*_{2p_z})^1 (\pi^*_{2p_x})^1.$$

Elektronlarni 2.22-rasmda keltirilgan chizmaga o'zingiz joylashtirib ko'ring. Bog'lovchi elektronlar soni 8 ta, ajratuvchilar 3 ta.

Bog' tartibi: $8 - 3/2 = 2,5$. Demak, NO molekulasida biz o'ylaganimizcha $N = O$ qo'sh bog' emas, undan barqarorroq bog' mavjud. CO molekulasidagi jami valent elektronlar soni o'nta (4+6). U holda:

$$(\sigma_{2s})^2 (\sigma^*_{2s})^2 (\pi_{2p_x})^2 (\pi_{2p_y})^2 (\pi_{2p_z})^2 (\pi^*_{2p_y})^1 (\pi^*_{2p_z})^1 (\pi^*_{2p_x})^1.$$

Bog' tartibi: $8 - 3/2 = 3$. CO molekulasidagi bog' tartibi o'ylaganimiz ($C=O$) dek 2 ga emas, uchga teng ekan. Uglerod va kislorod atomlari o'rtasida uchbog' mavjud. Ilgari taxmin qilingan bu hodisani MOU bilan osongina tushuntiriladi. MOU bo'yicha kelib chiqadigan NO va CO molekularidagi bog' tartibi (2,5 va 3) ularning tajribada kuzatiladigan juda yuqori bog' energiyasi mos ravishda 677,80 hamda 1071,10 kJ/molga to'g'ri keladi. MOU valent bog'lar nazariyasi bilan izohlab bo'lmaydigan ko'pgina muammolarni tushuntirib beradi.

Bog'lovchi va ajratuvchi MO larni bog' hosil qiluvchi elektronlar bulutining ikki xil - yadrolar o'rtasida bulut zichligi oshib va kamayib qoplanishi deb tushuntirish ko'rgazmali bo'lsa ham muayyan anglashilmovchilikka olib kelishi mumkin.

Ma'lumki, molekulaga tashqaridan energiya berilsa, u g'alayonlangan holatga o'tadi. Bunda valent elektronlar bog'lovchi molekulyar orbitaldan ajratuvchi MO ga o'tadi deb qaraladi. Bir ozdan keyin elektronlar (molekula) yutgan energiyasini nur ko'rinishida chiqarib bog'lovchi MO ga molekula esa normal holatga qaytadi. Buni qanday tushunish mumkin? Elektronlar bog'lovchi MO dan ajratuvchi MO ga va aksincha o'tganda ular bulutlarining qoplanish shakli o'zgarib 2.16-rasmdagi A , B ga va B esa A ga o'tib turadimi, degan savol tug'iladi. Yo'q, unday bo'lmaydi. Molekuladagi bog'lovchi va ajratuvchi molekulyar orbitallar azaldan mavjud. Elektron bog'lovchi MO da bo'lsa ajratuvchi MO bo'sh bo'ladi va aksincha. Tushunish oson bo'lishi uchun shunday o'xshatish keltiramiz. Molekulada 2.14-rasmdagi A yoki B shakldagi «xona»lar bo'lib, valent elektronlar A da yoki B da joylashishi mumkin. Bu shakldagi «xona»lar ularda elektron bo'lish-bo'lmasligidan qat'iy nazar mavjud. A yoki B shaklda qurilgan xona ichiga tutayotgan qog'oz kiritilsa, tutun butun xona ichini qamrab oladi. Shunga o'xshash valent elektronlar bo'sh molekulyar orbitalni band qilgandan keyin ularning buluti butun MO ni qamrab oladi. Qog'oz tutuni katakcha ichida vaqt o'tishi bilan tekis tarqalsa, elektron buluti MO da baravar taqsimlanmaydi. MO dagi elektron buluti xususida elektron shu MO ni band kilgandan keyingina so'z yuritish mumkin. Molekula energiya yutganda elektronlar A shakldagi katakcha-«uy»ga ko'chib o'tadi. Buni molekuladagi valent elektronlar turlicha energetik holatlarda deyiladi. A , B molekulyar orbitallar molekuladagi elektronlarning energetik xolatlarini hamda kimyoviy bog' hosil bo'lishini ko'rgazmali ifodalovchi matematik modellardir.

AO lar qo'shilib, MO lar hosil bo'lganda «qo'shilish» ga hamma AO lar baravar hissa qo'shmaydi. Masalan, $\pi 2p_y$ MO sof $2p_y$ AO larning qoplanishidagina yuzaga keladi deb tushunish noto'g'ri. Bu $2p$ orbitallarga boshqa AO ($2s$, $2p_x$, $2p_z$) lar ham o'z elektron bulutlarining bir qismini «berish» Bilan hissa qo'shadi va qoplanishdan oldin $2p_y$ orbitallarning shaklini biroz o'zgartiradi lekin o'z shaklini saqlab qoladi.

Energetik diagrammalardagi AO larni MO lar bilan tutashtiruvchi shtrix chiziqlar shu muayyan MO lar hosil bo'lishida qaysi AO lar hissa qo'shishini anglatadi. 2.20-rasmdagi A yoki B energetik diagrammada σ_{2p_x} , $\sigma^*_{2p_x}$, $\pi^*_{2p_y}$, $\pi^*_{2p_z}$ MO lar $2p$ AO lardan boshqasi bilan tutashtirilmagan. Shu MO lar sof $2p_x$ va $2p_y$ AO larning qoplanishidan hosil bo'ladi. π_{2p_y} , π_{2p_z} MO lar $2s$ AO lar

bilan, σ_{2s} , σ_{2s}^* MO lar $2p$ AO lar bilan shtrix chiziqlar orqali tutashtirilgan.

Demak, π_{2p_y} va π_{2p_z} MO lar sof $2p_y$ hamda π_{2p_z} AO larning qoplanishidagina hosil bo'lmaydi. Ularda $2s$ AO larning ham hissasi bor. Shunga o'xshash, σ_{2s} va σ_{2s}^* MO lar yuzaga kelishida sof $2s$ orbitallargina qoplanmaydi, unga $2p$ orbitallar ham hissa qo'shadi. Biror AO MO lar hosil bo'lishida qancha ko'p hissa qo'shsa, u o'z shaklini shuncha kam saqlab qoladi va aksincha. Avval $2s$ va $2p$ AO larning energiyalari kam farq qilsa, σ_{2p_x} ning energetik pog'onasi π_{2p_y} va π_{2p_z} dan yuqorida yotadi. Ko'p farq qilganda esa pastda joylashadi. Buning sababini, birinchi holda $2s$ va $2p$ AO larning kuchli, ikkinchi holda esa kuchsiz ta'sirlashishi bilan izohlangan edi. Aslida uni bu ta'sirlashishning mohiyati $2p_x$ orbitaldan σ_{2p_x} MO hosil bo'lishida $2s$ orbitalning ko'p va kam hissa qo'shishidadir.

π -elektronlar tutuvchi ikki va ko'p markazli bog'lar

π -elektronlar tutuvchi sistemalarga MOU ilk bor tatbiq etilganda molekuladagi π -elektronlar σ -elektronlar bilan ta'sirlashmaydi deb qaralgan (E. Xyukkel, 1931 y.). Xyukkel usulida hisoblashlar faqat π -elektronlar bilan o'tkazilib, σ -elektronlar e'tiborga olinmaydi. Bunday qarash ma'lum darajada o'zini oqlaydi. Chunki π -elektronlar buluti σ -bog' bulutining ustida joylashgan (sp^2 - gibrirlanish mavzusiga qarang) va molekulaning kimyoviy xossalarini asosan π -elektronlar belgilaydi. Reagent dastlab unga ta'sir qiladi va avvalo π -bog'lar uziladi. MOU ga asoslangan hisoblashlarning Xyukkel usuli π -elektronlar bilan ish ko'radi. σ - va π -elektronlar ta'sirlashmaydi deb qaraydi. Bu uncha to'g'ri bo'lmasa ham hisoblashlarni soddalashtirishga imkon beradi.

π -elektron tutuvchi ikki markazli molekula sifatida etilenni ko'rib chiqamiz. Etilenda 5 ta σ - va bitta π - bog' bor. Jami elektronlar soni 12 ta. 10 ta elektronni hisobga olinmaydi va hisoblashlar faqat ikkiga p -elektronga nisbatan bajariladi. Bu π -elektronlar $2p_z$ AO larning qo'shilishidan hosil bo'lgan π_{2p_z} MO da harakatlanadi. Etilendagi MO ni alohida uglerod atomlaridagi $2p$ AO larning chiziqli kombinatsiyasi deb qarab,

$$\begin{aligned} \psi_{mo} \quad \text{yoki} \quad \psi_{mol} &= C_1 \cdot \varphi_1 + C_2 \cdot \varphi_2, \\ \psi_{mo} \quad \text{yoki} \quad \psi_{mol} &= C_1 \cdot \varphi_1 - C_2 \cdot \varphi_2 \end{aligned} \quad (2.55)$$

kabi yozish mumkin.

Bunda φ_1 — birinchi uglerod atomining $2p_z$ orbitali (to'lqin funksiyasi); φ_2 — ikkinchi uglerod atomining xuddi shunday $2p_z$ orbitali

(to'liqin funksiyasi); $c_1, c_2 - \varphi_1$ va φ_2 AO larning molekulyar orbitalga qo'shadigan hissalarini ko'rsatuvchi koefitsiyentlar. c_1 va c_2 larni aniqlash va molekulaning minimal energiyasini topish uchun variatsiya prinsipidan foydalaniladi. VBN ni ko'rib chiqishdagi (2.32) ga binoan

$$E = \frac{\int \psi_{MO} H \psi_{MO} dV}{\int \psi_{MO}^2 dV} = \text{minimum.} \quad (2.56)$$

Bunda: E – MO energiyasi, H – gamiltonian, ψ_{MO} – E energiyaga ega bo'lgan bitta elektronning molekuladagi holatini ko'rsatuvchi molekulyar to'liqin funksiya (molekulyar orbital) (2.55), (2.26) formulaga o'xshaydi. (2.55) ni (2.56) ga qo'yamiz. Hisoblashlarning bundan keyingi tartibi VBN da ko'rilganiga o'xshash

$$E = \frac{\int (c_1 \cdot \varphi_1 + c_2 \cdot \varphi_2) H (c_1 \cdot \varphi_1 + c_2 \cdot \varphi_2) dV}{\int (c_1 \cdot \varphi_1 + c_2 \cdot \varphi_2)^2 dV} = \quad (2.57)$$

$$= \frac{c_1^2 \int \varphi_1 H \varphi_1 dV + c_1 c_2 \int \varphi_1 H \varphi_2 dV + c_2 c_1 \int \varphi_2 H \varphi_1 dV + c_2^2 \int \varphi_2 H \varphi_2 dV}{c_1^2 \int \varphi_1^2 dV + c_1 c_2 \int \varphi_1 \varphi_2 dV + c_2 c_1 \int \varphi_2 \varphi_1 dV + c_2^2 \int \varphi_2^2 dV}$$

Operator shunday xossaga ega:

$$\int \varphi_1 H \varphi_2 dV = \int \varphi_2 H \varphi_1 dV.$$

Keyingi hisoblashlarni soddalashtirish uchun (2.57) ga belgilashlar kiritamiz. Belgilarni o'ng tomoni pastidagi yozuvlar integral ostida qaysi to'liqin funksiyalar turganini bildirishini yana bir bor eslatib o'tamiz. To'liqin funksiyaning me'yorlash sharti (2.12) ga binoan

$$\int \varphi_1^2 dV = \int \varphi_2^2 dV = 1 \quad (2.58)$$

$$\int \varphi_1 H \varphi_1 dV = H_{11} \quad \int \varphi_2 H \varphi_2 dV = H_{22} \quad (2.59)$$

$$\int \varphi_1 H \varphi_2 dV = H_{12} \quad \int \varphi_2 H \varphi_1 dV = H_{21} \quad \int \varphi_1 \varphi_2 dV = \int \varphi_2 \varphi_1 dV = S$$

(S – qoplanish integrali)

Bular (2. 57) tenglamaga quyilsa,

$$E = \frac{c_1^2 H_{11} + c_1 c_2 H_{12} + c_1 c_2 H_{21} + c_2^2 H_{22}}{c_1^2 + 2c_1 c_2 S + c_2^2} \quad (2.60)$$

(2. 59) ni e'tiborga olib, (2. 60) ni

$$E = \frac{c_1^2 H_{11} + c_2^2 H_{22} + 2c_1 c_2 H_{12}}{c_1^2 + c_2^2 + 2c_1 c_2 S} \quad (2.61)$$

kabi yozish mumkin. Variasiya prinsipiga ko'ra:

$$E = \frac{c_1^2 H_{11} + c_2^2 H_{22} + 2c_1 c_2 H_{12}}{c_1^2 + c_2^2 + 2c_1 c_2 S} = \text{minimum} \quad (2.62)$$

yoki

$$(c_1^2 + c_2^2 + 2c_1 c_2 S)E = c_1^2 H_{11} + c_2^2 H_{22} + 2c_1 c_2 H_{12}. \quad (2.62)$$

Energiya minimumga ega bo'lishi uchun (2.61) dan c_1 va c_2 bo'yicha olingan hosila (differensial) lar 0 ga teng bo'lishi kerakligi avval ko'rib o'tilgan edi, ya'ni

$$\frac{\partial E}{\partial c_1} = 0 \quad \frac{\partial E}{\partial c_2} = 0 \quad (2.63)$$

(2.61) ni c_1 va c_2 bo'yicha differensiallansa, $c_1(H_{11} - E) = c_2(H_{12} - SE) = 0$ (2.62) ga ega bo'lamiz. (2.61)ni c_2 bo'yicha differensiallash natijasida $c_1(H_{21} - SE) + c_2(H_{22} - E) = 0$ (2.63) kelib chiqadi. c_1 va c_2 larni topish uchun (2.62) va (2.63) asriy tenglamalarni yechish talab qilinishi ma'lum

$$\begin{aligned} c_1(H_{11} - SE) + c(H_{12} - SE) &= 0, \\ c_1(H_{21} - SE) + c(H_{22} - SE) &= 0. \end{aligned} \quad (2.64)$$

Asriy tenglamalarni echish uchun ular determinant ko'rinishida yozilishi va bunday determinant nolga tenglanishi kerakligi ma'lum. c_1 va c_2 koeffitsiyentlar esa nolga teng bo'lishi mumkin emas. Shuni nazarda tutib, asriy tenglamalar determinant ko'rinishida yozilsa:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} - SE \\ H_{21} - ES & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0. \quad (2.65)$$

Bunda: H_{11} , H_{22} — kulon integrallari; H_{12} , H_{21} — rezonans yoki almashinuv integrallari; S — qoplanish integrali.

Xyukkel usuli istalgan qo'shni uglerod atomlari uchun rezonans va kulon integrallari bir xil qiymatga ega deb qaraydi. U holda barcha kulon integrallarini a , almashinuv integrallarini esa b bilan belgilash mumkin. Ikkinchidan, usul ikkita qo'shni bo'lmagan atomlarning qoplanish integrallari nolga teng, ikkita qo'shni atomlarning qoplanish

integrallari esa shu darajada kichikki, ularni hisobga olmaslik, nolga teng deb qabul qilish mumkin deb hisoblaydi. Demak, barcha qoplanish integrallari ham nolga teng. Bularni Xyukkel soddalashtirishlari deyiladi:

$$H_{11} = H_{22}; \quad H_{12} = H_{21}; \quad S = 0.$$

Kulon integrali har bir uglerod atomida mavjud bo'lgan π elektronlarning «o'z» yadrosiga tortilish hamda bir-biridan itarilish kuchini ifodalash ma'lum. Etilendagi uglerod atomlari ekvivalent, bo'lganligidan kulon integrali har ikkala atom uchun bir xil qiymatga ega, $H_{11} = H_{22}$. Almashinuv integrali molekula hosil bo'lgandan keyin ikkita uglerod atomi o'rtasida π - elektronlarning almashinuvini bildiradi. Bir lahzada birinchi uglerod atomi yonidagi birinchi π -elektron ikkinchi lahzada ikkinchi uglerod atomi yonida bo'ladi. Boshqacha aytganda, ikkala elektronni ikkala uglerod atomi yonida, ya'ni yadrolar o'rtasida topish ehtimolligi baravar. Shuning uchun $H_{12} = H_{21}$.

Nihoyat, alohida bitta atom va uning yagona elektroni ko'rib chiqilayotgani uchun (bir elektronli yaqinlashuv) bu elektron harakatlanadigan $2p_z$ orbitalning ikkinchi atomning xuddi shunday orbitali bilan qoplanishining ehtimoli juda kam. Qo'shni bo'lmagan atomlar uchun ham shunday deyish mumkin. Hisoblashlarni soddalashtirish maqsadida Xyukkel usuli shunday deb qarashini unutmashlik lozim. Aslida qoplanish integrali nolga teng bo'lmaydi.

(2.65) tenglamadagi kulon integralini α , almashinuv integralini β bilan belgilaymiz

$$H_{11} = \alpha_1; \quad H_{22} = \alpha_2,$$

$$H_{11} = H_{22} \text{ bo'lganidan } \alpha_1 = \alpha_2 = \alpha.$$

Shunga o'xshash

$$H_{12} = \beta_1; \quad H_{21} = \beta_2.$$

$$H_{12} = H_{22}, \text{ bunda } \beta_1 = \beta_2 = \beta.$$

Belgilashlarni (2.65) ga qo'yib va $S = 0$ ekanligini e'tiborga olib:

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - 0 \\ \beta - 0 & \alpha - E \end{vmatrix} = 0,$$

yoki

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0. \quad (2.66)$$

(2.66) ning barcha hadlarini β ga bo'lamiz:

$$\begin{vmatrix} \frac{\alpha - E}{\beta} & 1 \\ 1 & \frac{\alpha - E}{\beta} \end{vmatrix} = 0,$$

$$\frac{\alpha - E}{\beta} = X \quad (2.67)$$

deb belgilaymiz. Unda

$$\begin{vmatrix} X & 1 \\ 1 & X \end{vmatrix} = 0,$$

yoki

$$\begin{vmatrix} X & 1 \\ 1 & X \end{vmatrix} = X^2 - 1 = 0. \quad (2.68)$$

(2.68) dan X ning ildizlari aniqlansa,

$$X = -1; \quad X = +1.$$

Bu qiymatlar (2.67) ga qo'yilsa,

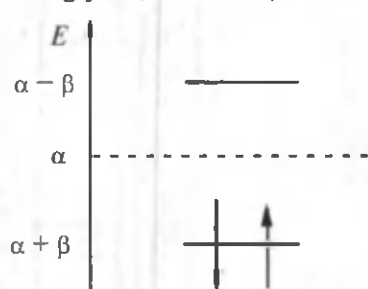
$$E_1 = \alpha + \beta,$$

$$E_2 = \alpha - \beta.$$

Etilen molekulasiidagi π -elektronlar uchun ikki xil energiya aniqlandi. Almashinuv integrali (β) manfiy bo'lgani uchun

$$E_1 < E_2,$$

E_1 — etilen molekulasiidagi bog'lovchi, E_2 — ajratuvchi MO lar energiyasi (2.23-rasm). Bu MO larning fazoviy shakli 2.16-rasmdagi



2.23-rasm. Etilen molekulasiidagi bog'lovchi va ajratuvchi MO larning energetik pog'onolari. Ikkala π - elektron ham bog'lovchi MO da joylashgan.

Z va I chizmalarga muvofiq keladi. Shunday qilib, etilen molekulasiidagi $E = \alpha + \beta$ energetik pog'ona uchun molekulyar to'liqin funksiya (MO) $\psi_{Mo} = \varphi_1 + \varphi_2$ ko'rinishga ega. $E = \alpha - \beta$ energetik pog'onaga $\psi_{Mo} = c_1\varphi_1 - c_2\varphi_2$ muvofiq keladi.

Endi koeffitsiyentlar (c_1 c_2) ni aniqlashni ko'ramiz. Buning uchun (2.64) tenglama kiritilgan belgilashlarni hisobga olgan holda quyidagicha yoziladi:

$$\begin{aligned} c_1(\alpha - E) + c_2(\beta - 0) &= 0 \quad \text{yoki} \quad c_1X + c_2\beta = 0 \\ c_1(\beta - 0) + c_2(\alpha - E) &= 0 \quad c_1\beta + c_2X = 0 \end{aligned} \quad (2.69)$$

β ga bo'lingach:

$$\begin{aligned} c_1X + c_2 &= 0 \\ c_1 + c_2X &= 0 \end{aligned} \quad (2.70)$$

ko'rinishga keladi. Bog'lovchi MO uchun topilgan X ning qiymati (2.70) ga qo'yilsa

$$\begin{aligned} c_1(-1) + c_2 &= 0, & c_1 + c_2 &= 0, \\ c_1 + c_2(-1) &= 0, & \text{yoki} \quad c_1 - c_2 &= 0. \end{aligned}$$

Bundan $c_1 = c_2$ yoki c_1 / c_2 .

Koeffitsiyentlarning absolyut qiymati emas, balki ularning nisbati aniqlandi. Absolyut qiymatni topish uchun molekulyar to'lqin funksiyani me'yorlash shartidan foydalaniladi:

$$\int \psi^2 dV = \int (c_1\phi_1 + c_2\phi_2)^2 dV = 1, \quad (2.71)$$

chunki

$$\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2.$$

(2.71) da

$$\int (c_1^2\phi_1^2 + 2c_1c_2\phi_1\phi_2 + c_2^2\phi_2^2) dV = 1$$

yoki

$$c_1^2 \int \phi_1^2 dV + 2c_1c_2 \int \phi_1\phi_2 dV + c_2^2 \int \phi_2^2 dV = 1. \quad (2.72)$$

Alohida atom funksiyalar (ϕ_1 va ϕ_2) me'yorlashlangan (qarang: 2.58) bo'lgani sababli (2.72) quyidagi ko'rinishga keladi:

$$c_1^2 \cdot 1 + 2c_1c_2 \int \phi_1\phi_2 dV + c_2^2 \cdot 1 = 1.$$

$\int \phi_1\phi_2 dV$ ifoda qoplanish integrali (S) ni bildirgani uchun

$$c_1^2 + 2c_1c_2 + c_2^2 = 1.$$

Xyukkel soddalashtirishiga ko'ra $S = 0$.

U holda $c_1^2 + c_2^2 = 1$. $c_1 = c_2$ bo'lganidan $c_1 = c_2 = 1/\sqrt{2}$

$E_1 = \alpha + \beta$ energiyaga muvofiq keluvchi bog'lovchi MO — molekulyar to'lqini funksiyani ψ_α deb belgilaymiz. Unda

$$\psi_{\sigma} = c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2$$

bo'ladi. Demak,

$$\psi_{\sigma} = \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_2$$

yoki

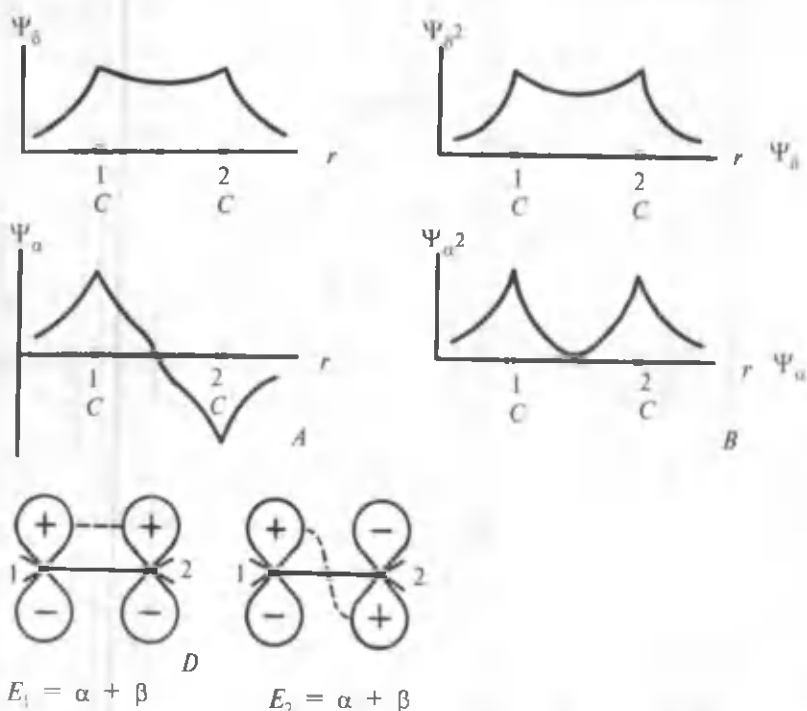
$$\psi_{\sigma} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1 + \varphi_2).$$

Shunga o'xshash $E = \alpha - \beta$ energiyaga mos keladigan ajratuvchi MO (molekulyar to'lqin funksiya)

$$\psi_a = c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2$$

$$\psi_a = \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_2 \quad \psi_a = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1 - \varphi_2).$$

Molekulyar to'lqin funksiya MO larni ysimm. va yantisimm kabi belgilash ham mumkin. Cimmetik molekulyar orbital bog'lovchi, antisimmetrik MO esa ajratuvchi molekulyar orbitalga muvofiq keladi.



2.24- rasm. Etilen molekulasidagi MO ning to'lqin funksiyasi ishoralari (A, B) va π -elektronlar zichligining yadrolarni birlashtiruvchi o'q bo'ylab taqsimlanishi (B).

2.24-rasmda ψ_δ va ψ_α funksiyalar hamda ularning kvadratlari, ya'ni π -elektronlarning bo'lish ehtimolligi (ehtimollik zichligi) keltirilgan. ψ_α chizmadan ko'rinadiki, ikkita uglerod atomlari — φ_1 va φ_2 o'rtasida ψ_α va uning kvadrati nolga teng. Ψ_α va Ψ_δ^2 gorizontal o'qni kesib o'tgan yoki unga tegib turibdi. Bu ikkita yadro o'rtasida elektron bo'lmashligini ko'rsatadi. (Ajraturvchi MO). Aksincha, ψ_δ va ψ_δ^2 ham yadrolar o'rtasida maksimal qiymatga ega va elektron zichligi yadrolar o'rtasida ortgan (Bog'lovchi MO). Etilen molekulasidagi $2p$ AO lar tutashish tekisligiga ega*. Bu tekislik Z o'qiga perpendikulyar va molekula tekisligida joylashgan. Tekislikning ust tomonida har ikkala to'lqin funksiya (ψ_1, ψ_2) ham bog'lovchi MO da bir xil musbat, pastida esa manfiy ishoraga ega (simmetrik funksiya). Ajratuvchi MO da tekislikning osti va ustidagi φ_1, φ_2 to'lqin funksiyalarning ishoralari qarama-qarshi (antisimmetrik funksiya). Har ikkala MO dagi to'lqin funksiyalar tutashish tekisligining ustidan pastiga va aksincha o'tilganda ishorasini ni o'zgartiradi. Hisoblashlarda aniqlangan bog'lovchi MO energiyasi (E) bitta π -elektron uchundir. Lekin etilenda ular ikkita bo'lganidan molekulaning to'la energiyasi $W=2E_1=2\alpha+2\beta$ ga teng.

Butadiyen. Butadiyen molekulasida 4 ta π -elektron bor. U holda molekuliyar to'lqin funksiya

$$\Psi_{MO} = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + c_3\varphi_3 + c_4\varphi_4. \quad (2.73)$$

Ma'lumki, MO energiyasi

$$E = \frac{\int \Psi_{MO} H \Psi_{MO} dV}{\int \Psi_{MO}^2 dV} \quad (2.74)$$

formula bilan aniqlanadi. Etilendagi kabi (2.74) ning surat va maxrajini alohida hisoblab chiqilgach, to'rtta asriy tenglama kelib chiqadi:

$$2c_1 E = 2c_1 \alpha + 2c_2 \beta, \quad (2.75)$$

$$2c_2 E = 2c_2 \alpha + 2c_1 \beta + 2c_3 \beta, \quad (2.76)$$

$$2c_3 E = 2c_3 \alpha + 2c_2 \beta + 2c_4 \beta, \quad (2.77)$$

$$2c_4 E = 2c_4 \alpha + 2c_3 \beta. \quad (2.78)$$

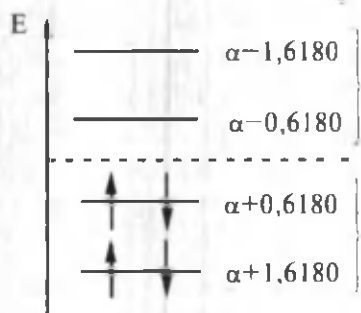
* Tutashish tekisligi elektronlarning zichligi nolga teng bo'lgan tekislikdir.

Asriy tenglamalar ixchamlangach, determinant ko'rinishida yozilib, determinant echilsa, bikvadrat tenglama ($x^4 - 3x^2 + 1 = 0$) hosil bo'ladi. Bikvadrat tenglamaning to'rtta ildizi aniqlanganda quyidagi natijalar olinadi:

$$x_1 = -1,618; x_2 = -0,618; x_3 = +0,618; x_4 = +1,618.$$

Etilen misolida ko'rganimizdek bu qiymatlarni determinant ifodasiga quyilib, energiyalar topilgach

$$\begin{aligned} E_1 &= \alpha + 1,618\beta, \\ E_2 &= \alpha + 0,618\beta, \\ E_3 &= \alpha - 0,618\beta, \\ E_4 &= \alpha - 1,618\beta. \end{aligned} \quad (2.79)$$



2.25-rasm.

hosil bo'ladi. Almashinuv integrali β manfiy ishorali bo'lgani uchun energiyalar $E_1 < E_2 < E_3 < E_4$ tartibda o'zgaradi. Ikkita energiya (E_1, E_2), qolgan ikkitasi (E_3, E_4) yuqori qiymatga ega. E_1, E_2 bog'lovchi, E_3 va E_4 lar esa ajratuvchi MO lar energiyasini bildiradi. Demak, butadiyen molekulasida jami 4 ta MO mavjud 2.25-rasmda butadiyendagi

π -elektronlar MO larining energetik pog'onalari ko'rsatilgan.

To'rtta π -elektronlar Pauli prinsipiga binoan ikkita bog'lovchi MO ni band qiladi. U holda to'rtta elektronning energiyasi 2 ($E_1 + E_2$) ga teng. Chunki ikkita elektron energiyasi $2E_1$, boshqa ikkitasini esa $2E_2$. Ularning yig'indisi $2E_1 + 2E_2 = 2(E_1 + E_2)$. Molekulaning to'la energiyasi

$$W = 2(E_1 + E_2) = 2(\alpha + 1,618\beta + \alpha + 0,618\beta) = 4\alpha + 4,472\beta.$$

Nihoyat, koeffitsiyentlar — c_1, c_2, c^3, c_4 hisoblanadi. (2.74) ning surati hisoblab chiqilganda

$$\int \psi_{MO}^2 dV = c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2$$

hosil bo'ladi.

$$c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 = 1 \quad (2.80)$$

deb yozish mumkin. Chunki $\int \psi_{MO}^2 dV$ integral me'yorlash

shartiga ko'ra 1 ga teng, ya'ni $\int \psi_{MO}^2 dV = 1$. Eng kam energiya qiymati (E_1) uchun koeffitsiyentlar topiladi. $E_1 = \alpha + 1,618\beta$ ni (2.75) tenglamaga qo'yilsa,

$$\begin{aligned} 2c_1 (\alpha + 1,618\beta) &= 2c_1 \alpha + 2c_2 \beta, \\ 2c_1 \alpha + 2c_1 1,618\beta &= 2c_1 \alpha + 2c_2 \beta, \\ 2c_1 1,618\beta &= 2c_2 \beta. \end{aligned}$$

$$2\beta \text{ ga bo'lingach, } c_1 1,618 = c_2 \quad (2.81)$$

Shunga o'xshash, $E_1 = \alpha + 1,618\beta$ (2.76–2.78) tenglamalarga qo'yib chiqilgach,

$$1,618c_2 = c_1 + c_3 \quad (2.82)$$

$$1,618c_3 = c_2 + c_4 \quad (2.83)$$

$$1,618c_4 = c_3 \quad (2.84)$$

lar kelib chiqadi.

(2.81)–(2.84) tenglamalar taqqoslansa, $c_1 = c_4$ va $c_2 = c_3$ ekanligi ko'rinadi. Bu keyingi shartni (2.80) ga qo'yamiz:

$$(C_1^2 + 1,618^2 C_1^2) \cdot 2 = 1.$$

U holda:

$$c_1 = c_4 = 0,3717,$$

$$c_2 = c_3 = 0,6015.$$

Demak, E_1 energiyali MO ning ifodalanishi quyidagicha:

$$\psi_{MO} = 0,3717\varphi_1 + 0,6015\varphi_2 + 0,6015\varphi_3 + 0,3717\varphi_4.$$

Butadiyen molekulasidagi boshqa MO lar energiyalari (E_2, E_3, E_4) uchun ham xuddi yuqoridagidek hisoblashlarni bajarib, ular uchun ham koeffitsiyentlar topiladi. Shu usulda topilgan butadiyenning barcha MO lari 2.6-jadvalda keltirilgan.

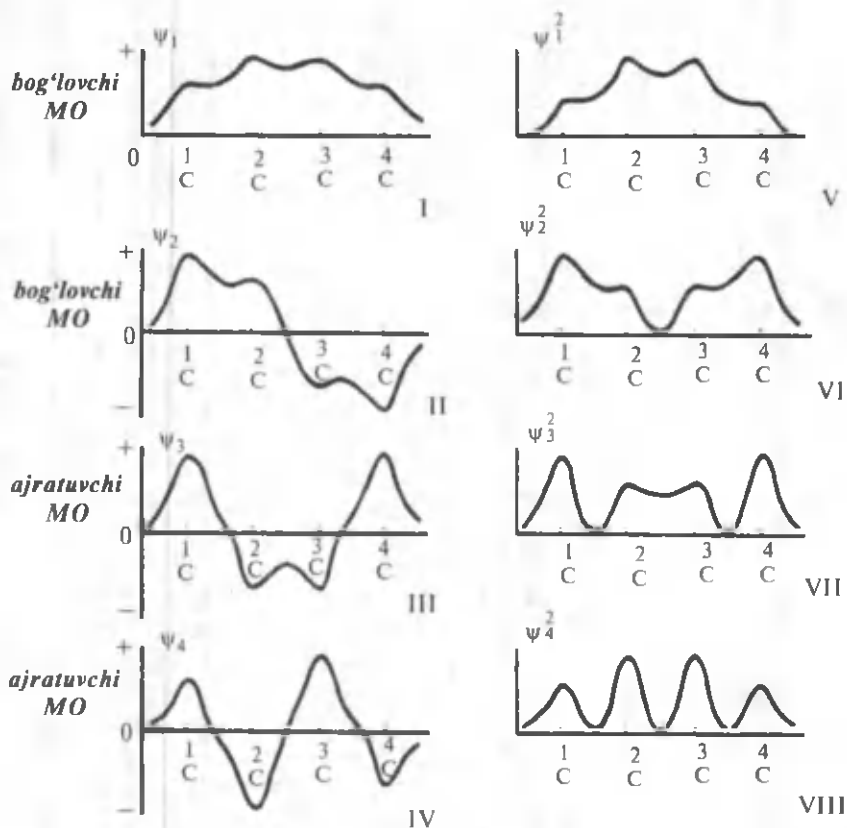
2.6-jadval

Butadiyenning MO lari

Energiya E_{14}	MO (φ_{14})
$E_1 = \alpha + 1,618\beta$	$\psi_{MO} = 0,3717\varphi_1 + 0,6015\varphi_2 + 0,6015\varphi_3 + 0,3717\varphi_4$ $\begin{matrix} C_1 & C_2 & C_3 & C_4 \end{matrix}$
$E_2 = \alpha + 0,618\beta$	$\psi_{MO} = 0,6015\varphi_1 + 0,3717\varphi_2 - 0,3717\varphi_3 - 0,6015\varphi_4$ $\begin{matrix} C_1 & C_2 & C_3 & C_4 \end{matrix}$
$E_3 = \alpha - 0,618\beta$	$\psi_{MO} = 0,6015\varphi_1 - 0,3717\varphi_2 - 0,3717\varphi_3 + 0,6015\varphi_4$ $\begin{matrix} C_1 & C_2 & C_3 & C_4 \end{matrix}$
$E_4 = \alpha - 1,618\beta$	$\psi_{MO} = 0,3717\varphi_1 - 0,6015\varphi_2 + 0,6015\varphi_3 - 0,3717\varphi_4$ $\begin{matrix} C_1 & C_2 & C_3 & C_4 \end{matrix}$

Molekulyar orbitallar ($\psi_1 - \psi_4$) to'liq funksiyalarining kvadrati shu MO da p-elektronlarning bo'lish ehtimolligini, p-elektron zichligini berishi ma'lum.

2.26- rasmda $\psi_1 - \psi_4$ MO lar ishoralari va ular kvadratlarining chizmalari keltirilgan. Rasmdan ko'rinadiki, ψ_1 MO ni ifodalovchi to'liq funktsiya barcha sohalarda musbat va gorizontaal o'q bilan kesishmaydi.



2.26-rasm.

ψ_1^2 da ham shunday holat kuzatiladi. V da p-elektronlar zichligi barcha uglerod atomlari o'rtasida ortgan va to'rttala atom yadrolari o'rtasida yig'ilgan. MOU da buni elektronlar bulutlari barcha yadrolarni qurshab olgan yoki ular delokallangan (tarqalgan) deb ham ataladi. II da ikkinchi bog'lovchi MO (ψ_2) ni ifodalovchi to'liq funktsiya C_1 va C_2 atomlarda musbat, C_3 , C_4 atomlarda esa manfiy ishoraga ega. U C_2 , C_3 atomlar o'rtasida nolgacha aylangan gorizontaal o'q bilan kesishgan.

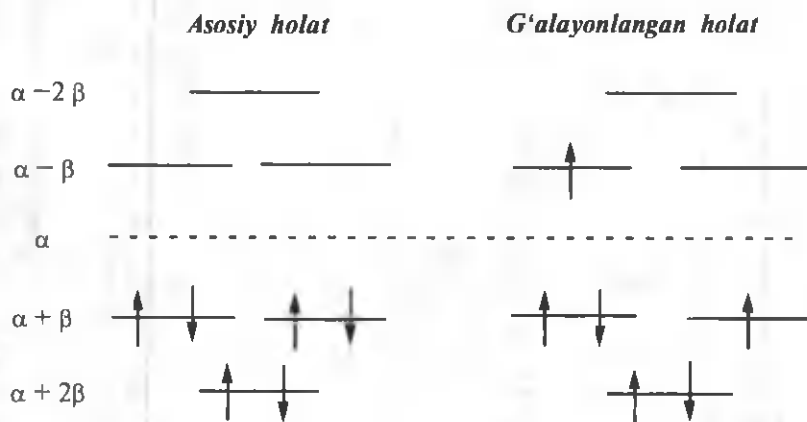
Bu VI chizmadan yaqqol ko'rinib turibdi. Elektronning bo'lish ehtimolligi C_1-C_2 va C_3-C_4 atomlar o'rtasida eng ko'p. C_2-C_3 yadrolar orasida esa nolga teng. Bu bog'lovchi MO C_1-C_2 , C_3-C_4 atomlarnigina o'rab olgan va undagi elektronlarning delokallanishi zaif. Shunday qilib, molekuladagi atomlar o'rtasida ymo va y2mo funksiyalar qiymatlari nolga teng bo'lsa, ular orasida kimyoviy bog' vujudga kelmaydi.

Darhaqiqat, III va IV chizmalarda molekulyar to'lqin funksiya C_1-C_2 va C_3-C_4 (III), C_1-C_2 , C_2-C_3 hamda C_3-C_4 atomlar (IV) o'rtasida nolga aylangan. Shu atomlar o'rtasida-elektronning bo'lish ehtimolligi ψ_2 va π -elektronlar zichligi ham nolga teng. Bular ajratuvchi MO lardir. III chizmada molekulyar to'lqin funksiya ishorasi C_1 va C_4 da musbat, C_2 hamda C_3 da manfiydir. IV chizmada MO lar ishoralari navbatlashib keladi: C_1 — musbat, C_2 — manfiy, C_3 — musbat, C_4 — manfiy. VII va VIII chizmalardan π -elektronlar zichligining yadrolar o'rtasida emas, alohida yadrolar atrofida ortishi ko'rinadi. Bunda ikkita yadroni bog'lovchi bulut zichligi ular o'rtasida nolga teng va ular o'zaro bog'lana olmaydi. Molekulaga tashqaridan energiya berilsa, bog'lovchi MO dagi elektronlarning bittasi bo'sh ajratuvchi MO ga ko'chib o'tadi. Xuddi shu holat etilenda ham kuzatiladi. Natijada energiya ortib, molekula g'alayonlanadi. Bog'lovchi hamda ajratuvchi MO lar s - va p -AO larning qoplanishi natijasida vujudga kelishi nazarda tutilsa, etilen va butadiyenning MO lari faqat p_z orbitallarning qoplanishidan hosil bo'ladi.

Benzol. Benzol molekulasida oltita π -elektron mavjud. Molekulyar to'lqin funksiya $\psi_{mo} = C_1\varphi_1 + C_2\varphi_2 + C_3\varphi_3 + C_4\varphi_4 + C_5\varphi_5 + C_6\varphi_6$ kabi yoziladi. $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4, \varphi_5, \varphi_6$ — alohida π -elektronlarning ayrim uglerod atomlaridagi harakatini ifodalovchi to'lqin funksiya — AO lar. $C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6$ o'sha AO larning molekulyar to'lqin funksiya (MO) hosil bo'lishida qo'shadigan hissalaridir. Butadiyendagiga o'xshash hisoblashlar asosida asriy tenglamalar aniqlagandan so'ng, ularni determinant ko'rinishda yozilib, determinant ochilgach, oltinchi darajali tenglama kelib chiqadi. Tenglamaning oltita ildizi aniqlangach, ular yordamida MO lar energiyalari hisoblanadi va energiya qiymatlaridan foydalanib hap bitta ψ_{mo} uchun koeffitsiyentlar (C_1-C_6) topiladi. Shu usulda aniqlangan benzolning MO lari energiyalari va ularning shakllari 2.7-jadvalda keltirilgan.

Energiya E_{1-6}	MO (ψ_{1-6})
$E_1 = \alpha + 2\beta$	$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_5 + \varphi_6)$
$E_2 = \alpha + \beta$	$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3 - 2\varphi_4 - \varphi_5 + \varphi_6)$
$E_3 = \alpha + \beta$	$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{4}}(\varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_5 - \varphi_6)$
$E_4 = \alpha - \beta$	$\psi_4 = \frac{1}{\sqrt{4}}(\varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_5 - \varphi_6)$
$E_5 = \alpha - \beta$	$\psi_5 = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3 + 2\varphi_4 - \varphi_5 - \varphi_6)$
$E_6 = \alpha - 2\beta$	$\psi_6 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4 + \varphi_5 - \varphi_6)$

Energiyalarning E_1 dan E_2 tomon ortib borishi ko'rinib turibdi, chunki β manfiydir, ψ_1, ψ_2, ψ_3 MO lar energiyasi kichik, ψ_4, ψ_5, ψ_6 larniki esa aksincha katta. E_1, E_2, E_3 bog'lovchi E_4, E_5, E_6 lar esa ajratuvchi MO lar energiyasini ko'rsatadi. Jadvaldan etilen va butadiyenda kuzatilmagan yana bir holat ko'rinadi: ψ_2 va ψ_3 bog'lovchi hamda ψ_4, ψ_5 ajratuvchi MO lar energiyalari bir xil, ya'ni ular «buzilgan» (2.27-rasm).



2.27-rasm. Benzol molekulasidagi π -elektronlar MO larining energetik pog'onalari.

Oltita elektron uchta bog'lovchi MO ni band qilgan. ψ_1 MO da joylashgan bitta elektron energiyasi E_1 , ikkitasini $2E_1$ ga teng. Shunga o'xshash, ψ_2 uchun $2E_2$, ψ_3 uchun esa $2E_3$ deyish mumkin. Jami elektronlar (molekula) energiyasi.

$$W = 2E_1 + 2E_2 + 2E_3 = 2(\alpha + 2\beta) + 2(\alpha + \beta) + 2(\alpha + \beta) = 2\alpha + 4\beta + 2\alpha + 2\beta + 2\alpha + 2\beta = 6\alpha + 8\beta.$$

$W = 6\alpha + 8\beta$ ga teng. Endi benzol molekulasidagi bog'lovchi va ajratuvchi MO larning fazoviy shakli bilan tanishamiz (2.28-rasm). MO larning birinchisi I MO halqadagi oltita uglerod atomini ham o'rab olgan va unda ikkita p -elektron harakatlanadi. Bu eng barqaror bog'lovchi MO dir. Qolgan ikkita II, III MO lar esa uchtdan uglerod atomlarini qamrab oladi.

Har qaysi MO da ikkitadan elektron joylashadi. Farq shundaki, bular ikki bo'lakdan iborat bo'lib, bo'laklarni halqaga perpendikulyar joylashgan tutashish tekisligi ajratib turadi. Har ikkala II, III MO lar bir xil energiyaga ega. Demak, II va III MO lar birgalikda butun halqadagi uglerod atomlarini o'rab oladi. Shunday bo'lsa ham, elektronlarning halqa bo'ylab delokallanishi I MO dagiga nisbatan kuchsiz. Ajratuvchi MO bo'lgan IV da halqadagi p -orbitallar bir-biri bilan qoplanmagan deb faraz qilingandagina uning shakli va juda yuqori energiyaga ega bo'lishi tushunarli bo'ladi. Shunga ko'ra, V chizmaning o'ng va chap tomonidagi ikkita p - orbitallar bir-birini qoplagan va qo'shbog' hosil qilgan. Lekin bu ikkita yaxlit π -bulut chizmaning yuqorisi va pastidagi p - orbitallar bilan qoplanmagan. VI ajratuvchi MO dagi qoplanishlar ham shunga o'xshash. Lekin chizmadagi qoplanishlarning aksicha qoplanish chizmaning yuqorisi va pastida sodir bo'lgan. V va VI MO larning o'xshashligini sezish qiyin emas. IV ga nisbatan barqaror hisoblangan bu MO larda qoplanish atigi ikkita uglerod atomini o'rab olgan. Tutashish tekisliklari bog'lovchi MO larda bitta, ajratuvchilarda esa ikki va uchta ekanligiga e'tibor bering.

Kulon va almashinuv integrallari

Etilen, butadiyen va benzol molekullarini ko'rib chiqilganda energiya ifodalaridagi kulon (α) va almashinuv (β) integrallarining aniqlanishi haqida ma'lumot berilmadi. Kulon va almashinuv integrallarining son qiymatini nazariy hisoblab topish juda qiyin. Shuning uchun ham MOU da ularni empirik parametrlar deb qaraladi va son qiymatlari tajribada aniqlanadi.

Etilen molekulasining to'la energiyasi $W = 2\alpha + 2\beta$ ga tengligini bilamiz. Butadiyen molekulasidagi ikkita qo'shbog'ni ikki molekula etilendagi qo'shbog'ning yig'indisidan iborat deb qarash mumkin emasmi? Agar shunday deb qarash o'rinli bo'lsa, etilen molekulasi umumiy energiyasi (W) ning ikkilangani bilan butadiyen molekulasi umumiy energiyasining farqi nolga teng bo'lishi kerak. Butadiyen uchun $W = 4\alpha + 4,472\beta$ ekanini bilgan holda $W_{\text{butan}} - 2 W_{\text{etilen}}$ ni hisoblaymiz:

$$W_{\text{butan}} - 2 W_{\text{etilen}} = 4\alpha + 4,472\beta - 2(2\alpha + 2\beta) = 4\alpha + 4,472\beta - 4\alpha - 4\beta = 0,472\beta.$$

β manfiy bo'lgani uchun $\Delta E = -0,472\beta$.

Farq kutilganicha nolga emas, ma'lum bir energiya qiymatini ko'rsatuvchi ifodaga teng. Energiya qiymatining manfiy ishorasi butadiyen molekulasining to'la biz taxmin qilgan gipotetik tuzilish energiyasi ikkita etilen molekulasidan $0,472\beta$ miqdor energiyani kam tutishini, shuncha miqdorga barqarorligini ko'rsatadi. Molekulaning bunday barqarorligi undagi p-elektronlarning delokallanishi tufaylidir. Shu boisdan uni delokallanish energiyasi deyiladi. Butadiyenning tajribada topilgan delokallanish energiyasi $14,62 \text{ kJ/mol}$ ga teng. U holda

$$14,62 = 0,472(-\beta) \quad \beta = -14,148.$$

Endi benzoldagi oltita π - elektron uchta π - bog' hosil qilishi mumkinligini e'tiborga olib, bu qo'shbog'larni uchta etilen molekulasidagi qo'shbog'lar yig'indisi deb hisoblash mumkin emasligini ko'rib o'tamiz. Yuqoridagidek $W_{\text{benzol}} - 3W_{\text{etilen}}$ farqni hisoblaymiz:

$$W_{\text{benzol}} - 3W_{\text{etilen}} = 6\alpha + 8\beta - 3(2\alpha + 2\beta) = 6\alpha + 8\beta - 6\alpha - 6\beta = 2\beta \\ \Delta E = 2\beta.$$

β manfiy bo'lganidan

$$\Delta E = -2\beta.$$

Benzol molekulasidagi farq ham butadiyendagiga o'xshab nolga teng emas. Bu hol benzol molekulasi kutilganidan 2β miqdorga energiyani kam tutishini ko'rsatadi. Chunki butadiyendagidek benzol molekulasidagi p-elektronlar ham delokallangan $0,472\beta$ va 2β sonlari oldidagi manfiy ishora — real molekula gipotetik tuzilishdan shuncha miqdor energiyani kam tutishini bildiradi. $0,472\beta$ va 2β lar taqqoslansa, benzolda delokallanish butadiyendagiga nisbatan kuchli. Darhaqiqat,

benzolning tajribada topilgan delokallanish energiyasi 150,62 kJ/mol ni tashkil qiladi. Bundan benzol uchun β ni hisoblab topish mumkin:

$$\begin{aligned} \Delta E &= 2\beta & 150,62 \text{ kJ/mol} &= -2\beta \\ \beta &= 75,31 \text{ kJ/mol} & \beta &= -75,31 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

β dan foydalanib benzol uchun kulon integrali (α) ni hisoblash mumkin. Benzol molekulasidagi yuqori band «buzilgan» bog'lovchi MO energiyasi E_2 yoki $E_3 = \alpha + \beta$ ga teng. Molekuladagi atom orbitallari energiyasiga yaqin joylashgan elektronlar bilan to'lgan va energiyasi nisbatan katta bog'lovchi MO ni yuqori band, aksincha, energiyasi nisbatan kichik va AO lari energetik pog'onasiga yaqin joylashgan va elektronlar band qilmagan ajratuvchi MO ni esa quyi bo'sh deb atash qabul qilingan. Benzol molekulasiga energiya berilsa, yuqori band MO dagi to'rtta elektrondan bittasi E_4 yoki E_5 energiyali quyi bo'sh ajratuvchi MO ga ko'chib o'tadi va molekula g'alayonlanadi.

Benzolning birlamchi ionlanish potentsiali deganda, E_2 yoki E_3 orbitaldagi bitta π -elektronni shu MO dan chiqarish uchun talab qilinadigan energiya tushuniladi. Ushbu energiya taxminan $\alpha + \beta$ ga teng deyish mumkin. Benzolning tajribada aniqlangan birlamchi ionlanish potentsiali 887 kJ/molga teng. U holda $\alpha + \beta = -887 = E_2 = E_3$ bo'lganidan, $\alpha - 18 = -887,10$. Bundan $\alpha = -811,69$ kJ/mol. Molekulyar orbitallar energiyalarini ko'rsatuvchi barcha ifodalarda tenglamaning birinchi hadida kulon integrali (α) ishtirok etadi. Etilen, butadiyen va benzol MO larining energiyalari buni ko'rsatib turibdi. Bog'lovchi MO lar energiyasi α dan kichik ajratuvchi MO lar energiyasi α dan katta bo'ladi. $E_n = \alpha$ bo'lsa, bu atom orbitallari yoki bog'lamaydigan MO energiyasini bildiradi. Kulon integrali benzol, etilen va butadiyendagi bitta π -elektronning o'zi bog'langan uglerod atomi yadrosiga tortilish kuchini faqat o'z yadrosi hosil qilgan potentsial maydonda harakatlanishini va bu harakatga boshqa yadrolar potentsiallanmaydi ta'sir ko'rsatmasligini ifodalaganidan etilen $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$:

$$\begin{aligned} &\text{butadiyen uchun } \alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha_4 = \alpha, \\ &\text{benzol uchun } \alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha_4 = \alpha_5 = \alpha_6 = \alpha, \end{aligned}$$

deb qabul qilinishi ma'lum. U holda etilen, butadiyen, benzol tipidagi molekulalardagi istalgan uglerod atomlarining kulon integrali bir-biriga hamda uning qiymati uglerod atomining birlamchi ionlanish potentsiali 11,26 eV ga teng bo'ladi. Biroq turli uglevodorodlar uchun tajribada topilgan ionlanish potentsiali va aniq topilgan kulon integrali hech qachon bir xil bo'lmaydi va 11,26 eV ga teng emas (2.8-jadval).

Molekula	Birlamchi ionlanish potentsiali J_2 , eV	α_c , eV
CH_3°	10,07	-10,07
Ацетилен	11,41	-9,2
Этилен	10,50	-8,14
Бутадиен	9,07	-7,42
Бензол	9,24	-7,18
Графит	4,39	-4,39

α_c kattalikni molekuladagi bitta elektron barcha yadrolar hosil qiladigan potensial maydonda harakatlanadi deb aniqlangan. Tajribada topilgan birlamchi ionlanish potentsiallari ham xuddi o'sha holatdagi elektronning molekuladan chiqib ketishidan yuzaga keladi.

MO LKAO usuli asosida molekularning miqdoriy tavsiflari

Xyukkel usuli uncha aniq bo'lmasa ham qo'shboq' tutuvchi butadiyen, benzol va boshqa poliyenlar xossalarini miqdoriy jihatdan tavsiflovchi kattaliklarni aniqlashda juda qulay. Shu boisdan Xyukkel usulini p-elektronli yaqinlashuv deb ham ataydilar. Qo'shboq' tutuvchi birikmalarda molekulaning xususiyatlarini π -elektronlar belgilagani uchun, σ - va π - elektronlarning bir-biriga ta'sirini hisobga olmay faqat π -elektronlar tavsifini o'rganish xatolikka kirmaydi.

Elektronlar (zaryad) zichligi

Elektron zichligi ikki xil bo'ladi:

1. Atom yoki molekulaning muayyan nuqtasidagi elektron zaryadi zichligi;

2. Molekuladagi alohida atomlarda mavjud bo'lgan musbat yoki manfiy zaryadi. Buni atomlardagi ta'sir zaryadlar ham deyiladi. Molekuladagi atomning ta'sir zaryadi deganda shu atom atrofidagi manfiy zaryad miqdori va o'sha atom yadro zaryadlarinnig yig'indisi tushuniladi. Yig'indi musbat bo'lsa, atomda elektron zichlik kamaygan atom atrofidagi elektron zaryadlari yadro zaryadlari miqdoridan kichik. Manfiy bo'lsa, elektron zichligi ortgan, yani atom atrofidagi elektron zaryadlari miqdori yadro zaryadinikidan nisbatan katta. Molekula ikkita atomdan tashkil topib, atomlar bir xil bo'lsa, atomlardagi ta'sir zaryadlar nolga teng.

Geteroyadroli birikmalardagi atomlarning elektrmanfiyligi turlicha bo'lganidan ta'sir zaryadlar nolga teng emas. Buning

sababini tushunish qiyin emas. Atomlar bir xil bo'lganda, bog' hosil qiluvchi elektronlar molekuladagi atomlar o'rtasida teng taqsimlangani uchun har qaysi atomni individual holatda deb qarash mumkin. Ma'lumki, bunday atomlardagi yadro zaryadlari elektronlar zaryadiga teng. Ikkinchi holda elektronlar bog'ni hosil qilib turgan elektrmanfiyligi katta bo'lgan atom tomonga siljigan. Natijada ikkala atomda ham yadro zaryadlari elektronlar zaryadini neytrallay olmaydi. Xyukkel usuli yordamida qo'shbog' tutuvchi birikmalardagi atomlarning ta'sir zaryadlari hisoblab topiladi. Bu ta'siriv zaryadlarni molekulani tashkil qiluvchi atomlardagi p-elektronlar vujudga keltiradi. Hisoblashlar quyidagi mulohazalarga asoslanib amalga oshiriladi.

Ma'lumki, elektronni juda kichik (dV) hajmda topish ehtimolligi $|\Psi^2|dV$ ga teng. Bu kichik hajm atom yoki molekula ichida bo'lganidan va elektron zaryadi birga teng deb qabul qilinsa, shu hajmda bitta elektron zaryadining $|\Psi^2|dV$ qismi joylashadi. Butun atom hajmda tarqalgan elektron zaryadini aniqlash uchun shu kichik dV hajmlarning atomdagi hammasi qo'shiladi. Bunda bitta elektron zaryadi hosil bo'ladi:

$$\int \Psi^2 dV = 1. \quad (2.85)$$

Bu to'lqin funksiyaning me'yorlash sharti ekanligi malum. Atom hajmda elektron ikkita yadro bilan bog'langan bo'lsa, uning har ikkala yadro yonida bo'lish ehtimolligini (2.85) to'lqin tenglama ifodalay olmaydi. Uni ifodalash uchun elektronning alohida yadrolar yonida bo'lish ehtimolligini ifodalovchi j_1 va j_2 to'lqin funksiyalarning chiziqsimon kombinasiasidan, bizga tanish

$$\Psi = C_1 \varphi_1 + C_2 \varphi_2. \quad (2.86)$$

tenglamadan foydalanish zarur bo'ladi. Ma'lumki, ushbu tenglama φ_1 elektronga φ_2 , φ_2 ga esa φ_1 ta'sir qilmagandagi elektronlar harakatini ifodalaydi. (2.86) ni (2.85) ga qo'yilsa,

$$\int \Psi^2 dV = \int (C_1 \varphi_1 + C_2 \varphi_2)^2 dV = \int (C_1^2 \varphi_1^2 + 2C_1 C_2 \varphi_1 \varphi_2 + C_2^2 \varphi_2^2) dV$$

yoki

$$\int \Psi^2 dV = C_1^2 \int \varphi_1^2 dV + 2C_1 C_2 \int \varphi_1 \varphi_2 dV + C_2^2 \int \varphi_2^2 dV. \quad (2.87)$$

(2.87) da $2C_1 C_2 \int \varphi_1 \varphi_2 dV$ qoplanish integralini Xyukkel usulida

uni nolga teng deb qabul qilinishini hamda funksiyalarning me'yorlash shartiga ko'ra $\int \varphi_1^2 dV = \int \varphi_2^2 dV = 1$ hisobga olinsa

$$\int \Psi^2 dV = C_1^2 + C_2^2. \quad (2.88)$$

(2.88) tenglamadan juda muhim xulosa kelib chiqadi: bitta elektron zaryadining atom hajmida taqsimlanishini ko'rsatuvchi $\int \Psi^2 dV$ kattalik to'liqin funksiya koeffitsiyentlarining kvadrati yig'indisiga teng. Bu bitta elektron zaryadi C_1^2 va C_2^2 larga teng taqsimlanadi, demakdir. C_1 molekuladagi birinchi, C_2 esa ikkinchi atomga taalluqli bo'lganidan, C_1^2 birinchi, C_2^2 ikkinchi atomda bitta elektron zaryadining taqsimlanishi (hissasi) ni ifodalaydi.

Molekulada i ta atom bo'lsa, $C_1^2, C_2^2 \dots C_i^2$ lar undagi $C_1, C_2 \dots C_i$ koeffitsiyentlarga muvofiq keluvchi atomlardagi elektron zaryadining taqsimlanishini ko'rsatadi. Shunday qilib, molekuladagi atomlarda π -elektronlar zaryadining taqsimlanishini aniqlash uchun uning MO larini ifodalovchi to'liqin funksiya (Ψ_{MO}) ni tashkil qiluvchi $\varphi_1, \varphi_2, \dots \varphi_i$ to'liqin funksiya - AO lar oldida turuvchi koeffitsiyentlar $C_1, C_2 \dots C_i$ qiymatlari ma'lum bo'lishi kerak. Masalan, butadiyen molekulasidagi uglerod atomlarida π -elektron zichlikning taqsimlanishini hisoblash zarur. Butadiyen molekulasida to'rtta π -elektron va to'rtta MO mavjudligini bilamiz. Elektronlarning ikkitasi E_1 energiyali ψ_1 , boshqa ikkitasi esa E_2 energiyali ψ_2 bog'lovchi MO da harakatlanadi (2.6-jadval). Ikkala bog'lovchi MO to'rtta uglerod atomini o'rab olgan, C_1 uglerod atomida qancha elektron zaryadi yig'ilishi hisoblanadigan bo'lsa, bu zaryadlarning bir qismini ψ_1 bog'lovchi MO dagi ikkita, ψ_2 bog'lovchi MO da harakatlanuvchi ikkita yana π -elektronlar hosil qilishini unutmaslik lozim. C_1 atomdagi elektron zaryadi q_1 boshqalari ham muvofiq ravishda q_2, q_3, q_4 bo'lsin. C_1 atomda ψ_1 MO dagi elektronlar vujudga keltiruvchi zaryadni hisoblaymiz. 2.6-jadval ma'lumotlaridan foydalanamiz:

$$q' = (C_1^2) \cdot 2 = (0,3717)^2 \cdot 2 = 0,276.$$

2 raqami ψ_1 MO dagi elektronlar sonini ko'rsatadi. C_1 atomda ψ_2 MO elektronlari hosil qiladigan zaryad

$$q'' = (C_2^2) \cdot 2 = (0,6015)^2 \cdot 2 = 0,724 \text{ ga teng.}$$

Umumiy zaryad $q_1 = q' + q'' = 0,276 + 0,724 = 1,000$ ga teng. C_2 atomdagi π -elektron zichligi (q_2) ni aniqlaymiz. ψ_1 hissasi:

$$q' = (C_2)^2 \cdot 2 = (0,6015)^2 \cdot 2 = 0,724.$$

ψ_2 hissasi

$$q'' = (C_2)^2 \cdot 2 = (0,3717)^2 \cdot 2 = 0,276,$$

$$q_2 = q' + q'' = 0,724 + 0,276 = 1,000.$$

C_3 atom uchun (q_3):

ψ_1 hissasi

$$q' = (C_3)^2 \cdot 2 = (0,6015)^2 \cdot 2 = 0,724.$$

ψ_2 hissasi:

$$q'' = (C_3)^2 \cdot 2 = (-0,3717)^2 \cdot 2 = 0,276,$$

$$q_3 = q' + q'' = 0,724 + 0,276 = 1,000.$$

C_4 atom uchun (q_4):

ψ_1 hissasi

$$q' = (C_4)^2 \cdot 2 = (0,3717)^2 \cdot 2 = 0,276.$$

ψ_2 hissasi

$$q'' = (C_4)^2 \cdot 2 = (-0,6015)^2 \cdot 2 = 0,724,$$

$$q_4 = q' + q'' = 0,276 + 0,724 = 1,000.$$

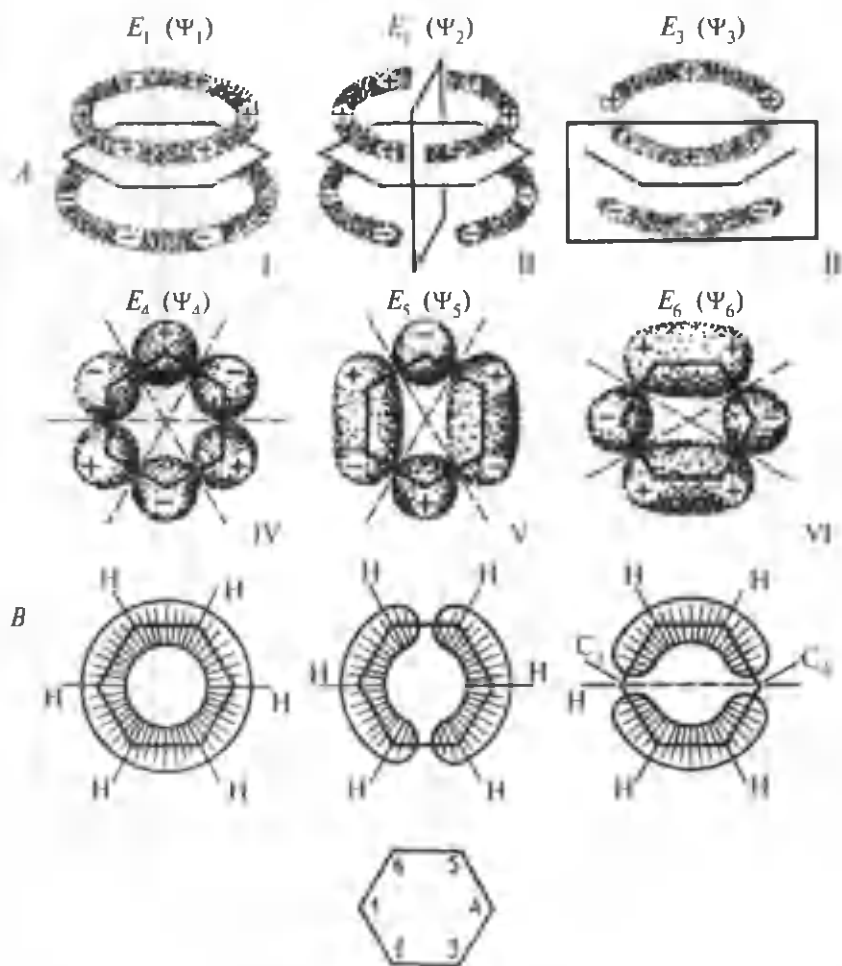
Butadiyendagi har bir uglerod atomida π -elektron zichligi 1 ga teng. Chunki 4 ta π -elektronlar butadiyendagi barcha uglerod atomlarida baravar taqsimlangan. Agar butadiyen uchun $C_1H_2 = C_2H - C_3H = C_4H_2$ tuzilish qabul qilinsa, $C_1 = C_4$ va $C_2 = C_3$ lar ekvivalentligidan C_1 dagi π -elektron zichlikni aniqlab qo'yaqolinsa ham bo'lar edi. Chunki $q_1 = q_4 = 1$. Lekin butadiyen molekulasida qutbli emas, $q_1 = q_4$ bo'lsa u qutbli bo'lishi kerak edi. Demak, C_2 va C_3 atomlardagi elektron zichligi C_1 va C_2 nikiga teng bo'lishi zarur, $C_2 = C_3 = 1$.

U holda $q_1 = q_2 = q_3 = q_4 = 1$.

Butadiyen molekulasidagi p-elektron zichlikni hisoblashda ularda elektronlar bo'lmagani sababli ψ_3 va ψ_4 MO larning xissalari e'tiborga olinmadi. Agar bu ajratuvchi MO larda elektron bo'lsa, harakatlarida — masalan, molekulaning g'alayonlangan holatlarida ularning hissasi hisobga olinadi.

2.7-jadval ma'lumotlaridan foydalanib, benzol molekulasida C_1 , C_2 , C_3 , C_4 , C_5 , C_6 atomlardagi π -elektronlar zichligining taqsimlanishini hisoblab topish mumkin.

Benzoldagi energiyasi E_1 bo'lgan bitta bog'lovchi MO barcha uglerod atomlarini o'rab oladi va unda ikkita elektron bo'lishi yuqorida takidlab o'tildi. Uning fazoviy shakli 2.28-rasm I da ko'rsatilgan. Bu MO dagi ikkita elektron oltita uglerod atomida zaryad hosil bo'lishiga ham hissa qo'shadi va shuning uchun hisoblashlarda halqadagi C atomlari uchun ham ψ_1 hisssasi hisobga



2.28- rasm. Benzol molekulasidagi bog'lovchi MO larning yon (A) va ust (B) tomondan ko'rinishi; IV, V, VI — ajratuvchi MO lar (ust tomondan ko'rinishi).

olinadi. Rasmdan yana benzol halqasidagi C_2 , C_3 va C_5 , C_6 uglerod atomlari MO lar bilan ikki marta (II va III), C_1 , C_4 atomlarning esa faqat bir marta (II) o'rab olinishini ko'rish mumkin. Demak, C_2 , C_3 , C_5 , C_6 atomlardagi elektron zichlikni hisoblashda Ψ_2 va Ψ_3 lardagi elektronlar hissasini; C_1 C_4 atomlardagi zaryadni hisoblashda esa faqat Ψ_2 hissasini hisobga olish zarur. U holda q_1 q_4 (C_1 C_4 atomlar) zichliklar topilganda jami ikkita MO (Ψ_1 va Ψ_2), q_2 , q_3 , q_5 , q_6 (C_2 , C_3 , C_5 , C_6 atomlar) dagi zichliklarni hisoblashda uchchala (Ψ_1 Ψ_2 , Ψ_3) MO dagi elektronlar hissasini ko'zda tutish kerak bo'ladi. Ta'kidlash lozimki, benzol molekulasidagi atomlarni biron-bir izchillikda qat'iy belgilash ma'noga ega emas. Chunki barcha uglerod atomlari ekvivalentdir. Belgilash o'zgarganda 2.28-chizmadagi halqani o'rab olgan Ψ_2 va Ψ_3 MO larning joylashish o'rni ham o'zgarganidan, istalgan belgilashda ikkita uglerod atomini MO lar ikki marta o'rab oladi. 2.7-jadval ma'lumotlaridan foydalanib:

$$q_1 = 2 \left[\underset{\Psi_1 \text{ hissasi}}{(C_1)^2} + \underset{\Psi_2 \text{ hissasi}}{(C_2)^2} \right] = 2 \left[\left(\frac{1}{\sqrt{6}} \right)^2 + \left(\frac{1}{\sqrt{12}} \right)^2 \right] = 1$$

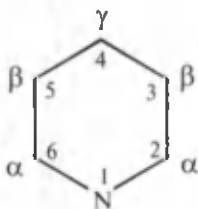
$$q_1 = 2 \left[\underset{\Psi_1 \text{ hissasi}}{(C_1)^2} + \underset{\Psi_2 \text{ hissasi}}{(C_2)^2} + \underset{\Psi_3 \text{ hissasi}}{(C_3)^2} \right] = 2 \left[\left(\frac{1}{\sqrt{6}} \right)^2 + \left(\frac{1}{\sqrt{12}} \right)^2 + \left(\frac{1}{\sqrt{4}} \right)^2 \right] = 1$$

Shunga o'xshash hisoblashlar asosida $q_2 = q_4 = q_5 = 1$ ekanini aniqlash mumkin. Benzoldagi π -elektronlar zichligining taqsimlanishi butadiyendagiga o'xshash ekan.

Piridin. Molekulada elektrmanfiyligi turlicha atomlar bo'lsa, π -elektronlar zichligining taqsimlanishi simmetrik bo'lmaydi. Bunga piridinni misoldir. 2.9-jadval yordamida benzoldagidek hisoblashlarni amalga oshiramiz.

Har qaysi atom uchun elektron zichlik aniqlanganda benzol va piridin MO larining fazoviy shakli bir xilligi e'tiborga olinadi, Piridin uchun ham 2.28-rasm dagi malumotlar o'rinlidir.

Azot atomi uchun:



Piridin molekulasidagi MOlar va ularning energiyalari

Energiya E_{1-6}	MO (ψ_{1-6})
$E_1 = \alpha + 2,2784\beta$	$\psi_1 = 0,6463\varphi_1 + 0,4131\varphi_2 + 0,2949\varphi_3 + 0,2589\varphi_4 +$ $ C_1 C_2 C_3 C_4$ $+ 0,2949\varphi_5 + 0,4131\varphi_6$ $ C_5 C_6$
$E_2 = \alpha + 1,3174\beta$	$\psi_2 = 0,5169\varphi_1 + 0,0820\varphi_2 - 0,4088\varphi_3 - 0,6206\varphi_4 -$ $+ 0,4088\varphi_5 + 0,0820\varphi_6$
$E_3 = \alpha + \beta$	$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{4}}(\varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_5 - \varphi_6)$
$E_4 = \alpha - 0,7046\beta$	$\psi_4 = 0,4964\varphi_1 + 0,4231\varphi_2 - 0,1983\varphi_3 - 0,5629\varphi_4 -$ $+ 0,1983\varphi_5 + 0,4231\varphi_6$
$E_5 = \alpha - \beta$	$\psi_5 = \frac{1}{\sqrt{4}}(\varphi_2 - \varphi_3 + \varphi_5 - \varphi_6)$
$E_6 = \alpha - 1,8912\beta$	$\psi_6 = 0,2621\varphi_1 - 0,3789\varphi_2 + 0,4545\varphi_3 - 0,4806\varphi_4 -$ $+ 0,4545\varphi_5 - 0,3789\varphi_6$

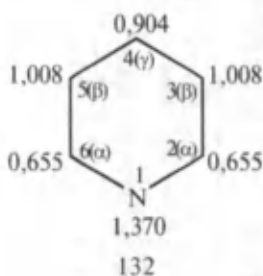
$$q_1 = 2(\underbrace{C_1^2}_{\psi_1 \text{ hissasi}} + \underbrace{C_1^2}_{\psi_2 \text{ hissasi}}) = 2(0,6463^2 + 0,5169^2) = 1,370$$

C_2 va C_6 , C_3 hamda C_5 atomlarning ekvivalentligi hisoblashlarni osonlashtiradi:

$$q_2 = 2\left[\underbrace{C_2^2}_{\psi_1 \text{ hissasi}} + \underbrace{C_2^2}_{\psi_2 \text{ hissasi}} + \underbrace{C_2^2}_{\psi_3 \text{ hissasi}}\right] = 2\left[0,4131^2 + 0,0820^2 + \left(\frac{1}{\sqrt{4}}\right)^2\right] = 0,855$$

$$q_3 = 2\left[\underbrace{C_3^2}_{\psi_1 \text{ hissasi}} + \underbrace{C_3^2}_{\psi_2 \text{ hissasi}} + \underbrace{C_3^2}_{\psi_3 \text{ hissasi}}\right] = 2\left[0,2949^2 + 0,4088^2 + \left(\frac{1}{\sqrt{4}}\right)^2\right] = 1,008$$

$$q_4 = 2(\underbrace{C_4^2}_{\psi_1 \text{ hissasi}} + \underbrace{C_4^2}_{\psi_2 \text{ hissasi}}) = 2[0,2589^2 + (-0,6206)^2] = 0,904$$



π -elektronlar zichligining qiymati uglerod atomlari yoniga yoziladi. Azot uglerodga nisbatan elektrmanfiy elementligi bois, unda elektron zichlik halqadagi boshqa holatlarga nisbatan katta. β -holatlarda ham elektron bulut zichligi nisbatan ko'p. Bu piridinda elektrofil o'rin olishning β -holatda ketishiga to'la mos keladi. π -elektronlar zichligi quyidagi umumiy formula bilan aniqlanadi:

$$q_r = \sum_{i=1}^m n_i c_i^2 r,$$

bunda: q_r — r atomdagi to'la π -elektron zichligi, i — MO nomerini ko'rsatuvchi belgi; n — ayni MO dagi elektronlar soni ($n = 1, 2$), m — elektronlar bilan to'langan MO lar soni.

Tutash sistemalarda atomlar bir xil bo'lsa, bog'lovchi MO lar hamma yadrolarni bir xil o'rab olgani uchun π -elektronlar zaryadi molekulada bir tekis taqsimlanadi. Sistemadagi atomlar bir xil bo'lmaganda yaxlit elektron bulut — MO ning o'sha atom joylashgan qismida zichlik ko'proq yoki kamroq bo'ladi. Barcha yadrolarni o'rab olgan elektronlar elektrondonor atom yonida kamroq, elektronakseptor atom atrofida ko'proq harakatlanadi. Etilen, butadiyen va benzolda π -elektron zichliklari simmetrik taqsimlangani uchun bu molekulalar dipol momentiga ega emas. Ushbu birikmalarda har bir uglerod atomiga to'g'ri keluvchi π -elektronlar soni, shu atomlarning delokallangan yaxlit elektron bulut (MO) ga qo'shadigan elektron miqdoriga teng. U holda etilen, butadiyen va benzoldagi uglerod atomlarining ta'siri zaryadlari nolga teng. Chunki har bir uglerod atomining yadro zaryadi va atrofidagi jami elektronlar zaryadlari bir-biriga teng. Ko'rib chiqilgan uchta birikmani alternant uglevodorodlar deyiladi. Bundan tashqari, har bitta uglerod atomiga bittadan π -elektron muvofiq keladigan, sistemadagi uglerod atomlarining ta'sir zaryadlari va molekulaning dipol momenti nolga teng bo'lgan: boshqa alternant uglevodorodlar ham mavjud. Noalternat uglevodorodlarda π -elektronlar zichligi barcha uglerod atomlarida baravar taqsimlanmaydi va ular dipol momentiga ega. Sistemadagi uglerod atomlari bittadan keyin belgilab chiqilganda ikkita belgilangan yoki belgilanmagan uglerod atomi yonma-yon tushmasa uglevodorodni alternant, yonma-yon tushsa noalternant deyiladi.

Ta'sir zaryadlarni hisoblashda har bir uglerod atomi π - bog' — MO ga qo'shgan elektronlari sonidan, shu atomdagi. π - elektron zichligi q , ya'ni atomning π MO lardagi hissasi ayirib tashlanadi:

$$\delta = 1 - q.$$

Etilen, butadiyen va benzol, umuman alternant uglevodorodlarda har bir atom uchun

$$q = 1 \text{ va } \delta = 0 \text{ ga teng.}$$

q ning absolyut qiymati birdan katta bo'lganda - atomning p-sistemadan oladigan elektron zaryadi sistemaga berganidan katta, ta'siriv zaryad manfiy ishora bilan olinadi. Bu hodisa atomning elektronakseptorlik xususiyati qo'shni atomlarnikidan yuqori bo'lganda kuzatiladi. Aksincha, atom qo'shnilariga nisbatan elektrondonor bo'lsa, q ning absolyut qiymati birdan kichik va δ musbat ishoraga ega. Demak, ta'siriv zaryadning manfiy ishorasi shu atomda bitta manfiy zaryadidan ortiq, musbat ishorasi esa bitta elektron zaryadidan kam elektron zaryad yig'ilganligini ko'rsatadi. Masalan, 0,328 ifoda ayni atomda bitta π -elektron zaryadi 0,328 miqdorga kamayganini, 0,012 ifoda esa shuncha miqdorga ortishini ifodalaydi. Xulosa qilib aytganda, delokallangan bog'lar tutuvchi birikmalarda atomlarning ta'sir zaryadlarini aniqlashning mohiyati yaxlit elektron bulut — MO ning sistemadagi atomlarga qancha hissasi to'g'ri kelishini topishdan iborat. Dipol momentlar σ va π -bog'larning qutblanishidan vujudga kelgani uchun ta'sir zaryadlarni bilgan holda dipol momentlarini aniqlash mumkin. Ta'sir zaryadlar molekuladagi elektrofil va nukleofil reagent hujum qilishi mumkin bo'lgan markazlarni aniqlashga va reaksiya natijasida hosil bo'ladigan mahsulotlar haqida xulosa chiqarishga imkon beradi. Chunki elektrofil molekuladagi elektron zichlikning katta, nukleofil esa, aksincha, kam qismiga hujum qiladi.

Bog' tartibi

MOU da bog' tartibi deganda bog'lovchi va ajratuvchi elektronlar farqining yarmi tushunilishi ma'lum. An'anaviy bog' tartibi tushunchasiga muvofiq, H—H molekuladagi bog' tartibi 1 ga teng, MOU bo'yicha ham xuddi shunday. 2 ta bog'lovchi elektronlar soni 2 ta, ajratuvchi elektronlar yo'q. $\frac{2-0}{2} = 1$ Kislorod ($O = O$) molekulasida bog' tartibi 2, MOU ra binoan ham shu natija kelib chiqadi. 2.5-jadvalga asosan kislorod molekulasidagi bitta bog' oddiy (σ), ikkinchisi esa qo'sh (π) bog'dir. Bog' tartibi 2 ning qanchasi σ va qanchasi π -bog' hissasiga to'g'ri kelishini aniqlash uchun σ_{2s} va σ_{2p_x} va σ_{2s}^* lardagi, shuningdek, bog'lovchi va ajratuvchi π MO lardagi elektronlar sonidan foydalanamiz.

$$\sigma - \text{bog' tartibi: } \frac{4-2}{2} = 1,$$

$$\pi - \text{bog' tartibi: } \frac{4-2}{2} = 1.$$

Shunga o'xshash hisoblash natijasida etilendagi qo'shbog'da σ -va π -bog'lar tartiblari birga tengligini isbotlash mumkin.

Bog' tartibi shu bog'ni vujudga keltiruvchi atomlar tufaylidir va bog' tartibi deganda shu atomlarning bog' hosil qilishga sarflangan elektronlar sonining yig'indisi tushuniladi. Bog' tartibini bilish uchun shu bog'ni qilib turgan atomlarning qo'shadigan elektron hissasini aniqlash kerak. Ko'pincha bog' hosil qilishga atomlar butun emas, kasr sondagi elektronlar bilan hissa qo'shadi. Bunda bog' tartibi kasr son bilan ifodalanadi. Bog' tartibini P harfi bilan belgilash qabul qilingan.

Xulosa qilib aytganda, an'anaviy kimyoviy tasavvurlardan farq qilib, MO kasr bor tartibi kasr valentliklar bo'lishini inkor qilmaydi. Tutash bog'lanishli organik birikmalardagi C—C bog'lar tartibini topish uchun molekuladagi barcha C—C bog'lar aloxida-alohida olinib har bir shunday bog' hosil bo'lishida ikkita uglerod atomining har qaysisi «o'rta» qanchadan π -elektron zaryadini qo'shishi aniqlanadi. Bu elektron hissalar qo'shilsa, π -bog' tartibi kelib chiqadi. Bog' tartibi P harfi bilan belgilanadi. Har kaysi atomning qo'shadigan hissasi shu atomning to'liq funksiyasi oldidagi koeffitsiyent, $C_1, \dots, C_n$ ga tengligi ma'lum. Butadiyen molekulasidagi C_1-C_2 bog' tartibini $P_{12} = C_1 + C_2$ deb yozish mumkin. Ψ_1 va Ψ_2 bog'lovchi MO dagi elektronlar bulutining bir qismi C_1 va C_2 atomlarga tegishli. U holda, C_1 va C_2 atomlarning bog' hosil bo'lishiga qo'shgan elektron hissasi ko'rsatilganda, bu hissa qaysi Ψ_1 yoki Ψ_2 bog'lovchi MO dagi elektronlar tufayli hosil bo'lishini hamda elektronlar sonini formulada ifodalash kerak. Demak, yuqoridagi formulaning

$$P_{12} = \underbrace{2(C_1 + C_2)}_{\Psi_1} + \underbrace{2(C_1 + C_2)}_{\Psi_2} \quad (B)$$

kabi yozilishi to'g'riroq.

C_1, C_2 koeffitsiyentlar, $2-y_1$ va y_2 MO dagi elektronlar soni.

Birinci haddagi C_1, C_2 koeffitsiyentlar C_1 va C_2 uglerod atomlarining Ψ_1 MO, ikkinchi had esa shu atomlarning Ψ_2 MO dagi elektronlardan «oladigan» hissalarini ifodalaydi. Boshqacha aytganda, birinchi had C_1-C_2 bog' hosil bo'lishida Ψ_1 , ikkinchi had esa Ψ_2 MO ning qo'shadigan hissasi. Bu formulani MOU da

$$P_{12} = \underbrace{2(C_1 \cdot C_2)}_{\Psi_1} + \underbrace{2(C_1 \cdot C_2)}_{\Psi_2} \text{ kabi yozish qabul qilingan. Lekin har}$$

ikkala formula bo'yicha hisoblashlar ham bir xil natijaga olib keladi.

Ko'rib chiqilganlar asosida bog' tartibini aniqlash formulasi quyidagicha ifodalanishi mumkin:

$$P_{im} = \sum N C_i C_m .$$

Bunda, P_{im} — i va m atomlar o'rtasidagi bog' tartibi; N — muayyan MO dagi elektronlar soni, C_i — i atom, C_m — m atom to'liq funksiyasi koeffitsiyenti.

Konkret hisoblashlar bajaramiz. Butadiyen

$$C_1 = C_2 - C_3 = C_4. \quad (A)$$

C_{1-4} atomlar uchun koeffitsiyentlar qiymatlari 2.6-jadvaldan

$$\text{olinadi. } P_{12} = \underbrace{2 \cdot C_1 \cdot C_2}_{\psi_1} + \underbrace{2 \cdot C_1 \cdot C_2}_{\psi_2} = 2 \cdot 0,3717 \cdot 0,6015 + 2 \cdot 0,6015 + 2 \cdot 0,6015 \cdot 0,3717 = 0,447 + 0,447 = 0,894.$$

Bu hisoblashni (B) formuladan foydalanib amalga oshirish ham mumkin:

$$P_{12} = \underbrace{2(C_1 + C_2)}_{\psi_1} + \underbrace{2(C_1 + C_2)}_{\psi_2} = 2(0,3717 + 0,6015) + 2(0,6015 + 0,3717) = 0,447 + 0,447 = 0,894.$$

Har ikalla holda ham bir xil natija olinadi. C_1-C_2 bog'da π -bog' tartibi A formulada ifodalanidek 1 ga emas, uning 0,894 qismiga teng. π -bog' tartibini uglerod atomlarining qo'shbog'langanligi ham deyiladi. C_1-C_2 bog'ning umumiy tartibi ham A formuladagiday 2 ga emas, $1+0,8942=1,8942$ ga teng. C_2-C_3 bog'ning tartibini hisoblaymiz:

$$P_{23} = \underbrace{2 \cdot C_2 \cdot C_3}_{\psi_1} + \underbrace{2 \cdot C_2 \cdot C_3}_{\psi_2} = 2 \cdot 0,6015 \cdot 0,6015 + 2 \cdot 0,3717 \cdot (-0,3717) = 0,723 - 0,276 = 0,447.$$

Butadiyenning A formulasidagi C_2-C_3 bog' oddiy bog' emas, unda bitta π -bog'ning 0,447 hissasi miqdorida qo'shbog' tabiati ham mavjud. C_3-C_4 bog'ning umumiy tartibi

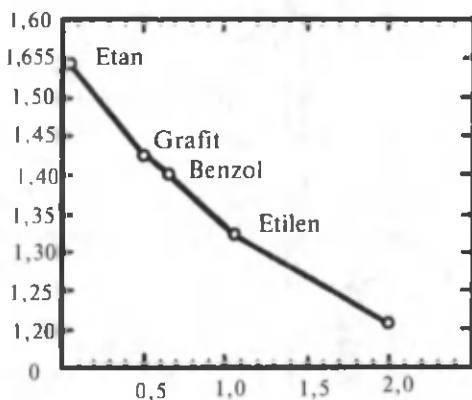
$$1 + 0,447 = 1,447.$$

C_2-C_3 bog'ning umumiy tartibi C_1-C_2 bog'nikidan (1.8942) kichik, C_2 , C_3 atomlarning qo'shbog'langanligi ham C_1 , C_2 nikidan ikki marta kam. $P_{3,4}$ hisoblansa π -bog' tartibi uchun 0,8942 natija kelib chiqadi. U holda C_3-C_4 bog'ning π -tartibi A formulaga

asosan kutilgan 1 dan kam. Bundan butadiyendagi C_1-C_2 va C_3-C_4 bog'lar bir oz oddiy, C_2-C_3 bog' esa ancha kuchli darajada π -bog' tabiatiga ega degan xulosa kelib chiqadi. Demak, butadiyenning A tuzilishsi uning tuzilishini to'g'ri aks ettirmaydi. Chunki A tuzilishdan ma'lumki, C_1-C_2 va C_3-C_4 lar etilendagi kabi ajratilgan qo'sh, C_2-C_3 esa etandagidek oddiy bordir. Bog' tartibi qiymatlari C_1-C_2 , C_3-C_4 qo'shbog'larning etilendagi xuddi shunday bog'dan bir oz uzun, C_2-C_3 bog'ning etandagi $C-C$ oddiy bog'dan ancha qisqaligini ko'rsatadi. Tajriba natijalari bu fikrni to'la tasdiqlaydi.

Shular asosida butadiyen molekulasi $CH_2=CH=CH=CH_2$ yoki $CH=CH=CH=CH_2$ kabi ifodalanadi (III bob). Butadiyen molekulasidagi π -bog'larning to'la tartibi $0,894 + 0,894 + 0,447 = 2,235$, A tuzilishdagi jami π -bog'lar tartibi (2) dan $0,235$ miqdorga ko'p.

Atom atrofidagi bog'larning umumiy tartibi yig'indisi shu atomlarning bog'lari sonini (valentligini) ko'rsatadi. Butadiyendagi C_1 atom valentligi $2+1+0,884 = 3,884$ to'rt dan kichik (2 raqami ikkita $C-H$, 1 esa $C-C$ oddiy bog'lar tartibini bildiradi). C atom uchun ham shu qiymat olinadi. C_2 va C_3 atomlar valentligi $1(C-H) + 4,447 + 1,894 = 4,341$ to'rt dan $0,341$ soniga katta. Valentlikning to'rt dan kattaligi sababini tushintirish qiyin emas. MOU ga binoan bog'ning tartibi bilan uning energiyasi o'rtasida bog'lanish mavjud. Bog' qancha mustahkam bo'lsa, uning energiyasi va muvofiq ravishda tartibi ham katta bo'ladi. Tutash bog'li birikmalardagi delokallanish bog'ni barqaror qiladi. O'z navbatida bog' tartibi ham oshdi. Bog' qancha mustahkam bo'lsa, uning uzunligi shuncha qisqa bo'ladi. Demak, bog' tartibi va uning uzunligi o'rtasida ham bog'liqlik bo'lishi zarur. Juda ko'p birikmalar uchun bog' tartibi bilan uning uzunligini hisoblash mumkinligi bunga dalildir (2.29-rasm). Bu bog'ni ifodalovchi tenglama



2.29-rasm. Bog' tartibining uzunligi bilan bog'liqligi (Koulson bo'yicha)

$$R_{C-C} = 1,655 - 0,1398(1 + P_{C-C})$$

ko'rinishga ega.

R_{C-C} — bog' uzunligi,
 P_{C-C} — π -bog'ning to'la tartibi.

Bog' uzunligi uni hosil qiluvchi uglerod atomlarining gibridlanish holatlari bilan bog'liq. 2.29-chizmada va formulada nazarda tutilmagan. Shunday bo'lsa ham, ulardan foydalanib tartibi 1–3 oraliqda yotuvchi bog' uzunligini hisoblashda qoniqarli natijalar olinadi. Buning uchun avvalo MOU asosida molekuladagi bog' tartibi hisoblanadi va undan foydalanib formula yoki chizma yordamida bog' uzunligi aniqlanadi. Masalan, antrasen, ovalen va qator boshqa birikmalardagi shu usulda topilgan bog'lar uzunliklari rentgenografiya va elektronografiya aniqlani bilan juda yaqin.

Benzol molekulasidagi bog'lar tartibini hisoblaymiz. 2.7-jadval ma'lumotlariga ko'ra:

$$P_{12} = \underbrace{2C_1 \cdot C_2}_{\psi_1} + \underbrace{2C_1 \cdot C_2}_{\psi_2} = 2\left(\frac{1}{\sqrt{6}} \cdot \frac{1}{\sqrt{6}}\right) + 2\left(\frac{2}{\sqrt{12}} \cdot \frac{2}{\sqrt{12}}\right) = 0,667.$$

(ψ_3 hissasi nolga teng, 2.28-rasmga qarang).

$$P_{12} = \underbrace{2C_2 \cdot C_3}_{\psi_1} + \underbrace{2C_2 \cdot C_3}_{\psi_2} + \underbrace{2C_2 \cdot C_3}_{\psi_3} = 2\left(\frac{1}{\sqrt{6}} \cdot \frac{1}{\sqrt{6}}\right) + 2\left[\frac{1}{\sqrt{12}} \cdot \left(-\frac{1}{\sqrt{12}}\right)\right] + 2\left(\frac{1}{\sqrt{4}} \cdot \frac{1}{\sqrt{4}}\right) = 0,667.$$

Shunga o'xshash hisoblashlar bajarib $P_{34} = P_{45} = P_{56} = P_{61} = 0,667$ ekanligiga ishonch hosil qilish mumkin. Benzoldagi istalgan $C-C$ bog'ning p -tartibi 0,667, to'la tartibi 1,667 ga teng. π -bog'larning to'la tartibi esa $0,667 \cdot 6 = 4,002$ ni tashkil etadi. Uglerod atomlarining valentliklarini topamiz:

$$C_1 = C_2 = C_3 = C_4 = C_5 = C_6 = 1,667 + 1,667 + 1(C-H) = 4,337.$$

2.10-jadval ma'lumotlaridan piridindagi π -bog'lar tartibi hisoblansa (o'zingiz hisoblab ko'ring),

$$P_{12} = 0,619; P_{23} = 0,667; P_{34} = 0,660.$$

Formula (diagramma)larda bog' tartibi qiymati uni hosil qiluvchi atomlar o'rtasiga yoziladi.

Erkin valentlik indeksi

Erkin valentlik indeksi muayyan atomning o'z valentliklaridan to'la foydalanganligi yoki yo'qligini ko'rsatadi. Ba'zan erkin valentlik indeksi atomning to'yinmaganlik darajasini yoki uning qo'shimcha bog'lar hosil qilishga moyilligini ifodalaydi ham deyiladi. Bog' tartibi ko'rib chiqilganda butadiyendagi C_1 , C_2 atomlar valentligi 3,894, C_2 , C_3 larning valentligi esa, 4,341 ga tengligi ko'rib o'tilgan edi. Bitta birikmadagi uglerod atomlarining har xil valentlik namoyon qilishi bu atomlarning ba'zilarida yana qo'shimcha bog' hosil qilish uchun potensial imkoniyat borligini ko'rsatadi. Masalan, 4,341—butadiyendagi uglerod atomlarining maksimal valentligi deb qabul qilinsa, C_1 va C_4 atomlarida qo'shimcha bog'lar hosil qilish uchun $4,341 - 3,894 = 0,447$ potensial imkoniyat mavjud, ya'ni bu atomlar shuncha miqdorga to'yinmagan. 0,447—butadiyendagi C_1 , C_2 atomlarning erkin valentlik indeksidir. Erkin valentlik indeksi Tilening qoldiq valentliklar nazariyasini (III bob) yaxshi izohlaydi. Molekuladagi atomlarning erkin valentlik indeksleri (F) ni aniqlash uchun shu molekuladagi uglerod atomining maksimal valentligidan boshqa atomlarning valentliklari ayriladi:

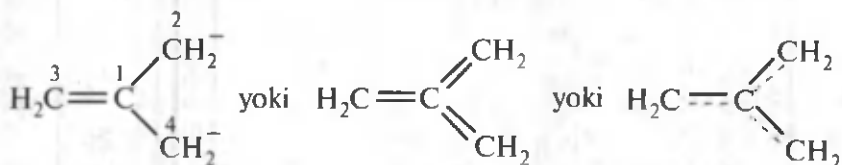
$$B_{\text{maks atom}} - B_{\text{atom}} = F_{\text{atom}}$$

Erkin valentlik indeksi qiymatiga asoslanilsa, butadiyenda birikish reaksiyalari faqat 1,4-uglerod atomlarida ketishi zarur. Lekin amalda 1,4-birikishdan tashqari 1,2-birikish ham kuzatiladi. Bunga sabab erkin valentlik indeksini hisoblashning bizga malum usuli mukammal emasligidir.

Molekuladagi atomlarning erkin valentlik indekslarini maksimal valentli atomga nisbatan hisoblash to'g'ri emas. Haqiqatan ham, butadiyendagi C_2 , C_3 atomlar maksimal valentli va ularning bog' hosil qilishga moyilligi nolga teng bo'lishi zarur. Lekin takidlanganidek, C_2 atom reaksiyalarda to'yinmaganlik xususiyatini namoyon qiladi. Molekulasidagi barcha atomlar bir xil — 4,334 valentli bo'lgan benzoldagi uglerod atomlarining erkin valentlik indekslarini nimaga nisbatan hisoblash zarur degan savol tug'iladi: 4,334 qiymatni maksimal valentlik deb qabul qilib bo'lmaydi. Chunki benzol uglerodlari biriktirib olish reaksiyalariga kirisha oladi. Bundan tashqari, turli birikmalardagi uglerod atomlarining maksimal valentligi turlicha — butadiyenda 4,341, benzolda 4,334 ga teng. Turlicha maksimal valentlik asosida hisoblanadigan boshqa

atomlarning erkin valentlik indekslarini taqqoslash ham ishonchli natijalar bermaydi. Uglerod atomi uchun yagona maksimal valentlik qabul qilib ushbu qarama-qarshilik va qiyinchilikni bartaraf qilish mumkin.

Etalon sifatida tarkibida uchtdan σ va π -bog'lar tutuvchi — trimetilenmetan sistema (radikal, anion)



dagi I uglerod atomining valentligi qabul qilingan. Bu sistemada C_1 atom uchun π -bog' tartibi $\sqrt{3}=1,732$ ga teng. U holda uning valentligi $1,732 + 3(C - C) = 4,732$ ni tashkil etadi. U holda erkin valentlik indeksini ko'rsatuvchi tenglama

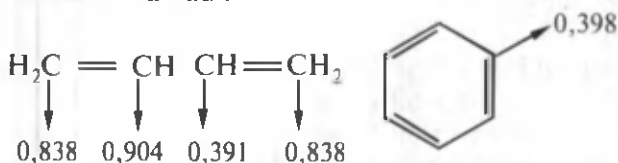
$$F = N_{make} - N_i \quad \text{yoki} \quad F = 4.732 - N_i$$

ko'rinishda yoziladi. N_i Molekuladagi i – atomning valentligi. Butadiyen uchun F ni hisoblaymiz.

$$F_C = 4,732 - N_C = 4,732 - 3,894 = 0,838$$

$$F_{C_A} = 0,838$$

C_2 , C_3 atomlarning erkin valentlik indeksi C_1 , C_4 atomlarnikidan kichikligi ko'rinib turibdi. Shu boisdan C_1 va C_4 atomlar ko'proq to'yinmagan va reaksiyalarda nisbatan faollik ko'rsatadi (1, 4-birikish). Benzol molekulasidagi barcha uglerod atomlari uchun erkin valentlik indeksi qiymatlari bir xil va, $F=4,732-4,334=0,398$ ga teng. Undagi uglerod atomlarining to'yinmaganlik darajasi butadiyendagi C_2 , C_3 atomlarniki bilan deyarli bir xil. Erkin valentlik indeksi formulada atomlardan to'g'ri strelkalar chiqarib, uning to'g'risida ko'rsatiladi:



Nazariy hisoblab topilgan molekula tavsiflari – π -elektron zichligi yoki ta'sir zaryadi, bog' tartibi, erkin valentlik indeksilari molekulyar diagrammalar ko'rinishida ifodalanadi. Molekulyar

diagrammada atomlar o'rtasidagi bog' chiziqlari yo'nalishi bo'ylab yozilgan raqamlar p-bog' tartibini, atomlar yonidagi raqamlar π -elektronlar zichligini, strelkalar oxiridagi sonlar esa, erkin valentlik indeksini bildiradi. Ba'zi bir organik birikmalarning molekulyar diagrammalari 5-ilovada keltirilgan. Molekulyar diagrammalar yordamida qator muhim ma'lumotlar olinadi.

1. Bog' tartibini bilgan holda uning uzunligini hisoblash.
2. π -elektronlar zichligining molekulada taqsimlanishi to'g'risida xulosalar chiqarish.
3. Elektrofilning molekuladagi π -elektronlar zichligining katta, nukleofilning esa elektron zichlikning kampoq joyiga hujum qilishini bilgan holda π -elektronlar zichliklari qiymatlarini taqqoslab, molekulaning reaksiya ketishi mumkin bo'lgan qismlarini aniqlash.
4. Molekuladagi atomlarning ta'sir zaryadlarini bilgan holda, uning dipol momentini hisoblash.
5. Radikal reaksiyalarning kechishi erkin valentlik indekslarining molekuladagi radikal reaksiya ketadigan qiymatlariga bog'liqligini bilgan holda faol markazlarni aniqlash.

Valent bog'lar nazariyasi (VBN) va molekulyar tavsiflar

MOU dan foydalanib chiqarilgan molekula tavsiflarini VBN asosida topish ham mumkin. VBN bu kattaliklar — π -elektron zichligi, bog' tartibi, erkin valentlik indeksini hisoblashda rezonans nazaryasiga (III bob) asoslanadi. Ma'lumki, MOU tutash bog'li birikmalarda delokallanish mavjud deb qaraydi. VBN ga ko'ra bunday birikmalar tuzilishi bitta emas, bir necha tuzilish bilan ifodalanadi. Molekulyar tavsiflarni VBN bo'yicha hisoblashni ko'rib chiqamiz.

π -elektron zichligi. Agar bitta molekula bir necha rezonans tuzilishga ega bo'lsa, uning real tuzilishi alohida rezonans tuzilishlar to'lqin funksiyalarining chiziqsimon kombinatsiyasiga teng. Biror molekulaga n ta rezonans tuzilish muvofiq kelsa, real tuzilish

$$\psi_{\rho_{mol}} = C_1 * \psi_1 + C_2 * \psi_2 + \dots + C_n \psi_n. \quad (2.89)$$

$\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ molekulyar to'lqin funksiyalar (2.89) to'lqin tenglamadan VBN yordamida ma'lum usulda, har bir rezonans tuzilishning real tuzilishga qo'shadigan hissasini ko'rsatuvchi koeffitsiyentlar — $C_1, C_2, \dots, C_n$ ning qiymatlari aniqlanadi. MOU da C^2 ayni atomdagi π -elektron zichlikni ko'rsatadi. VBN da esa C^2 ayni rezonans tuzilishning hissasini ifodalaydi. Faqat bunda $C_1^2 +$

$C_2^2 + \dots + C_n^2 = 1$ shart bajarilishi kerak. Benzolning Kekule strukturalari uchun $C_1 + C_2 = 0,71$ ekanligi topilgan. U holda $C_1^2 + C_1^2 = 0,5 + 0,5 = 1$; 2 ta rezonans tuzilishga ega molekula rezonans tuzilishlarning har birining nisbiy hissasi

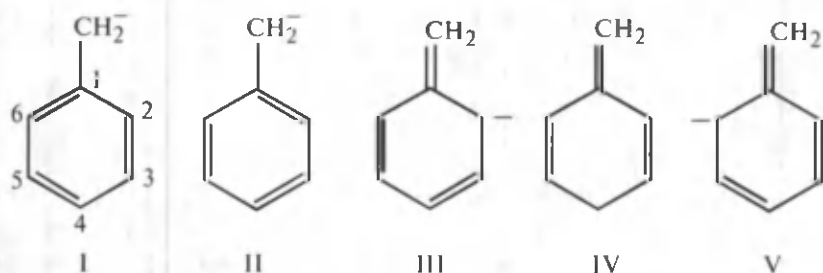
$$C_1^2 = \frac{C_1^2}{C_1^2 + C_2^2} \quad \text{va} \quad C_2^2 = \frac{C_2^2}{C_1^2 + C_2^2}$$

kabi ifodalanishi mumkin.

$$C_1^2 = \frac{0,5}{0,5+0,5} = 0, \quad \text{va} \quad C_2^2 = \frac{0,5}{0,5+0,5} = 0,$$

Benzoldagi oltita uglerod atomi ham ekvivalentligi hisobga olinsa, har bir tuzilishning qo'shadigan nisbiy hissasi bitta uglerod atomida yig'ilgan π -zaryad miqdorini ko'rsatadi. Bitta uglerod atomidagi (C_1) π - elektron zichligi $C_1^2 + C_1^2 = 0,5 + 0,5 = 1$ yoki $C_1^2 + C_1^2 = 0,71^2 + 0,71^2 = 0,5 + 0,5 = 1$ ga teng. U holda hamma uglerod atomlaridagi zaryad zichligi $C_1 = C_2 = C_3 = C_4 = C_5 = C_6 = 1$ ga teng. Kekule tuzilishlari ekvivalentdir. Benzol uchun Kekulening ikkita tuzilishidan tashqari, Dyuarning uchta tuzilishini ham nazarda tutish lozim. Hisoblashlar ko'rsatishicha, beshta tuzilish hisobga olinadigan bo'lsa, D'yuar tuzilishlarining har birining hissasi 7% ($C^2 = 0,07$) ga teng va Kekule tuzilishlarining hissasi 50% ($C^2 = 0,5$) dan 39% ($C^2 = 0,39$) gacha pasayadi. Lekin real molekulada har bir atomdagi π -elektronlar zichligi $0,39 + 0,39 + 0,07 + 0,07 + 0,07 = 1$ ga teng bo'lib qolaveradi.

Quyida benzil anion-radikalidagi toq elektronlar zichligining taqsimlanishi keltirilgan. Bu anion-radikal uchun 5 ta rezonans tuzilish yozish mumkin:



Tuzilishlardan manfiy zaryad asosan to'rtta — halqadagi ikkita orto, bitta para- va metilen uglerodida taqsimlanishi ko'rinib turibdi. Real tuzilishning to'liq funksiyasi:

$$\Psi_{\text{real, mol}} = C_1\Psi_1 + C_2\Psi_2 + C_3\Psi_3 + C_4\Psi_4 + C_5\Psi_5.$$

Koeffitsiyentlar topilgach, $C_1^2 = C_2^2 = 2C_3^2 = 2C_4^2 = 2C_5^2$ ekanligi ma'lum bo'ladi. Koeffitsiyentlarning bu nisbatini to'liqin funksiya yordamisiz ham aniqlash mumkin. Haqiqatan ham, I va II Kekule tuzilishlari bo'lib, ular uchun $C_1^2 = C_2^2 = 0,5$ o'rinnidir. I va II ekvivalent tuzilishlardir. Manfiy zaryad metilen uglerodlarida ikkita (I va II), qolgan stukturalarning har birida bitta holatda yig'ilgan. Demak, $C_1^2 = C_2^2 = 2C_3^2 = 2C_4^2 = 2C_5^2$ deb yozish mumkin. I va II tuzilishlarning hissassi III, IV, V ga nisbatan ikki baravar ko'p. I tuzilishning qo'shadigan hissasini hisoblash:

$$C_1^2 = \frac{C_1^2}{C_1^2 + C_2^2 + C_3^2 + C_4^2 + C_5^2} = \frac{0,5}{0,5 + 0,5 + 0,25 + 0,25 + 0,25} = \frac{0,5}{1,75} = 0,286;$$

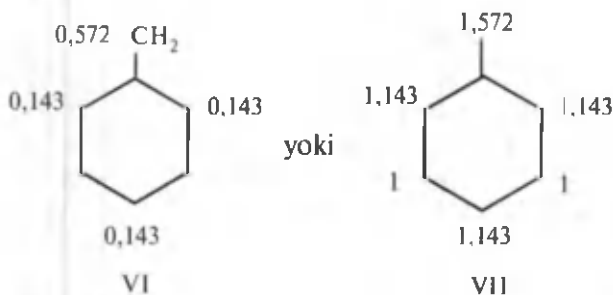
$$C_2^2 = \frac{C_2^2}{C_1^2 + C_2^2 + C_3^2 + C_4^2 + C_5^2} = \frac{0,5}{0,5 + 0,5 + 0,25 + 0,25 + 0,25} = 0,286;$$

$$C_3 = \frac{C_3^2}{C_1^2 + C_2^2 + C_3^2 + C_4^2 + C_5^2} = \frac{0,25}{0,5 + 0,5 + 0,75} = 0,143;$$

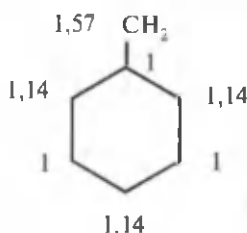
$$C_4 = \frac{C_4^2}{C_1^2 + C_2^2 + C_3^2 + C_4^2 + C_5^2} = \frac{0,25}{0,5 + 0,5 + 0,75} = 0,143;$$

$$C_5 = \frac{C_5^2}{C_1^2 + C_2^2 + C_3^2 + C_4^2 + C_5^2} = \frac{0,25}{0,5 + 0,5 + 0,75} = 0,143.$$

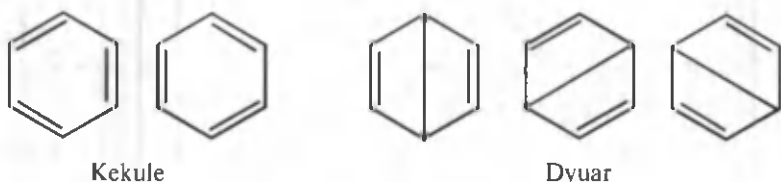
I va II tuzilish zaryadning metilen guruhida bo'lishini ta'minlaydi. Toq π -elektron zaryadining metilen guruhida yig'ilishini ta'minlovchi tuzilishlar ekvivalent va hissalari bir xilligi hamda metilen guruhsida zaryad taqsimlanishiga boshqa tuzilishlar hissa qo'shmasligi hisobga olinsa, $C_1^2 + C_2^2 = 0,286 + 0,286 = 0,572$, metilen uglerodidagi toq elektronlar zichligi shunga teng bo'ladi. Manfiy zaryadning 2-uglerod joylashishiga faqat III tuzilish hissa qo'shadi. U holda C_3 atomdagi zaryad zichligi 0,143 ni tashkil qiladi. 4-va 6-uglerod atomlari uchun ham shunday deyish o'rinni. Anion – radikalda jami holatlardagi π -elektronlar zichligi 1 ga teng bo'lishi tushunarli.



VI tuzilish yagona toq elektron, VII tuzilish toq hamda π -elektronlar zichligini ifodalaydi. Benzil anion-radikalidagi zaryadlar (toq va π -elektronlar) MOM bo'yicha hisoblanganda ham shunday natijalar kelib chiqadi:



Bog' tartibi. Agar benzol uchun Kekulening ikkita tuzilishi qabul qilinadigan bo'lsa, har bir $C-C$ bog' tartibi 1,5 (π -bog'lar tartibi esa 0,5) ga teng bo'lishi zarur, chunki Kekulening bir tuzilishidagi qo'shbog' ikkinchisida oddiy bog'dir. Lekin Dyuarning uchta tuzilishini ham hisobga olish kerak.



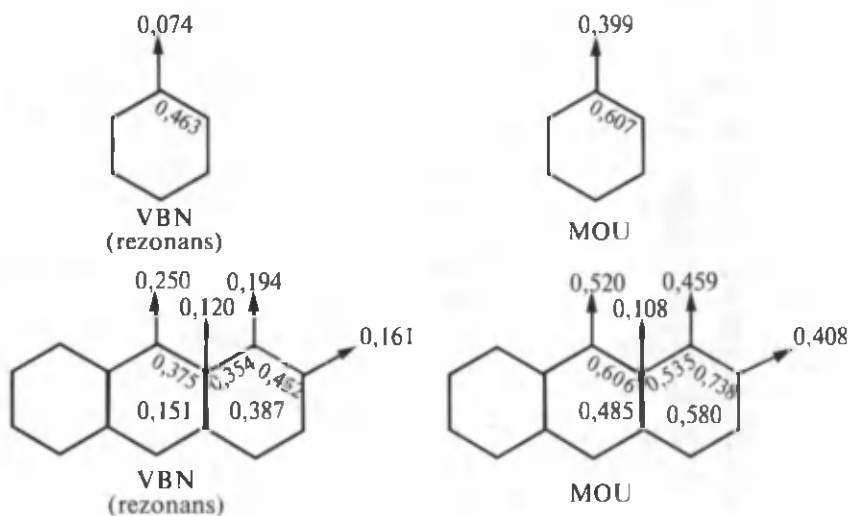
Ko'rinib turibdiki, har bir $C-C$ bog' beshta tuzilishning ikkitasida qo'shbog'dir. Ular Kekulening va Dyuarning bittadan tuzilishlaridir. Kekule tuzilishlarining xissalari 39% (0,39), Dyurniki 7% (0,07) ekanligi e'tiborga olinsa, benzoldagi har bir $C-C$ bog' tartibi, $0,39 + 0,07 = 0,46$ kelib chiqadi. Demak, har bir $C-C$ bog'ning qo'shbog' tabiati (π -bog' tartibi) 0,46 ga teng. Bog'ning to'la tartibi $1 + 0,46 = 1,46$ ni tashkil etadi. Xyukkel MOlar usuli bo'yicha topilgan qiymatlar muvofiq ravishda 0,667 va 1,667 ga baravar.

Erkin valentlik indeksi. Benzoldagi har bir uglerod atomining valentligini aniqlaymiz:

$$1,46 + 1,46 + 1(C-H) = 3,92.$$

An'anaviy tuzilish nazariyasiga binoan uglerodning valentligi to'rtga teng. U holda $4,00 - 3,92 = 0,08$; Benzol molekulasidagi uglerod atomlarining erkin valentlik indeksi 0,08 ga teng.

Rezonans (VBN) asosida molekula tavsiflarini hisoblashlarning ko'rsatishicha, uni bu usul miqdoriy emas, ko'proq sifat usuldir. Ikkinchidan, hissalar aniqlanadigan tuzilishlarni tanlash ixtiyoriy bo'lib, muayyan tuzilishning hissasi ixtiyoriy tanlab olinadigan rezonans tuzilishlarga bog'liq. Bu usulning kamchiligi bo'lsa ham, olinadigan natijalar aniqligi ba'zi hollarda MO u bilan bir xildir. Ko'pincha, bu ikkala usul yordamida topiladigan molekula tavsiflarining qiymatlari har xil bo'lsa ham ularning nisbiy farqi bir xil bo'ladi. Masalan, VBN bo'yicha hisoblangan xarakteristikalar qiymati kichik lekin bog'dan bog'ga o'tilganda har ikkala usulda aniqlangan kattaliklarning ortishi yoki kamayishi taxminan bir xilda o'zgaradi.



Uch markazli bog'lar

Uch markazli bog' tutuvchi birikmalardan allil sistema va diboranni Xyukkel yaqinlashuvi asosida ko'rib chiqamiz.

$CH_2 = CH - CH_2$ yoki umumiy holda $C_1 - C_2 - C_3$. Uch markazli bog'lar uchun molekulyar to'lqin funksiya quyidagicha:

$$\psi_{MO} = C_1\varphi_1 + C_2\varphi_2 + C_3\varphi_3$$

Xyukkel usuli bo'yicha avvalo variatsiya prinsipiga ko'ra energiya minimumga keltirilib, belgilashlar bajarilgandan keyin asriy tenglamalar ushbu ko'rinishda bo'ladi:

$$\left. \begin{aligned} xC_1 + C_2 &= 0 & \text{a)} \\ C_1 + xC_2 + C_3 &= 0 & \text{b)} \\ C_2 + xC_3 &= 0 & \text{d)} \end{aligned} \right\} \quad (2.90)$$

Tenglamalar determinant holida yozilib, determinant ochilgandan keyin

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 0 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = x \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = x(x^2 - 1) - x = x^3 - 2x = x(x^2 - 2) = 0$$

tenglama hosil bo'ladi. Tenglama yechilsa, uning ildizlari $x_1=0$, $x_2=\sqrt{2}$, $x_3=\sqrt{3}$ kelib chiqadi.

$$\text{Avval } x = \frac{\alpha - E}{\beta} \text{ belgilaganimizga ko'ra } 0 = \frac{\alpha - E}{\beta}.$$

$$\text{Bundan: } \beta \cdot 0 = \alpha - E_1 \text{ yoki } E_1 = \alpha.$$

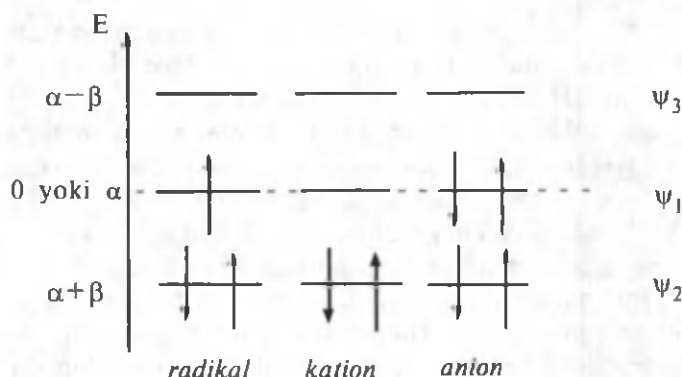
$$\text{Shunga o'xshash } E_2 = \alpha + \sqrt{2}\beta \text{ va } E_3 = \alpha - \sqrt{2}\beta.$$

Uch xil energiya qiymati kelib chiqadi. Ularning birinchisida rezonans integrali (b) ishtirok etmaydi. Unda $E_1 = \alpha$ molekuladagi bog' hosil qilishda ishtirok etmaydigan, ya'ni bog'lamaydigan elektronlar energiyasini bildiradi. Chunki kulon integrali ana shunday elektronlar energiyasini ifodalashi malum.

Ikkinchi energiya (E_2) u (α) dan $\sqrt{2}\beta$ miqdorga kichik. Chunki manfiy aksincha, E_3 energiya esa $\sqrt{2}\beta$ miqdorga katta. E_1 bog'lamaydigan, E_2 bog'lovchi, E_3 ajratuvchi MO lar energiyasini ifodalaydi (2.30-rasm). Endi koeffitsiyentni aniqlaymiz. To'liq funksiyaning me'yorlash shartiga ko'ra $C_1^2 + C_2^2 + C_3^2 = 1$ kabi yozish mumkin.

(2.90) ga $x=0$ qiymat qo'yilsa, $xC_1 + C_2 = 0$ yoki $C_2=0$. Xuddi shunga o'xshash $C_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}$ va $C_3 = -\frac{1}{\sqrt{2}}$ ekanligi aniqlanadi. U holda

bog'lamaydigan MO ning to'liq funksiyasi $\psi_1 = C_1\varphi_1 + C_3\varphi_3$



2.30-расм. Аллил системадаги π -электронлар МО ларининг энергетик погоналари

$$\text{yoki } \psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_3$$

Bog'lovchi MO uchun $x = -\sqrt{2}$ bo'lgani uchun yuqoridagidek

usul bilan $C_1 = C_3 = \frac{1}{2}$, $C_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$ ni topish mumkin. Demak,

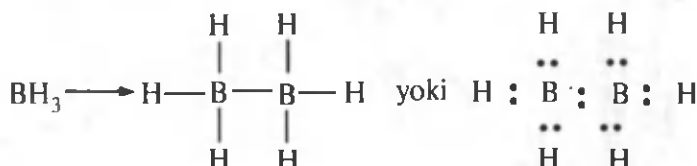
$$\psi_2 = \frac{1}{2} \varphi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_2 + \frac{1}{2} \varphi_3$$

$x = \sqrt{2}$ ni nazarda tutib,

$$\psi_3 = \frac{1}{2} \varphi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_2 + \frac{1}{2} \varphi_3$$

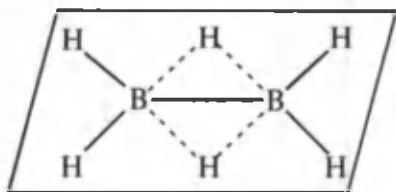
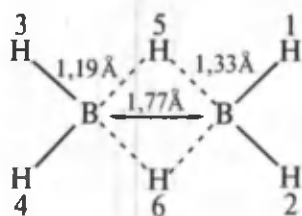
aniqlanadi. Molekulyar to'liq funksiyalar oldidagi koeffitsiyentlardan foydalanib, allil radikal, kation va anion uchun α -elektron zichligi, bog' tartibi va erkin valentlik indekslarini hisoblab topsa bo'ladi.

Allil sistema uchun bajarilgan hisoblashlarni boshqa uch markazli bog'lar tutuvchi sistemalariga ham tatbiq etish mumkin. Borning gidridi — boran beqaror molekula. U tezda dimerlanib diboran (B_2H_6) ga aylanadi. Diboran barqaror modda.



Valentlikning hamda kimyoviy bog'ning an'anaviy nazariyasiga binoan diboran molekulasida jami 14 ta valent elektron bo'lishi zarur. Biroq BH_3 hosil bo'lishida bor atomi o'zining barcha 3 ta valent elektronlarini sarflagan. Jami 6 ta elektron, uchta vodorod atomlariga tegishli. Diboran molekulasida hammasi bo'lib 12 ta elektron mavjud. Bu oddiy kovalent bog'lar hosil bo'lishi uchun kerak bo'lganidan ikkitaga kam. Molekuladagi elektronlar soni undagi bo'lishi mumkin bo'lgan normal ikki markazli bog'lar hosil qilish uchun talab qilinadigan kam bo'lgan bunday birikmalarni elektron etishmagan molekula yoki tuzilishlar deyiladi.

Diboran molekulasini spektroskopik usullar yordamida o'rganish undagi to'rtta vodorod atomi boshqa ikkitasidan farq qilishini, jumladan, to'rtta vodorod atomi bitta, boshqa ikkitasi esa unga perpendikulyar tekislikda yotishini, $B-H$ bog'larning uzunligi ham shunga mos kelishini, ikkita vodorod atomi bor atomlaridan baravar uzoqlikda joylashganligini ko'rsatdi.

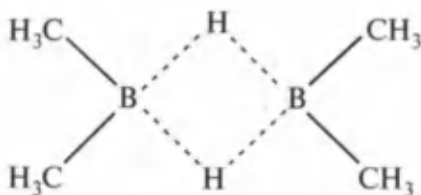


Ikkita vodorod atomi bor atomlarini bir-biri bilan bog'lashda

«ko'prik» vazifasini bajaradi. Shuning uchun ham $B \cdots H \cdots B$ bog'lar

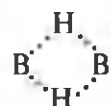
«ko'prikcha»li bog'lar deb ham ataladi. $B-H$ bog'larning uzunligi ikki xil: 1,33 Å va 1,19 Å ga teng. Ko'prikchali bog'lar uzunligi katta bo'lishiga qaramasdan, u qolgan 4 ta $B-H$ bog'dan barqaror.

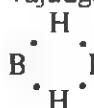
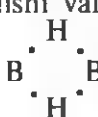
Haqiqatan ham, diborandagi vodorod atomlari metil guruhsiga almashtirilganda «ko'prikcha»li bog'lar o'zgarmaydi:



Metil guruhiga oson almashinadigan bu to'rtta vodorod atomini chetki vodorodlar, bog'larni esa chetki bog'lar deyiladi.

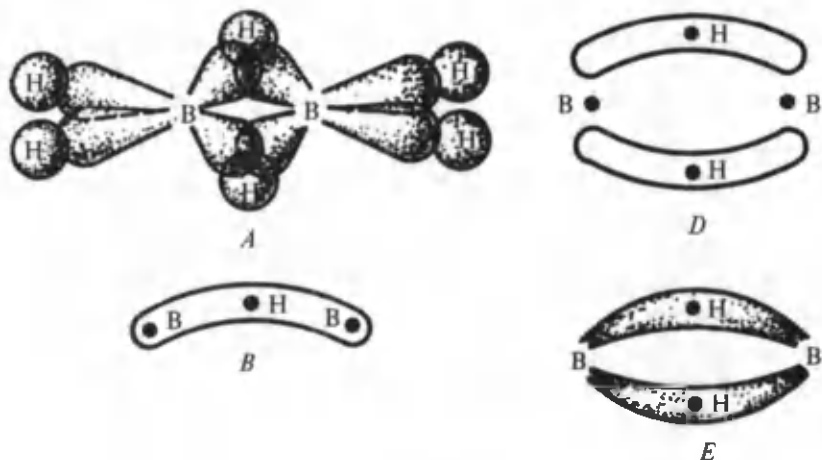
Ko'prikchali bog'larning hosil bo'lish mexanizmi va tabiatini ko'rib o'tamiz. Tekshirishlar ko'rsatishicha, chetki vodorodlar bor atomlari bilan 4 ta elektron juft yordamida oddiy kovalent bog'

orqali bog'langan. U holda ikkita $B \cdots H \cdots B$ bog' yoki  sistemada atomlar to'rtta elektron vositasida bog'langan. Bu degan so'z, 3 ta $B \cdots H \cdots B$ atom ikkita elektron orqali bog'langan, $B \cdots H$ va $H \cdots B$ bog'larning har biri bitta elektron hisobiga vujudga keladi, demakdir.

 «Ko'prikcha»li bog'larning hosil bo'lishi valentlik haqidagi an'anaviy tasavvurlarga zid. Ularga ko'ra  sistema-

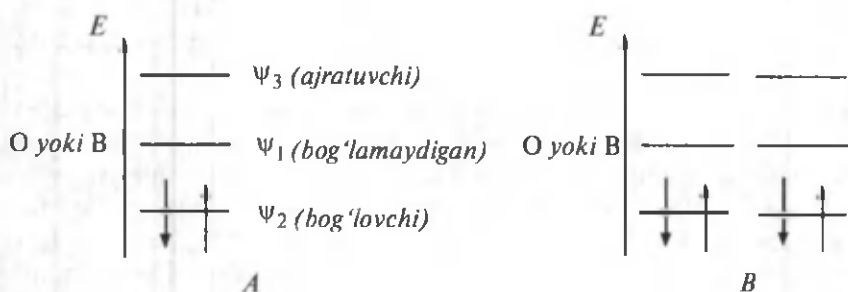
da har bir $B \cdots H$ va $B \cdots H$ bog' yarim valentlikka muvofiq keladi.

Uch markazli bog'larning hosil bo'lishini MOU ga ko'ra oson tushuntirish mumkin. Diborandagi bor atomlari tetraedrik (sp^3) gibridlanish holatida (2.31-rasm, A). Gibrid orbitallarning ikkitadan pallasi vodorodning 4 ta 1s AO lari bilan chizmada chap va o'ng tomonlar, qolgan to'rttasi esa chizma markazidagi ikkita 1s AO lar bilan qoplanadi. Ushbu qoplanishdan vujudga keladigan va uch markazli bog' $B \cdots H \cdots B$ ni o'rab oluvchi yaxlit elektron bulut bananga o'xshagani uchun «ko'prikcha»li bog' goh «banan»



2.31-rasm.

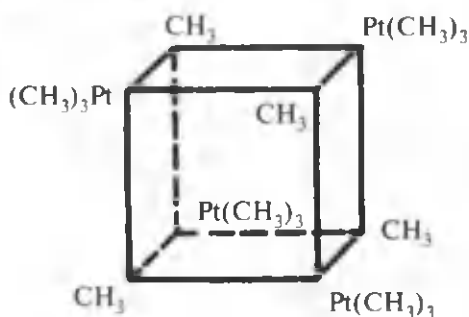
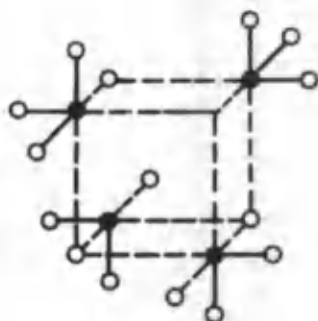
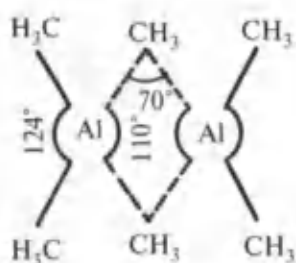
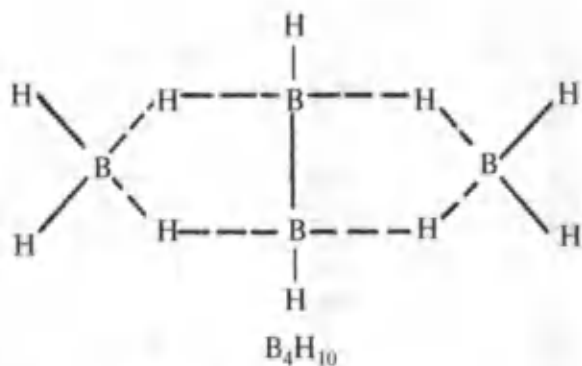
tipidagi bog' deb ham ataydilar (2.31-rasm, *B*). Uchala atomni ham o'rab olgan yaxlit elektron bulut *B* bog'lovchi MO hisoblanadi. Unda Pauli prinsipiga binoan ikkita elektron harakatlanadi. Elektronlarning bittasi vodorod, ikkinchisi esa bor atomlarining biriga tegishli. $H \cdots B \cdots H$ fragment hosil bo'lishida bor atomlarining bittadan va vodorod atomining ham bitta (jami uchta) AO lari ishtirok etgani uchun olinadigan MO lar soni ham uchta. Ular bog'lovchi, bog'lamaydigan va ajratuvchi MO lardir (2.32-rasm, *A*). To'rtta elektron ikkita MO ni to'ldirishi ko'rinib turibdi. Molekulaga qo'shimcha elektron berilganda ham «banan»ga o'xshash bog'larning mustahkamligi ortmaydi. Chunki bu elektronlar bog'lamaydiga MO lardan birida joylashadi. Bog'lovchi MO lar band bo'lganidan, diboran molekulasida elektron qabul qila olmaydi. U holda diboran molekulasida qaytaruvchi bo'lishi zarur. Diboranning yuqori gomologlari ham mavjud. Ulardan tetraboran B_4H_{10} larning tuzilishini keltiramiz.



2.32-rasm. $H \cdots B \cdots H$ (*A*) va B_4H_{10} (*B*) fragmentlarning

MO larining energetik pog'onalari

Bu birikmalarda $B-H$ va $B-B$ oddiy, $B \cdots H \cdots B$ hamda bor atomlari o'rtasidagi esa uch markazli bog'lardir. Tetraboran molekulasida to'rtta uch markazli ($B \cdots H \cdots B$) bog'lar mavjud. To'rtta vodorod «ko'prikcha» hosil qilib, qolgan oltitasi bor atomlari bilan oddiy bog'lar yordamida birikkan. To'rtta «ko'prikcha»li bog' hosil qilish uchun sakkizta elektron, oddiy $B-H$ bog'lar uchun o'n ikkita, $B-B$ oddiy bog' yuzaga kelishi uchun esa ikkita elektron sarflangan. Dekaboranda esa, o'nta vodorod atomi bor atomlari bilan oddiy bog' (20 elektron), qolgan to'rtta vodorod atomi esa oltita bor atomi bilan «ko'prikcha» hosil qilib



2.33-rasm. $Al_2(CH_3)_6$ va $Pt_4(CH_3)_{16}$ molekularining tuzilishi.

bog'langan. Umuman, borovodorodlarda elektronlar eng avvalo chetki B—H, so'ngra uch markazli B ... H ... B bog'larni hosil qiladi. Ortgan elektronlar bor atomlarini o'zaro bog'laydi. Yuqori borovodorodlarda bor atomlari burchaklar uchlarida B atomlari joylashgan uch burchakli bog'lar hosil qilishga moyil.

Elektronlari etishmaydigan tuzilishli birikmalarda «ko'prikcha» rolini faqat H atomlari emas, metil guruhsi bajarishi ham mumkin. Masalan, trimetil alyuminiy. $[Al(CH_3)_3]$ dimerlanib $Al_2(CH_3)_6$ ni

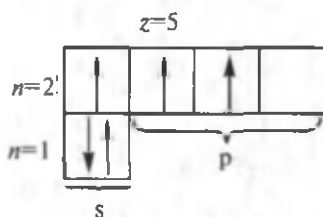
hosil qiladi. Tetrametilplatina $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_4]$ tarkibi $[\text{Pt}_4(\text{CH}_3)_{16}]$ kabi tuzilishli tetramer hosil qilingan (2.33-rasm). Borovodorodlardagi uch markazli $\text{H}\dots\text{B}\dots\text{H}$ bog'lar barqaror (2.10-jadval).

2.10-jadval

Borovodorodlardagi bog'lar energiyalari

Bog'	Bog' turi	Dissotsiatsiya energiyasi, (kJ/mol)
B—B	σ	389,53
B—B	σ	347,69
B $\cdots$ H $\cdots$ B	Uch markazli	448,52
B—B—B	Uch markazli	408,77

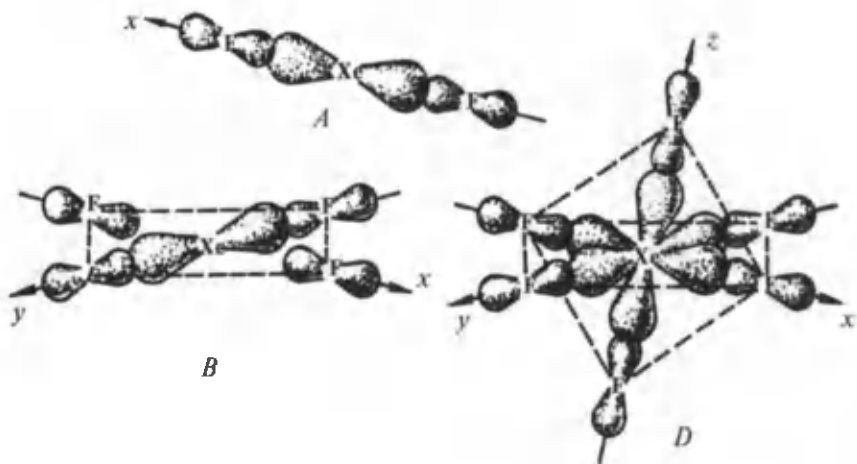
Uchta yadro ikkita elektron yordamida bog'lanishdan hosil bo'lgan uch markazli bog' ikkita yadroni ikkita elektron bog'laydigan B—H, B—B ikki markazli bog'larga nisbatan barqaror. Bunga sabab, eng avvalo, B $\cdots$ H $\cdots$ B bo'lakda ikkita elektron ikkita yadroga tortilganiga nisbatan uchta yadro uni kuchliroq tortadi. Qolaversa, diboran borovodorodlar jumladan diborondagi bor atomlari bittadan bo'sh p -orbital tutadi.



«G'alayonlangan holat»

Shu bo'sh orbitalga ikkinchi bor atomi hosil qilgan σ B—H bog'ning elektron jufti tortiladi. Birinchi bor atomi bilan ham xuddi shunday holat amalga oshiradi Yuzaga keladigan qo'shimcha donop-akseptor bog'lar uch markazli B $\cdots$ H $\cdots$ B bog'larning mustahkamligini oshiradi.

Ksenon floridlari — XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 da ham borovodorodlardagidek uch markazli bog'lar mavjud. Ushbu floridlarning hosil bo'lishida ksenon atomlari muvofiq ravishda 1, 2, 3 ta p -orbitaldari va juftlashgan elektronlari bilan ishtirok etadi (2.34-rasm, A, B, D). XeF_2 molekulasida uchta yadroni



2.34-rasm. XeF₂(A), XeF₄(B) va XeF₆(D) molekularining tuzilishi.

o'rab olgan bog'lovchi MO da ikkita fluor atomining ikkita elektroni harakatlanadi — ikkita elektron uchta yadroni bir-biriga bog'laydi. Ksenon diflorid molekulasida MO larining energetik pog'onalari allil radikali va $B \cdots H \cdots B$ fragmentnikiga o'xshash, Faqr shundaki, ksenon difloriddagi bog'lovchi MO ni ksenonning bog' hosil qilishda qatnashgan p - orbitalidagi juftlashgan ikkita elektron band qiladi. Bog'lovchi MO da allil sistema yoki $B \cdots H \cdots B$ fragmentdagidek fluor atomlarining ikkita elektroni bo'ladi. Bular ikkita fluor atomining elektronlaridir. XeF₄ hosil bo'lishida esa, Xe atomi ikkita p -orbitali va undagi ikkita elektron jufti bilan ishtirok etadi. Ushbu molekuladagi $F \cdots Xe \cdots F$ kabi uch markazli bog'lar ikkita va ularning har qaysisi ikkita elektron yordamida bog'langan. Jami MO lar soni 6 ta: bo'lib, bular ikkita bog'lovchi (to'lgan), ikkita bog'lamaydigan (to'lgan) va ikkita ajratuvchi (bo'sh) orbitallardir. XeF₆ yuzaga kelganda Xe o'zining uchta p -orbitali va undagi uchta juftini sarflaydi. p - orbitallar x , y , z — o'qlari bo'ylab joylashadi. Ular xuddi XeF₂ va XeF₄ dagidek fluor atomining p -orbitallari bilan qoplangan. $F \cdots Xe \cdots F$ tipdagi uch markazli bog'lardan uchta. Ularning har biriga ikkitadan, jami oltita fluor atomlarining elektronlari moslik keladi. Jami MO lar soni XeF₂ va XeF₄ da ko'rganimizdek qoplanayotgan AO lari soniga teng. Bu uchtdan MO larning har qaysi uchtdan bog'lovchi, bog'lamaydigan (3 ta) va yana uchta ajratuvchi bo'lib, bog'lovchi va bog'lamaydigan MO lar elektronlar bilan to'lgan. Har uchchala birikmaning

bog'lamaydigan MO idagi elektronlar molekulaning barqarorligi hamda, beqarorligiga hissa qo'shmaydi. Uchta birikmaning ham ajratuvchi MO larida elektronlar yo'q. Ushbu holat ularning barqarorligini ta'minlaydi. Ksenon molekulasidagi $5s^25p^6$ normal holatni $5s^25p^56s^1$, $5s^25p^55d^1$, $5s^25p^45d^2$, $5s^25p^45d^16s^1$ g'alayonlangan holatlardan biriga o'tkazish uchun juda katta energiya zarur. Yangi bog' hosil bo'lishida ajraladigan energiya esa buni qoplay olmaydi. Shu boisdan bog' hosil bo'lganda Xe elektronlari juftlashgan holatini saqlab qoladi. XeF_2 dagi ftor atomlarida — 0,5 ta'sir zaryad yig'ilgan. Shu bois ksenon elektrmanfiyligi juda yuqori bo'lgan elementlar O, F kabi elementlar bilangina bog' hosil qilishi mumkin. Darhaqiqat, davriy sistemada guruhda ksenondan yuqorida joylashgan inert gazlarda elektron qavatlar soni kamligidan elektronlarning yadroga tortilishi kuchli va elektron berishi qiyin. Ular hatto O va F bilan ham birikma hosil qilmaydi. 2.34-rasmdan XeF_2 chiziqsimon, XeF_4 yassi to'rtburchak, XeF_6 esa oktaedr tuzilishiga ega ekanligi ko'rinib turibdi.

Molekulyar parametrlarni hisoblashning boshqa usullari

Har qanday hisoblash usulining vazifasi sistemadagi barcha atomlar, elektronlar, yadrolar o'rtasidagi ta'sirlashuvlarni hisobga olgan holda sistema energiyasini va sistema holatini harakterlovchi parametrlar — σ - va π - elektronlar zichligi taqsimlanishi, bog' tartibi, erkin valentlik indeksi, qutblanuvchanlik va boshqa kattaliklarni imkoni boricha aniq topishdan iborat. Ushbu parametrlarga asoslanib, agar ular aniq topilgan bo'lsa, moddalarning xossalari va reaksiyaga kirishish qobiliyati hamda hosil bo'lishi mumkin bo'lgan mahsulotlar xususida qat'iy xulosalar chiqarish mumkin. Qolaversa, hisoblash natijasi nazariy ahamiyatga ega.

Kvant kimyosida bajariladigan hisoblashlarni ikki katta guruhga ajratish mumkin:

1. To'la noempirik. 2. Yarim empirik, yarim miqdoriy hisoblashlar.

Noempirik hisoblashlar sistemadagi barcha elektronlarni hisobga oladi. Bu usul «abinitio» ham deyiladi. Bu so'z lotincha bo'lib, «eng avval boshdan» degan ma'noni anglatadi. Bunda birlamchi prinsiplar bilan ish ko'riladi. Birlamchi prinsiplarga Shredinger tenglamasi va muvofiqlashgan maydon usuli kiradi. Dastlabki paytlarda «abinitio» hisoblashlarda empirik kattalik hisoblangan yadrolar o'rtasidagi masofa — bog' uzunligidagina foydalanilgan. Keyingi yillarda hisoblashlar bog' uzunligisiz amalga oshirilmoqda.

Oddiy qilib aytganda, birinchi usulning elektrmanfiylik, tushish, aromatiklik kabi kimyoviy konsepsiyalar va umuman kimyoviy bog' haqidagi tushunchalar bilan ishi yo'q. Uni hisoblashlarning qat'iy matematik tomoni va aniqligi qiziqtiradi.

Bunda u tarkibida ko'p o'zgaruvchi tutuvchi murakkab funksiyalar bilan ish ko'radi va bu matematik hisoblashlar okeanida kimyoning barcha konsepsiyalari, jumladan kimyoviy bog' nazariyasi ham singib yo'q bo'lib ketadi. Shu bilan birga birinchi usulning imkoniyatlari cheklanganligini ham ta'kidlash lozim. To'la hisoblashlar 3—4 ta elektron tutuvchi molekulalar uchun bajarilganda tajriba xulosasi bilan mos keluvchi malumotlar olingan. 5—20 elektronli molekulalar uchun olingan natijalar tajriba xulosalari bilan bir xil emas. Elliginchi yillardan boshlab hisoblashlarda kuchli elektron hisoblash mashinadari yaratilgach, noempirik hisoblash usuli juda tez rivojlandi. H_2 molekulasiining dissosiasiya energiyasini hisoblashda Jeyms va Kulij (1933- yil) tarkibida 13 hadli (shuncha o'zgaruvchi) bo'lgan to'liq funksiyadan foydalangan bo'lsalar, oltmishinchi yilda Kolos va Rutan qo'llagangan to'liq funksiya 50 ta hadga ega bo'lgan. Hozirgi paytda to'la hisoblashlar etarlicha aniqlikda hatto o'ta og'ir elementlar uchun bajarilgan bo'lishiga qaramay, ko'pgina organik moddalarning juda ko'p sondagi elektronlar tutuvchi sistemalari uchun hozircha amalga oshirilmagan. Masalan, etilen molekulasi uchun to'la noempirik hisoblashda 70—90 ta funksiyadan iborat sistemani qarab chiqish va bir necha million integralni hisoblash talab qilinadi.

Ikkinchi, yarim empirik hisoblashlar Xyukkel usulidan ma'lum. Yarim empirik usullar kvant kimyosida sifat yo'nalish deb ham ataladi. Yarim empirik usul uncha aniq bo'lmasa ham, millionlarcha kimyoviy birikma (sistema) larning holatini hisoblashda juda qulay. Bu usulning matematik apparati murakkab emas. Hisoblashlarda foydalaniladigan funksiyalar ham sodda. Olinadigan natijalar turli xil kimyoviy omillarni tushuntirishga imkon beradi. Sifatii yo'nalishning rivojlanishi yangi tipdagi, hali kuzatilmagan kimyoviy bog' tutuvchi birikmalar sintez qilinishi hamda molekula tuzilishini aniqlashning tajriba usullari mukammallashishi bilan bog'liq. Usulning boshqa afzallik tomoni shundaki, olingan natijalar kimyoda hali kvant mexanikasi vujudga kelmagan davrdan boshlab ma'lum bo'lgan kimyoviy konsepsiya va tushunchalarning fizik mohiyatini ochib beradi. Ba'zilarini esa inkor etadi.

Nihoyat, kimyoviy bog'ni matematik jihatdan qat'iy ifodalab bo'lmaydi. Haqiqatan ham, molekuladagi biror bog'larning ikkin-

chisidan farq qilishi orbitallarni shunday tanlash bilan bog'liqki, bunda shu atomlarning bir-birini tortishi kuchli va natijada bog' hosil bo'ladi. Ikkinchi xil tanlashda esa ta'sirlashish kuchsiz va bog' yuzaga kelmaydi. Hisoblashlarning ikkinchi sifat yo'nalishida ana shu ta'sirlashishlar hisobga olingan. Bunda sistema (molekula) atomlari o'rtasidagi barcha kuchsiz ta'sirlashuvlarni sistema — molekulaning g'alayonlanishi deb qarab, bu g'alayonlanish molekuladagi bog' hosil bo'lishiga olib keladigan asosiy ta'sirlashishga ta'sir ko'rsatmaydi deb qabul qilinadi. Shu boisdan sifat yo'nalish juda muhimdir.

Xyukkel usuli yarim empirik usullarning eng oddiysi bo'lib, lekin bir talay kamchiliklarga ega. Ma'lumki, ko'p elektronli sistemaning gamiltoniani (H) elektronlarning kinetik yadrolarning o'zaro itarilishish, yadrolar va elektronlarning tortishish, hamda elektronlarning o'zaro itarilish energiyalari yig'indisini bildiradi. Bu ta'sirlashuvlarni kamaytirish va hisoblashlarni soddalashtirish uchun Xyukkel usuli σ -elektronlar π -elektronlar bilan ta'sirlashmaydi deb qaraydi. Bundan tashqari, faqat π -elektronlar — yadrolar, yadrolar — yadrolar, π -elektronlar — π -elektronlar ta'sirlashuvlar hisobga olinsa ham π -elektronlarning o'zaro itarilishiga etarli darajada ahamiyat berilmaydi. Bu usulning eng katta kamchiligidir. Undan tashqari, Xyukkel usuli elektronlar spinini butunlay hisobga olmaydi. Qolaversa, usul barcha qoplanish integrallarini ham nolga teng deb qabul qilishini bilamiz. Lekin qoplanish integrali 0 ga teng emas, ya'ni to'lqin funksiyalar ortogonal emas. Aromatik birikmalar uchun u taxminan 0,25 ga teng bo'lishi hamda qoplanish integralining bog' uzunligi bilan bog'liqligi aniqlangan. U holda α birligida topiladigan energiya qiymatlari ham boshqacha bo'lishi zarur. Qoplanish integralini hisobga olgan holda topiladigan energiya γ bilan belgilanadi, Bunda energiya α emas, γ birliklarida topiladi. Qoplanish integrali hisobga olingan holda topilgan energiya Xyukkel usulida aniqlangan energiyadan farq qilgach, atom to'lqin funksiya (φ) lar oldidagi koeffitsiyentlar ham boshqacha bo'ladi. Chunki to'lqin funksiya (MO) energiyasi ana shu AO (φ) lar yig'indisi va ayirmasidan tashkil topadi. U holda koeffitsiyentlardan foydalanib topiladigan π -elektron zichligi, bog' tartibi, erkin valentlik indeksi kabi molekulyar tavsiflar Xyukkel usulida aniqlanganidan boshqacha bo'ladi. Lekin qoplanish integralini nazarda tutgan holda hisoblab topilgan energiya Xyukkel usulida aniqlanganidan uncha farq qilmas ekan, ya'ni $\alpha \approx \gamma$. Buning sababini tushunish uchun ikkita qo'shni atomlar o'rtasida qoplanish

integrali qiymati noldan farq qiladi, qo'shni bo'lmagan atomlar o'rtasida esa nolga teng deb qabul qilib asriy tenglamalarni yozamiz:

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - SE & 0 & 0 \\ \beta - SE & \alpha - E & \beta - SE & 0 \\ 0 & \beta - SE & \alpha - E & \beta - SE \\ 0 & 0 & \beta & \end{vmatrix} = 0. \quad (2.91)$$

Butadiyen uchun chiqarilgan va determinant ko'rinishida yozilgan tenglama kelib chiqadi. Farq shundaki, qoplanish integrallari nolga teng deb qabul qilinmagan. Qoplanish integralini tutuvchi hadlar tushirib qoldirilmagan. (2.91) tenglamaga belgi-

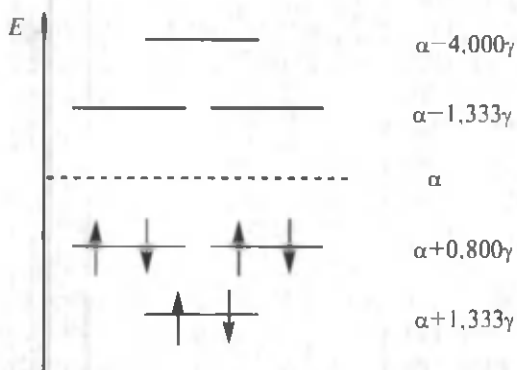
lashlar kiritamiz: $\omega = \frac{\alpha - E}{\beta - SE} \cdot U$ holda (2.91)

$$\begin{vmatrix} \omega & 1 & 0 & 0 \\ 1 & \omega & 1 & 0 \\ 0 & 1 & \omega & 1 \\ 0 & 0 & 0 & \omega \end{vmatrix} = 0 \quad (2.92)$$

ko'rinishga keladi. (2.92) tenglama butadiyenda ko'rilgan determinantda belgilash qilingandan keyin hosil bo'ladigan tenglamaning aynan o'zi. Farq shundaki, butadiyen uchun hosil qilingan tenglamadagi x ning o'rinida ω turibdi. (2.92) determinant echilsa, butadiyen uchun topilgan energiya qiymatlari bilan deyarli bir xil energiya qiymati kelib chiqadi.

U holda asriy tenglamalar echimi qoplanish integraliga bog'liq emas. U boshqacha aytganda Xyukkel usulida topilgan molekulyar tavsiflar o'z kuchini saqlab qoladi. Benzolda qo'shni atomlar uchun $S \neq 0$ deb qarab, MO larning energiyalari hisoblansa, MO larning nolinchii energetik pog'onaga nisbatan simmetriyasi o'zgaradi xolos. Bunda ajratuvchi MO lar energiyalarining absolyut qiymatlari bog'lovchi MO larnikidan katta va ajratuvchi MO lar nolinchii pog'onadan uzoqda joylashadi (2.35- rasm). Ko'rib o'tilgan kamchiliklarni Xyukkel usuliga muvofiqlashgan maydon usulini, konfigurasion ta'sirni hisobga olib hamda g'alayonlanish nazariyasini kiritish bilan bartaraf qilindi.

Muvofiqlashgan maydon usuli. Sistemadagi har bir elektron Kulon qonuniga ko'ra barcha elektronlar bilan ta'sirlashadi. Shuning uchun har bir elektron harakati sistemadagi boshqa elektronlar harakati bilan bog'liq.



2.35-rasm. Benzol molekulasida uchun $s \neq 0$ deb qarab hisoblab topilgan MO lar va ularning energetik pog'onlari.

Muvofiqlashgan maydon usuli (MMU) da ham xuddi MOU dagidek shart asos qilib olinadi. Bitta elektron «tanlanib», u harakatlanayotgan maydon potentsiali va elektronning koordinatalari aniqlanadi. Bitta elektron holati Shredinger tenglamasi yordamida aniq ifodalanishi mumkin. Shu usulda aniqlangan elektron to'liq funksiyani birinchi tartibli yaxshilangan to'liq funksiya deyiladi. Yaxshilangan funksiya foydalanib ikkinchi elektronga ta'sir qiluvchi o'rtacha potentsialli maydonni topish mumkin. O'rtacha maydonni bilgan holda ikkinchi elektron uchun ham Shredinger tenglamasini echib, birinchi tartibli funksiya topiladi. Xuddi shu tartibda bu operatsiya qolgan barcha elektronlar uchun ham bajariladi. Keyin birinchi tartibli funksiyalar bilan oldingi siklda amalga oshirilgan hisoblashlar takrorlanadi va ikkinchi tartibli yaxshilangan to'liq funksiyalar aniqlanadi. Shu yo'sinda sikl takrorlanaveradi va oxirgi ikki siklda olingan to'liq funksiyalar bir xil bo'lganda yoki bir-biridan juda kam farq qilganda hisoblashni to'xtatiladi. Eng so'nggi olingan AO lar nabori o'zaro muvofiqlashgan deyiladi. Tanlangan elektron uchun hisoblashlar so'ngida topilgan elektron buluti (AO) shakli boshqa barcha elektronlar va yadrolar potentsialini hisobga olib Shredinger tenglamasini yechib topiladigan elektron buluti shakli bilan bir xil degan so'zdir. Dastlab qaysi elektron «tanlanishi»ning ahamiyati yo'q. Shu boisdan uni bu usul muvofiqlashgan maydon usuli deyiladi. Bundan tashqari, uni birinchi marta taklif qilgan olimlar D. Xartri va V.A. Fok sharafiga Xartri-Fokning MMU deb ham ataladi. Xartri-Fok MMU dan ilk bor ko'p elektronli atomlarning AO larini aniqlashda foydalanishgan. Keyinchalik uni σ - elektron tutuvchi molekullardagi hisoblashlar uchun J. Popl rivojlantirdi. Hozirgi paytda

usulni shunga ko'ra Xartri-Fok-Poplning MO MMU deyiladi. MO MMUning boshqa variantlari ham mavjud. Yuqorida qayd etilgan hisoblashlar konfigurasion ta'sirni e'tiborga olib bajarilganda to'liqin funksiya yanada yaxshilanadi va kam energiyali to'liqin funksiyalar hosil qilinadi. Konfigurasion ta'sirning mohiyati quyidagicha. Ma'lumki, ikkita atom va ikkita elektrondan iborat sistema (H_2) uchun molekulyar to'liqin funksiya VBN ga ko'ra (2.26) kabi ko'rinishga ega:

$$\psi_{H_2} = \underbrace{\varphi_A(1) \cdot \varphi_B(2)}_{a \text{ had}} + \underbrace{\varphi_B(1) \cdot \varphi_A(2)}_{b \text{ had}} \quad 1$$

MOU da esa etilendagi bitta π -elektron va ikkita uglerod atomini, ya'ni bir elektron yordamida bog'langan ikki atomdan iborat sistema holatini ifodalovchi molekulyar to'liqin funksiyani (2.55) ko'rinishda yozish mumkin:

$$\psi_{MO} = C_1\varphi_1 + C_2\varphi_2 \quad \text{yoki} \quad \psi_{MO} = C_1\varphi_1(1) + C_2\varphi_{C_2}. \quad (1)$$

Bu tenglama ikki elektronli, ikki atomli AB sistema uchun yozilganda:

$$\psi_{MO} = C_1\varphi_A(1) + C_2\varphi_B(1) + C_1\varphi_A(2) + C_2\varphi_B. \quad (2) \quad II$$

Bitta sistemani VBN va MOM bo'yicha ifodalovchi I va II tenglamalar taqqoslansa shunday xulosa kelib chiqadi. I tenglamaga binoan 1 elektron A atomda bo'lgan paytda 2 elektron B atom yonidadir (a -had). b -hadda bunga teskari holat kuzatiladi. Xullas, ko'rilayotgan sistema uchun VBN sining asosiy tenglamasi har ikkala elektron bir vaqtning o'zida bitta atom yonida bo'la olmasligini ko'rsatadi. Elektronlar go'yo bir-biridan «qochib» yuradi. Shu sistema uchun MOU ning asosiy tenglamasi II bo'lsa, I elektronning bir lahzada A va B atomlar yonida, ikkinchi lahzada esa shu atomlar yonida 2 elektronning bo'lishi mumkinligini inkor qilmaydi. Boshqacha aytganda, har ikkala elektron bir vaqtning o'zida ikkala atom yonida ham bo'lishi mumkin. Ular bir-biridan «qochmaydi». Bog' hosil qilayotgan elektronlarning spinlari qarama-qarshi bo'lishiga qaramasdan, ular bir-biridan itarilib, uzoqda bo'lishga intiladi. Shu boisdan I tenglama bu itarilishni ideal holda ifodalaydi. Ikkita elektron bitta atom yonida bo'lolmaydi va ularning kulon ta'sirlashishi juda zaif. Buni elektronlar korrelyatsiyalangan ham deyiladi. Bunday korrelyasiya II tenglamada mavjud emas.

Demak, VBN bog' hosil qilayotgan elektronlar korrelyatsiyasini hisobga olishni oshirib yuboradi. MOU esa uni butunlay hisobga olmaydi. Valent bog'lar nazariyasining bu zaif tomonini molekulyar kovalent to'liqin funksiya 2.26 ga ion qism, ya'ni a'zo (2.27, 2.28) larni kiritish bilan bartaraf qilinadi. MOUning kamchiligini esa konfiguratsion ta'sirni hisobga olish bilan yo'qotiladi. MOU bog' hosil bo'lishida asosiy omil elektron bulut zichligining ikkita yadro o'rtasida ortishi va unga yadrolarning tortilishi deb qaralsa, VBN bog' hosil bo'lishida elektron — yadro kulon tortilishlarining roli juda kam, asosiy omilni elektronlarning yadrolar o'rtasida almashinib turishi — voleybol o'ynayotgan ikkita atomning bir-biri bilan bog'langaniga o'xshash deb tushuntiradi. Gaytler-London usuli bo'yicha vodorod molekulasini ko'rib chiqilganda kulon integralining bog' hosil qilishga qo'shadigan ulushni 10% dan oshmasligi, asosiy hissani almashinuv integrali qo'shishi takidlangan edi.

Demak, MOU da elektronlar korrelyatsiyasi konfiguratsion ta'sirni nazarda tutgan holda amalga oshiriladi. Uning mohiyati molekulyar to'liqin funksiyada ikkita elektron bitta yadro yonida bo'ladigan holatlarning hissasini kamaytirishdan iborat. Ularning hissasini kamaytirish, ikkita elektronning o'zaro itarilishini hisobga olish demakdir. Odatda ikkita elektron bitta atom yonida bo'ladigan holat molekulaning ion yoki g'alayonlangan holatlariga mos keladi. Molekula g'alayonlangan holatda bo'lganida elektron yoki elektronlar ajratuvchi MO ga o'tadi. Shuning uchun ham ajratuvchi va bog'lovchi MO larning kombinatsiyalari olinadi — ular «aralashtiriladi». «Aralashtirish» shunday amalga oshiriladiki, hosil bo'ladigan yangi MO larning energiyasi minimal bo'ladigan qilib amalga oshiriladi. Bu yangidan hosil qilinadigan MO larda ajratuvchi MO (molekulaning g'alayonlangan holat)lari hissasi, aralashtirishdan oldingi, ya'ni aralashtirilayotgan MO lardagi xuddi shu hissadan kam bo'lganda amalga oshadi. Xullas, muvofiqlashgan maydon usuli yordamida energiyasi kamaytirilgan to'liqin funksiya konfiguratsion ta'sirni hisobga olish bilan yanada yaxshilanadi. To'liqin funksiya — MO energiyasi yanada kamayadi.

G'alayonlanish nazariyasi. Murakkab sistemalar uchun Shredinger tenglamasini aniq echib bo'lmashligi ma'lum. Lekin biror oddiy (model) sistema murakkab (haqiqiy) sistemaga juda o'xshashi mumkin. Bu model sistema holatini ifodalovchi to'liqin funksiyalar va ularning energiyalari ma'lum bo'lsa, ularni bir oz o'zgartirish bilan, haqiqiy sistemaning holatini ifodalovchi to'liqin funksiyalar va energiyalarga aylantirish qiyin emas. Model sistema haqiqiy sistemaga juda yaqin bo'lganda, uni juda kam o'zgartiriladi va uni

bu o'zgartirishni model sistema xarakteristikalarini (ψ , E) ning g'alayonlanishi deb qarasash o'rinli. Oddiy sistema to'liq funksiyasini o'zgartirish unga shu sistemaning boshqa funksiyalarini qo'shish bilan amalga oshiriladi.

Masalan, model sistemaning to'liq funksiyasi ψ_0 bo'lsa, unga $\psi_0 + C_1\psi_1 + C_2\psi_2 \dots$ kabi o'zgartirish kiritiladi.

ψ_0 — model sistemaning E_0 ga teng bo'lgan asosiy holati energiyasi ψ_1 , ψ_2 — uning boshqa holatlari.

Aytaylik, ψ_0 2s AO bo'lsa, $\psi_1 2p_z$, $\psi_2 3p_z$ va hokazo AO larni bildiradi. Ularga E_1 , E_2 energiya muvofiq keladi.

Koeffitsiyentlar C_1 va C_2

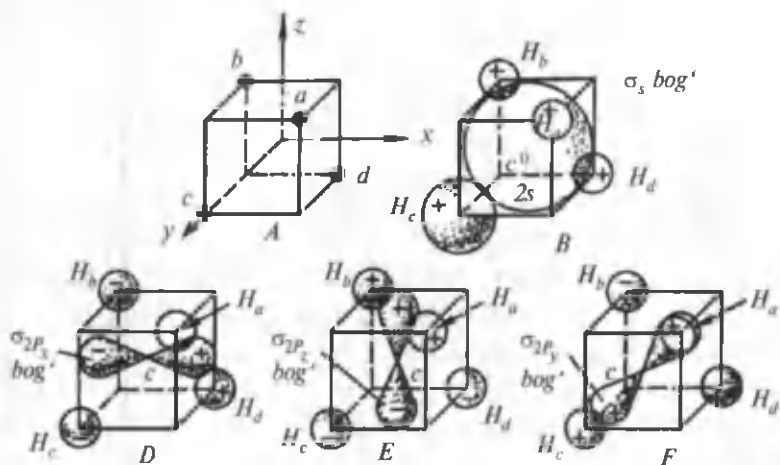
$$C_1 = \frac{E_{\text{haq}} - E_{\text{model}}}{E_0 - E_1}, \quad C_2 = \frac{E_{\text{haq}} - E_{\text{model}}}{E_0 - E_2}.$$

formulalar bilan aniqlanadi. $E_{\text{haq}} - E_{\text{model}}$ farq g'alayonlanish energiyasidir. $E_0 - E_1$ va $E_0 - E_2$ farq qancha kichik, ya'ni aralashtiriladigan to'liq funksiya (AO) lar energiya jihatdan qancha yaqin bo'lsa, $E_{\text{haq}} - E_{\text{model}}$ farq shuncha katta. Natijada ψ_0 va ψ_1 , ψ_2 larni shuncha kuchli aralashtirishga to'g'ri keladi. Aksincha $E_0 - E_1$ farq katta bo'lsa, $E_{\text{haq}} - E_{\text{model}}$ farq shuncha kichik. Model va haqiqiy sistemalar bir-biridan juda kam farq qiladi. U holda ψ_0 (model sistema) ni bir oz o'zgartirish — ψ_1 va ψ_2 larni ψ_0 ga kamroq qo'shilsa ham kifoya. $E_{\text{haq}} - E_{\text{model}}$ farq katta bo'lib, kuchli aralashtirish lozim bo'lsa, tanlangan model sistema (ψ_0) talabga javob bermaydi. U holda boshqa model sistema ($\pm\psi_0$) tanlanadi.

Ikkinchi model sistema yordamida aniqlanadigan g'alayonlanish energiyasini «ikkinchi tartibli» deyiladi. G'alayonlanish energiyasini hisoblash uchun, odatda, model sistemaning g'alayonlanmagan to'liq funksiyalariga nisbatan o'rtacha g'alayonlanish energiyasi topiladi va g'alayonlanish tufayli vujudga keladigan energiya o'zgarishi molekulyar to'liq funksiyaga qo'shiladi. G'alayonlanish energiyasini hisobga olib aniqlanadigan to'liq funksiya (MO) g'alayonlangan molekulyar orbital (FMO) deyiladi.

Metan. Xartri — Fok — Popl MO LKAO ni π -bog' tutmaydigan birikma — metan molekulasiga tadbiiq qilinib, uning tuzilishi o'rganilgan. Metan hosil bo'lishida uglerod atomining to'rtta (2s, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$), vodorod atomining ham to'rtta (1s) AO lari ishtirok etadi. Demak, sakkizta MO vujudga kelishi zarur. Ularning barchasi besh markazli va metandagi beshta atomni ham o'rab olgan. MO lar uglerod atomining 2s va 2p-orbitallarining vodorod atomining 1s AO lari bilan qoplanishidan hosil bo'ladi.

Kub markazida uglerod atomi, uning uchlarida esa bittadan keyin vodorodning 1s orbitallari joylashtirilsa, bu qoplanishlarni tasavvur qilish mumkin (2.36- rasm, *A*). Bitta bog'lovchi MO (σ_s) uglerodning 2s va to'rtta vodorod atomining 1s (2.36-rasm, *B*) qolgan uchta bog'lovchi MO lar (σ_{2p_x} , σ_{2p_y} , σ_{2p_z}) bo'lsa, $2p_x$, $2p_z$, $2p_y$ hamda 1s AO larning qoplanishidan (2.36- rasm, *B*, *D*, *E*) hosil bo'ladi. MO lar hosil bo'lishida AO larning kombinasionalari rasmda ko'rsatilgan.



2.36-rasm. Metan molekulasidagi bog'lovchi MO larning hosil bo'lishi.

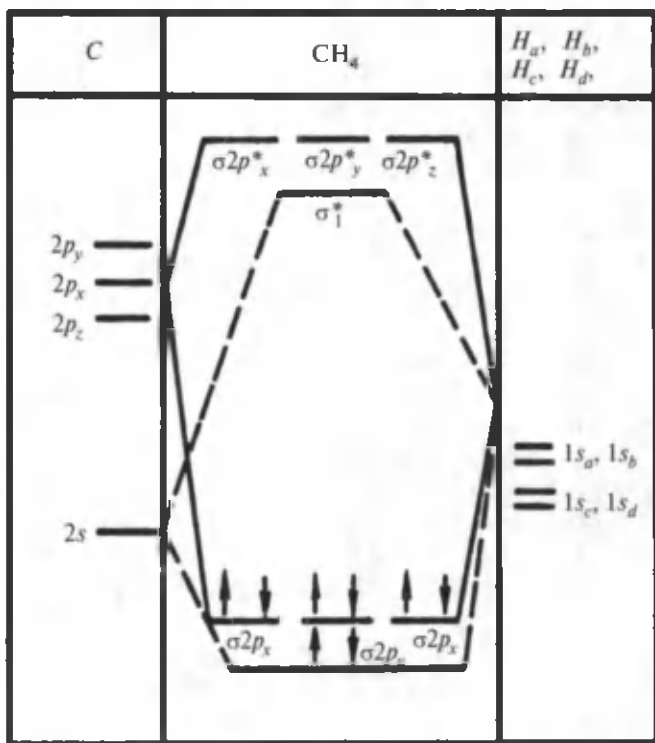
$$\begin{aligned}
 \sigma_s &= s + (s_a + s_b + s_c + s_d) \\
 \sigma_{2p_x} &= p_x + (s_a + s_d - s_b - s_c) \\
 \sigma_{2p_z} &= p_z + (s_a + s_b - s_c - s_d) \\
 \sigma_{2p_y} &= p_y + (s_a + s_c - s_b - s_d)
 \end{aligned}
 \tag{2.93}$$

Ajratuvchi MO lar hosil bo'lishidagi AO lar kombinasionalari ham shunga o'xshash, lekin qavs oldidagi ishora manfiydir:

$$\begin{aligned}
 \sigma^* 2p_x &= [s - (s_a + s_b + s_c + s_d)] \\
 \sigma^* 2p_x &= [p_x - (s_a + s_d - s_b - s_c)] \\
 \sigma^* 2p_z &= [p_z - (s_a + s_b - s_c - s_d)] \\
 \sigma^* 2p_y &= [p_y - (s_a + s_c - s_b - s_d)]
 \end{aligned}
 \tag{2.94}$$

Uglerod atomining $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ AO lari «buzilgan» bo'lgani uchun ular hosil qiladigan bog'lovchi va ajratuvchi MO lar ham «buzilgan» dir (2.37-rasm). Energetik diagramma metan molekulasining $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_4^+ + e^-$ chizma bo'yicha birlamchi ionlanish potentsiali ikkita qiymatga (13,2 va 22,1 eV) ega ekanligini sababini oson tushuntiradi. σ_{2p_x} , σ_{2p_y} , σ_{2p_z} MO lardagi elektronlarni ajratuvchi MO ga o'tkazish uchun 13,2 eV, σ_s uchun esa 22,1 eV energiya talab qilinadi.

Shunday qilib, ikkita usul (VBN va MOU) ni ko'rib chiqdik har ikkala usul ham molekula tuzilishi, shaklini va energiyasini, undagi atomlarning valentliklarini aniqlashni o'z oldiga maqsad qilib qo'yadi. Har ikkala usul o'rtasida farq bo'lsa ham, ular pirovardida o'xshash xulosalarga olib keladi. Eng avvalo, ikkala usul ham aniq emas. MOU va VBN ga ko'ra kimyoviy bog' hosil bo'lganda elektronlar juftlashadi. VBN juftlashgan elektronlar ikkita atom o'rtasida harakatlanadi deb qaralsa, MOU bu juftlar harakati molekulyar orbitallarda sodir bo'ladi deb qaraydi.



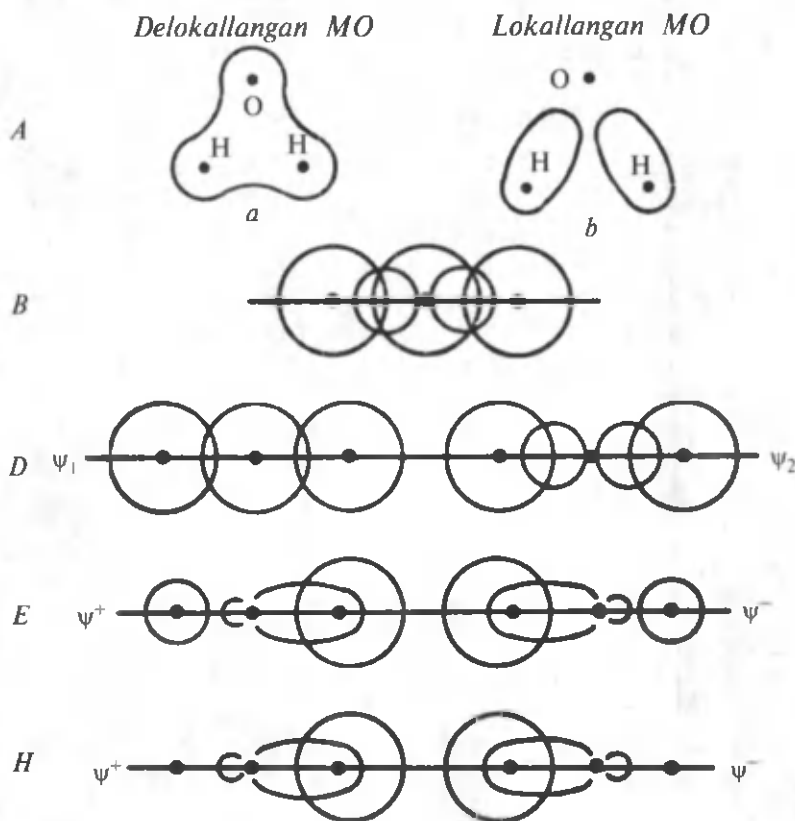
2.37-rasm. Metan molekulasining MO lari va ularning energetik pog'onalari.

Juftlashish mohiyatini asoslashga kelganda VBN va MOU o'rtasidagi farq seziladi. MOU da elektronlarning qayerdan kelishini bilishga zarurat yo'q. Faqat AO lardan hosil bo'lgan MO larning shakli va energiyasini hisoblab topish vazifasi qo'yiladi. VBN bo'lsa, avval boshdan juftlashgan elektronlar bilan ish ko'radi. U bu elektronlarning molekuladagi barcha juftlashish usullarini ko'rib chiqadi. VBN ning kamchiligi ham shunda. Chunki ko'p elektronli sistemalarda elektronlarning juftlashish usullari – rezonans tuzilishlar soni keskin ortib boradi. Masalan, benzol uchun 5 ta zaryadsiz tuzilish muvofiq keladi. Rezonans tuzilishlar sonining ortib borishi tufayli kelib chiqadigan qiyinchilik shundan iboratki, determinant ochilgandan keyin hosil bo'ladigan tenglama darajasi ko'rilyotgan rezonans tuzilishlar soniga, MOU da esa u sistemadagi qoplanayotgan AO lar soniga teng bo'ladi. Bu MOU ning afzalligidir. MO larning simmetriya xossasi MOU dan foydalaniladigan hisoblashlarda juda qulaylik tug'diradi. Masalan, naftalin molekulasi faqat kovalent tuzilishlari hisobga olinsa, VBN da 42-darajali tenglamani echishga to'g'ri keladi. MOU da 10-darajali tenglamani echiladi. Molekula simmetriyasi e'tiborga olinsa, faqat uchinchi darajali tenglamani echilsa kifoya. Chunki boshqa atomlarning to'liq funksiyalari simmetriya tufayli shu uchta atomnikiga o'xshaydi. To'g'ri, rezonans tuzilishlardan eng muhimlarini intuisiya yordamida tanlab olish mumkin. Lekin bu juda qiyin ish. MOU ning afzalligi shundaki, uning turli xil variantlari ko'p va ular molekulaning turli xossalari hisoblab topishga imkon beradi. VBN si asosida ham molekulaning bu karakteristikalarini hisoblash variantlarini yaratish mumkin. Lekin ularni EHMda dasturlashtirish juda qiyin. MOU da esa bu deyarli muammo tug'dirmaydi. MOU ning universalligi sababi ham ana shunda. Undan tashqari, VBN elektronlar korrelyasiyasiga ortiqcha baho berib yuborishi, MOU esa uni hisobga olmasligi avval takidlangan edi. VBN ning bu kamchiligini to'liq funksiyaga ion a'zolar kiritish, ya'ni kovalent tuzilishlardan tashqari ion tuzilishlarni ham hisobga olish bilan bartaraf qilinishini ham bilamiz. Natijada rezonans tuzilishlar soni yanada ortadi va tenglamani yechish ham qiyinlashadi. MOU da bu hol konfiguratsion ta'sir yordamida ion tuzilishlarning hissasini ma'lum darajada kamaytirish bilan amalga oshiriladi.

MOUga binoan, molekuladagi har bir elektron barcha yoki ko'pchilik yadrolar yonida harakatlanishi mumkin (delokallanish). Valent bog'lar nazariyasi esa, elektronlar bog' hosil qiluvchi atomlarga tegishli va ularning o'rtasida harakatlanadi deb tushuntiradi (lokallanish). Bu MOU ning katta kamchiligi hisob-

lanadi. MOU molekulaning alohida qismlarini mustaqil, bir-biridan ajratilgan sistema deb qaramasligi, an'anaviy tasavvurlarga mos kelmaydi. Masalan, ko'pchilik molekullarning kimyoviy xossalari molekuladagi elektronlar molekulaning u yoki bu qismiga taqsimlanganligini ko'rsatadi. MOU ga ko'ra barcha elektronlar yoki ularning bir qismi molekulaning butun hajmiga tarqalgan. Demak, bu nazariya kimyoviy tajriba natijalariga zid. MOU ning bu kamchiligini uning tarafdorlari kuyidagicha hal qilishadi.

Delokallangan MO larning ko'rinishini o'zgartirib, ya'ni ularning turli kombinatsiyalari olinib, lokallangan — molekulaning u yoki bu qismida yig'ilgan MO ga aylantirish mumkin (2.38-rasm).



2.38-rasm. Delokallangan MO larni lokallangan MO larga aylantirish:

A — suv molekulasiining delokallangan (a) va lokallangan (b) orbitalari;
 B — dastlabki (bazis) orbitalar va ulardan hosil bo'lgan delokallangan (D),
 lokallangan (E) va to'la lokallangan (H) «orbitalar. B–H lar muayyan
 birikma uchun emas umumiy tarzda keltirilgan.

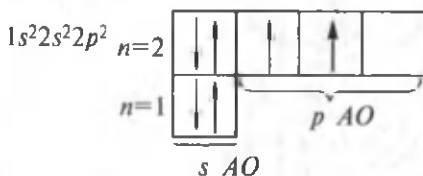
VBN da molekuladagi elektron juftlar vositasida hosil bo'ladigan bog'lar bir-biriga bog'liq bo'lmagan holda o'zlari tobe atomlar o'rtasida lokallangan deb qaralishi juda muhim. Bunday qarashda ikki elektronli bog' qaysi molekula tarkibiga kirishidan qat'iy nazar, bir xil energiya qiymatiga ega bo'ladi. Bu prinsip molekulaning boshqa qismlarini hisobga olmasdan, undagi tipik bog'larning tebranishlarini IQ-spektr yordamida korrelyatsiya qilishga imkon beradi. Shu usul yordamida bog' energiyasi ko'pchilik molekular uchun hisoblab topilib, tajribada aniqlangani bilan taqqoslangan hamda qontqarli natijalar olingan.

VBN molekulaning shakli, kovalent bog'ning to'yinuvchanligini tushuntirishga qulay. MOU spektrlardagi qonuniyatlar, molekuladagi elektron zichlikning taqsimlanishi, shuningdek, erkin radikallarni tadqiq qilishda afzalliklarga ega.

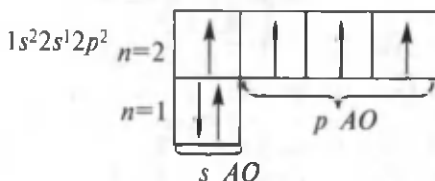
Kompromiss yondoshish

Metan molekulasining tuzilishi delokallangan bog'lar orqali qanday ifodalanishi yuqorida takidlangan edi. Bunday ifodalashga elektronlar bulutining butun molekula hajmida bir tekis taqsimlanishi ko'rib o'tildi. Lekin tajriba ma'lumotlari metanning ba'zi xossalarni molekuladagi elektronlar C—H bog'lar o'rtasida lokallangan deb tushuntirish mumkinligini ko'rsatdi. Shuning uchun, metan molekulasining tuzilishi lokallangan elektron juftlar (VBN) yordamida ifodalanadi.

Uglerod atomining elektron konfiguratsiyasi

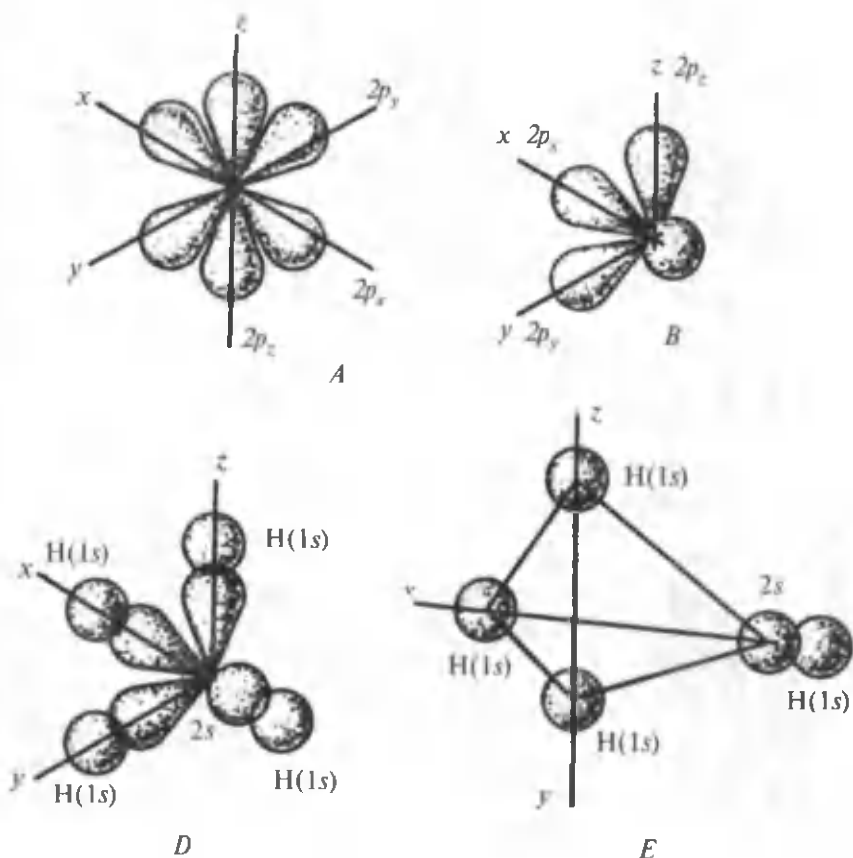


ga binoan u birikmalarda ikki valentli bo'lishi zarur. Lekin uglerod, ko'pincha, to'rt valentlik nomoyon qiladi. Chunki uglerod ishtirok etadigan reaksiyalarda ajraladigan energiya 2s orbitaldagi juftlashgan elektronlardan birini 2p orbitalga o'tkazish uchun yetarli:



Uglerod bog' hosil qilganda bitta s va uchta p -orbitallari bilan qatnashadi. Metan molekulasini hosil bo'lishida uglerodning bu to'rttala AO lari to'rtta vodorod atomining $1s$ -orbitallari bilan qoplanadi. Uchta p -orbital x , y , z o'qlari bo'ylab joylashadi (2.39-rasm, *A*). To'rtinchi $2s$ orbital esa sferik bo'lganidan, uglerod atomining istalgan tomonida joylashishi mumkin (2.39-rasm, *B*). Bu orbital uglerod atomi atrofidagi fazoning boshqa — uchala $1s$ AO lardan bir xil uzoqlikdagi (2.39-rasm, *D*) nuqtasini egallaydi.

U holda metan molekusi uchburchakli piramida shaklida, bog'lar o'rtasidagi burchaklar esa 90° ga teng bo'ladi (2.39-rasm, *E*).

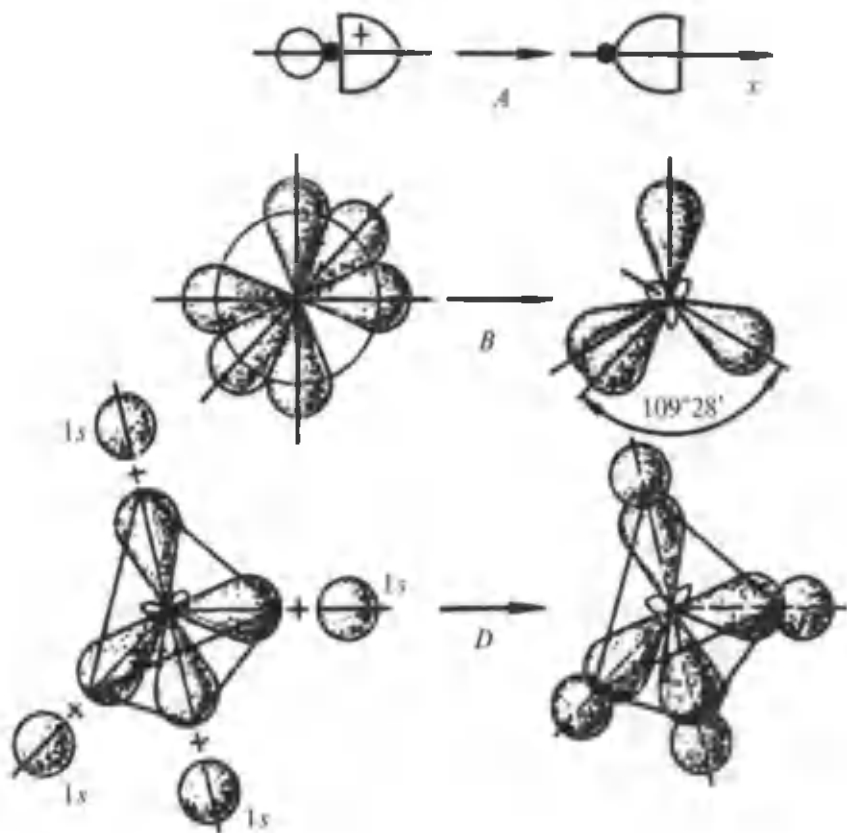


2.39-rasm. Uglerodning 2, 2 va vodordning 1 AO laridan metan molekulasining hosil bo'lishi. Qulaylik uchun *B* va *D* chizmalarda p -orbitallarning yarmi ko'rsatilgan.

Tadqiqotlar ko'rsatdiki, metan molekulasida tetraedrik tuzilishga ega bo'lib, C — H bog'lar orasidagi burchaklar $109^{\circ}28'$ ga teng. Metan hosil bo'lishida uglerod bitta $2s$, uchta $2p$ orbitali bilan qatnashgani uchun metan molekulasidagi uchta $s - p$ bog' to'rtinchi $s - s$ bog'dan farq qilishi zarur. Metanning kimyoviy xossalarini hamda undagi bog'larning tavsiflari — uzunligi, energiyasi o'rganish teskari xulosalarga olib keldi. Metandagi to'rtala bog' ham bir xil tabiatga ega ekan. Demak, VBN metan molekulasidagi elektron zichlikning taqsimlanishini to'g'ri ifodalagani holda, uning fazoviy shaklini tushuntirib bera olmaydi. MOU C—H bog'larning bir xilligini va ular energiyasining barobar bo'lishini hamda birlamchi ionlanish potentsialining ikki xil ekanligini delokallanish bo'yicha oson tushuntirsa ham elektron zichlikning taqsimlanishini va molekulaning fazoviy shaklini izohlashga ojiz.

Xulosa qilib aytganda metan molekulasida tuzilishini tushuntirishda har ikkala usul — VBN va MOU ning ham zaif tomonlari bor. Ularni gibridlanish nazariyasi bartaraf etadi.

Gibridlanish. L. Poling turli atom orbitallari bir-biri bilan qo'shib ulardan «o'rtacha» yoki «oralik» orbitallar yuzaga kelishi mumkin degan fikrni bildirdi. Masalan, uglerod atomining bitta s -va uchta p -orbitali qo'shib, 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. Ulaning energiyasi s va p - orbitalar energiyalari oralig'idagi qiymatga ega. Gibrid orbitalda uni hosil qilgan dastlabki orbitallarning shakli ma'lum darajada saqlanib koladi (2.40-rasm, A). Chizmadan ko'rinadiki, gibrid orbitallarning bir tomonida elektron buluti katta, ikkinchi tomonida esa kam. Gibrid orbital boshqa orbital bilan ana shu elektron bulut hajmi katta tomoni bilan qoplaydi. Natijada maksimal qoplanish vujudga keladi. Yadrolar o'rtasida elektron bulut zichligi ortib, yuzaga keladigan bog' ham barqaror bo'ladi. 2.40-rasm B da uglerodning bitta $2s$ va uchta $2p$ -orbitalaridan to'rtta gibrid orbitalning hosil bo'lishi ko'rsatilgan. To'rtta gibrid orbitallar tetraedr markazidan uning uchlari tomon yo'nalgan holatda joylashadi. Ikkinchidan, gibrid orbitallar va $1s$ -orbitaldan metan hosil bo'lganda gibrid orbitallarning tetraedrik joylashishi metan molekulasidagi vodorod atomlarining, aniqrog'i elektron juftlarning bir-biridan maksimal uzoqlikda turishini ta'minlaydi (2.40-rasm, D). Bu natijada ularning o'zaro itarilish energiyasi juda kichik. Gibrid orbitallarning yo'nalishlari orasidagi burchaklar metanda $109^{\circ}28'$ ga teng.

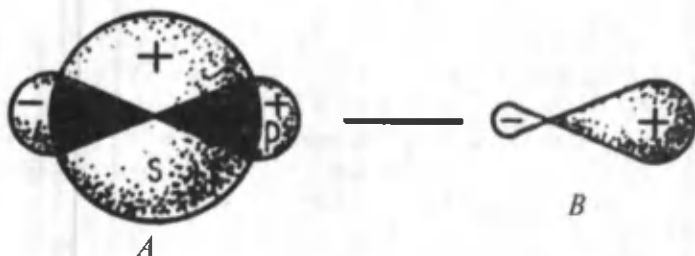


2.40-rasm. *A* — gibril orbital; *B* — *s*- va *p*- orbitallardan uglerodning gibril orbitallarining yuzaga kelishi; *D* — metan molekulasiining hosil bo'lishi.

Gibril orbitallar vodorod atomlarining orbitallari bilan gibril orbitallarining ichidan o'tuvchi o'qlari yo'nalishida qoplangani uchun, metandagi to'rttala C—H bog' ham σ -bog'dir. Nima sababdan va qaysi hollarda gibrilalanish sodir bo'ladi degan savol tug'iladi? Orbitallarining gibrilalanishiga sabab jarayon davomida sistema energiyasining kamayishidir. Uglerod atomida gibril orbitallarining hosil bo'lishida, eng avvalo, *s*-orbitallardagi juftlashgan elektronlarning bittasi *p*-orbitalga toq holatga o'tadi. Buning uchun ma'lum miqdor energiya sarflanadi. Jarayonning keyingi bosqichida *s*- va *p*- orbitallardan gibril orbitallar hosil bo'ladi. Bunda ham energiya yutiladi (Q_2). Uchinchi bosqichda gibril hamda *s*-orbitallardan metan molekulasi hosil bo'ladi. Gibril va *s*-orbitallar qoplanib kimyoviy bog' vujudga keladi. Bog' hosil

bo'lishida chiqadigan energiyani Q_3 bilan belgilaymiz. Gibril orbitallar maksimal qoplanib, bog' hosil qilganda ajraladigan (Q_3) energiya $Q_1 + Q_2$ energiyalar yig'indisidan katta. Bog' hosil bo'lishigacha sistema yutgan energiya, keyinchalik sistema chiqargan energiya (Q_3)dan kichik. Gibril lanish sodir bo'lishi hisobiga sistema o'z energiyasini $Q_3 - (Q_1 + Q_2) = Q_4$ miqdorga kamaytirdi. Energiyasi kamayishi bilan boradigan har qanday jarayon uning barqarorligini oshirgani uchun, gibril lanish sodir bo'ladi.

Gibril lanish yuzaga kelishi uchun qo'shilayotgan orbitallar energiyasi bir-biriga yaqin bo'lishi lozim. Shu boisdan $1s$ va $2p$ -orbitallarning qo'shilishi qiyin. Gibril orbitallar soni gibril lanayotgan dastlabki orbitallar soniga teng bo'ladi. Masalan, uglerodning bitta s va uchta p - orbitalidan to'rtta gibril orbital hosil bo'ladi. Bu sp^3 yoki tetraedrik gibril lanishdir. Tetraedrik gibril langan uglerod atomini «birlamchi valentlik holatida» deyiladi. Ushbu tip gibril lanish kremniy, germaniy, kaliy atomlari uchun ham xos. Gibril orbitallarining shaklini topish uchun dastlabki s - va p -orbitallarni tavsiflovchi φ_s va $\varphi_{p_x}, \varphi_{p_y}, \varphi_{p_z}$ funksiyalarning chiziqsimon kombinasiyalari olinadi. Orbitallarning funksiyalari bir xil ishorali bo'lsa, ular bir-birini qoplaydi. $\varphi_s + \varphi_{p_x} + \varphi_{p_y} + \varphi_{p_z} = \psi_{\text{gibril}}$ bo'lganidan $\varphi_s + \varphi_{p_x} + \varphi_{p_y} + \varphi_{p_z} = \psi^2_{\text{gibril}}$ ham o'rinli. Bu esa elektron alohida AO lardagiga nisbatan gibril orbitallarda ko'proq vaqt davomida bo'lishi mumkinligini ko'rsatadi. Chunki ψ^2 elektronning gibril orbitallarda bo'lish ehtimolligini ifodalaydi. Chunki gibril to'liqin funksiya kvadrat, to'rtta ehtimollikning yig'indisiga teng. Ushbu xulosalar 2.41-rasmda ifodalangan.



2.41- rasm. Uglerodning s - va p - orbitallaridan gibril orbitalning hosil bo'lishi.

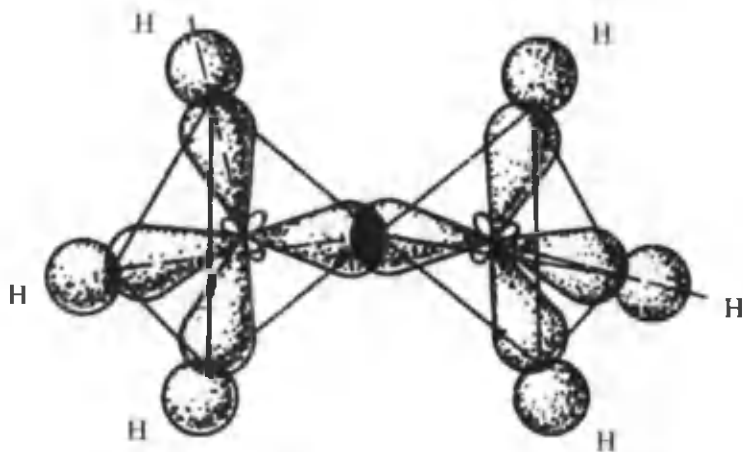
Qo'shilish natijasida yadroning o'ng tomonida elektron bulut zichligi ortgan, chap tomonida esa kamaygan. Shuning uchun ham gibril orbitallardan hosil bo'ladigan bog' alohida s - yoki p -

orbitallarning qoplanishidan vujudga keladigan bog'ga nisbatan barqaror. MOU nuqtai nazaridan gibridlanishning mohiyati delokallangan MO larning ikki markazli lokallangan bog'larga aylanishidan iborat. Bu ayni molekulaning MO larini o'zgartirish bilan amalga oshiriladi. Masalan, metandagi bog'lovchi MO larni ifodalovchi to'liq funktsiyalar ifodasi 2.93 quyidagi ko'rinishga keladi. Lokallangan MO larni delokallanganlardan farqlash uchun σ_s^1 - kabi belgilaymiz):

$$\begin{aligned}\sigma_3^1 &= [(S) + (p_x + p_y + p_z)] \\ \sigma_{2p_x}^1 &= [(S) + (p_x - p_y - p_z)] \\ \sigma_{2p_z}^1 &= [(S) + (-p_x + p_y - p_z)] \\ \sigma_{2p_y}^1 &= [(S) + (-p_x - p_y + p_z)]\end{aligned}\quad (2.95)$$

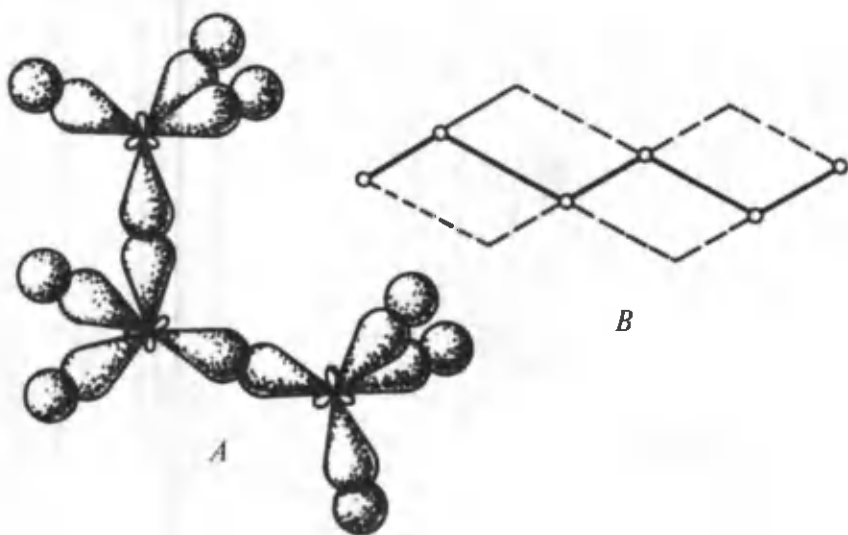
Ko'rinadiki, $2s$, $2p$ $1s$ AO larning avvalgi chiziqsimon kombi-natsiyalari (2.95) har bir vodorod atomining funktsiyasi bilan ta'sirlashadi.

Gibrid orbitallarda dastlabki orbitallarning shakllari muayyan darajada saqlanib qoladi. sp^3 -gibridlanishda gibrid orbitalning shakli 75% p va 25% s tavsifga ega. Uglerod atomlari o'zaro bog'langanda gibrid orbitallar bir-birini qoplaydi (2.42-rasm).



2.42-rasm. Etan molekulasiining elektron tuzilishi.

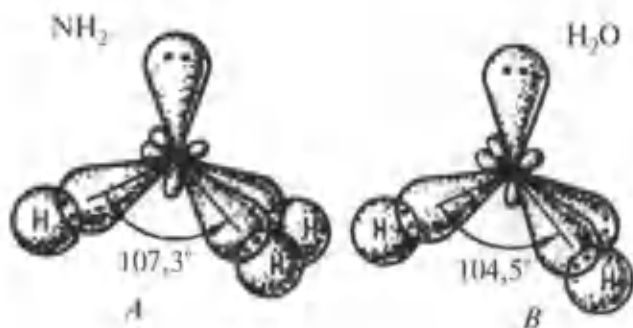
Etan molekulasida qoplangan gibril orbitallar orasidagi burchaklar $109^{\circ}28'$ ga teng. Propan va undan keyingi gomo-yeoglarda ham C—H bog'lar orasida burchak $109^{\circ}28'$ ga teng (2.43-rasm, A, B).



2.43-rasm. Propan A va boshqa to'yingan uglevodorodlar B zanjirining tuzilishi.

To'yingan uglevodorodlar zanjirida uglerod atomlari ikkita parallel tekisliklarda joylashadi. ulardagi barcha C—H va C—C bog'lar s-bog'lardir. C—C bog'ning uzunligi $1,54 \text{ \AA}$ ga teng.

Ammiak va suv molekulasida N—H va O—H bog'lar orasidagi burchak 90° dan katta. Buni azot va kislorod atomlarining tetraedrik gibrilalanishi bilan tushuntiriladi. $2s$ -elektron $2p$ - elektronga nisbatan energiyani kam tutishi ma'lum. Azot atomining elektron konfiguratsiyasi $2s^2 2p_x 2p_y 2p_z$ kabidir. Hatto kimyoviy bog' hosil qilganda ham u umumlashmagan elektron juftini saqlab qolishga intiladi. Azot atomining sirtqi qavatidagi bitta s va uchta p - orbitalar qo'shilib, to'rtta gibril orbital hosil bo'ladi. Bu to'rtta gibril orbital ekvivalent emas. Ammiak — molekula yuzaga kelganda uchta gibril orbitalda umumlashgan elektron juftlar, to'rtinchisida esa azot atomining umumlashmagan jufti joylashadi (2.44-rasm, A). To'rtta gibril 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.

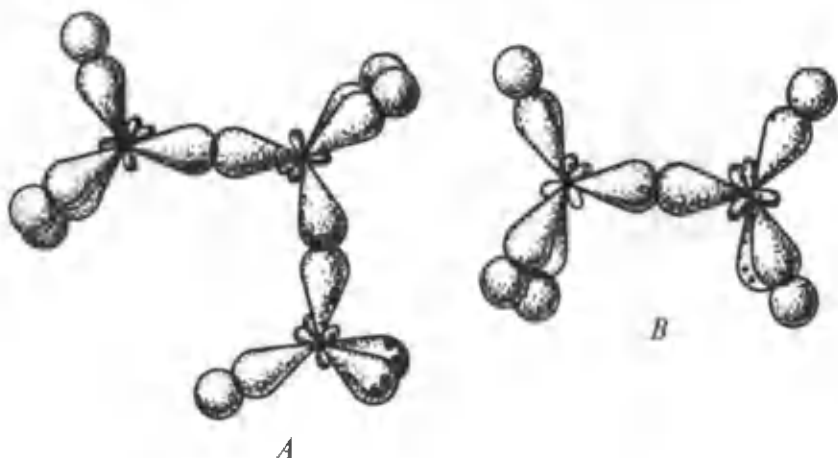


2.44-rasm. Azot va kislorod atomlarining tetraedrik gibridlanishi natijasida ammiak *A* va suv *B* molekulasining hosil bo'lishi.

Kislorod atomida ham tetraedrik gibridlanish kuzatiladi.

Gibrid orbitallarning ikkitasida kislorodning ikkita umumlashmagan jufti, yana ikkitasida umumlashgan juftlar joylashadi (2.44-rasm, *B*).

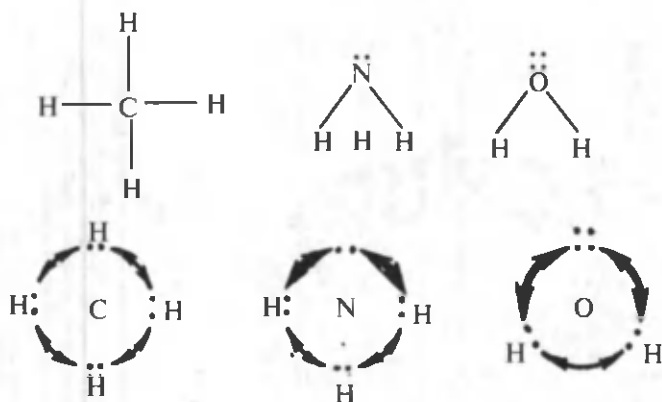
Undagi O—H bog'lar orasida burchak tetraedrik qiymat — 109° dan kichik va $104,5^\circ$ ni tashkil etadi. Etil spirt, metilamindagi kislorod va azot atomlari ham tetraedrik gibridlangan (2.45-rasm, *A* va *B*).



2.45-rasm. Etil spirt *A* va metilamin *B* molekulalarining elektron tuzilishi.

Ammiak va suv molekulalaridagi N—H va O—H valent burchaklarning kutilgani 109° dan kichik bo'lishi sabablariga to'xtalib o'tamiz.

Molekuladagi elektron juftlarning itarilish ta'sirlari ikki xil (2.46-rasm).



2.46-rasm. Elektron juftlarning o'zaro ta'siri. yo'g'on strelkalar bilan umumlashmagan-umumlashgan juftlar ta'sirlashishi ko'rsatilgan.

1. Bog' hosil qilib turgan elektron juftlarning umumlashmagan juft yoki juftlar bilan ta'sirlashuvi.

2. Bog' hosil qiluvchi juftlarning o'zaro ta'siri. Umumlashgan — umumlashmagan elektron juftlarning bir-biridan itarilishi, umumlashgan juftlarning o'zaro itarilish kuchlaridan katta bo'ladi. Shuning uchun valent burchaklar keyingi kuchlarga bog'liq. Natijada juftlar bir-biridan «qochadi». Uchta N—H yoki ikkita O—H bog' «siqiladi». Ular o'rtasidagi valent burchaklar kichrayadi. Umumlashmagan elektron juftlar soni qancha ko'p bo'lsa, juftlarning bir-biridan «qochishi» kuchli va valent burchaklar ham mos ravishda shuncha siqiladi. Undan tashqari, kislorod hamda azot atomlarining elektrmanfiyligi yuqori bo'lgani uchun, elektron bulutlar ular tomonga kuchli siljigan va vodorod atomlari qisman musbat zaryadlangan. Ularning biri — biridan itarilishi tufayli ham burchak kattalashadi. Oltingugurt va fosfor atomlarining elektrmanfiyligi O va N nikidan zaif bo'lganligi uchun H_2S hamda PH_3 molekulalarda S—H va P—H bog'lar orasidagi burchaklar O—H va N—H dagiga nisbatan kichik. H_2S va PH_3 dagi vodorod atomlari kamroq musbat zaryadlangan. Shu boisdan ularning bir-biridan itarilishi zaif. Qolaversa S va P atomlarining o'lchami O va N nikiga qaraganda katta bo'lgani uchun H_2S va PH_3 da vodorod atomlari o'rtasidagi masofa H_2O va PH_3 dagiga nisbatan uzoq. Ushbu holat ham ularning bir-biridan itarilishini susaytiradi. Haqiqatan ham, bu burchaklar PH_3 da 93° ga, H_2S uchun esa 92° ga, H_2Se da 91° ga teng. Shunga o'xshash H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te qatorda H—E bog'lar orasida burchak kamayib, 90° ga yaqinlashadi.

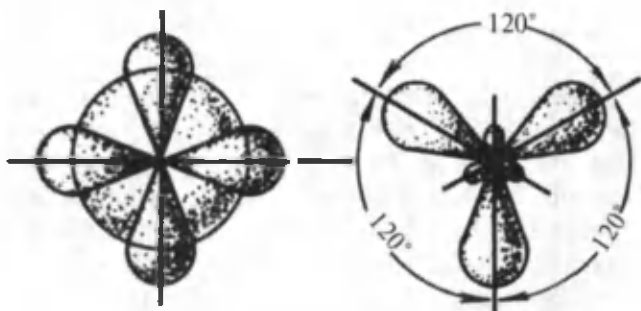
Agar markaziy atom (N, O) bilan bog'langan o'rinbosarlar-ning elektrmanfiyligi ortsa umumlashgan-umumlashmagan juftlar ta'sirlashishi susayadi. Bu umumlashgan elektron juftning elektrmanfiyligi yuqori atom tomon siljishi va shu sababli elektron juftlar orasidagi masofaning ortishi tufayli sodir bo'ladi.

Metan molekulasida C—H, etanda C—H va C—C bog'lar s-bog'lardir. Uglerod va vodorod atomlari shu bog'lar atrofida erkin aylanadi. Etan molekulasidagi metil guruhlar ham uglerod atomlarini birlashtiruvchi o'q bo'ylab erkin aylanma harakat qilishi mumkin. Aylanma harakat jarayonida bog' hosil qiluvchi sp^3 -gibrid orbitallarning qoplanish simmetryasi o'zgarmaydi va kon shaklsion izomeriya deb ataluvchi izomeriya vujudga keladi.

Trigonal yoki sp^2 -gibridlanish

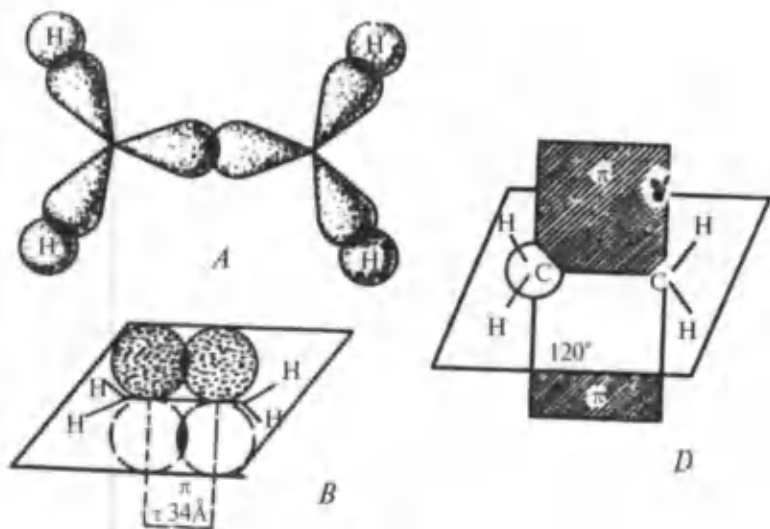
sp^3 -gibridlanishda 3 ta p -orbital ishtirok etgan bo'lsa, sp^2 -gibridlanishda 2 ta p va 1 ta s -orbital qatnashadi. Bitta p -orbital o'zgarishsiz qoladi. Natijada uchta bir xil gibrid orbital hosil bo'ladi. Gibrid orbitallar o'zaro 120° burchak ostida joy lashsagina ularning bir-biridan itarilishi minimal bo'ladi. Bu shart orbitallar yassi joylashganda amalga oshiradi. (2.47-rasm).

Gibridlanishning bu turiga sp^2 -gibridlanish, shu holat-dagi uglerod atomi esa «ikkilamchi valentlik holatida» deyiladi. sp^2 -gibridlangan ikkita uglerod atomi o'zaro bog'langanda gibrid orbitallar bir-birini qoplaydi.



2.47-rasm. sp^2 -gibrid orbitallarning hosil bo'lishi.

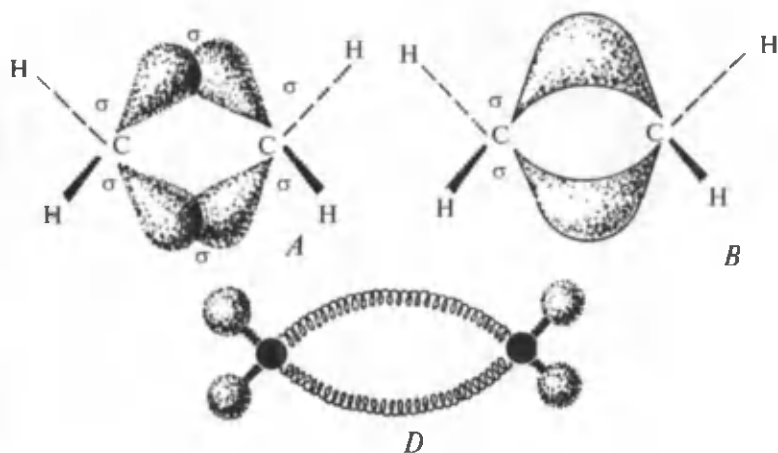
σ -bog' hosil bo'ladi (2.48-rasm, A). Har qaysi uglerod atomida qolgan bittadan p -orbital ham bir-birini qoplaydi. Qoplanish etilen molekulasida joylashgan tekislikka perpendikulyar yo'nalishda sodir bo'ladi va π -bog' yuzaga keladi (2.48-rasm, B). σ - va π -bog'larning joylashishi 2.48-rasm, V da ko'rsatilgan. Demak, etilen molekulasida C=C bog'ning bittasi σ , ikkinchisi π -bog'dir.



2.48-rasm. Etilen molekulasining hosil bo'lishi.

Etilenda jami beshta σ - va bitta π - bog' mavjud va orbitallarning yuqorida ko'rsatilgandek qoplanishiga $\sigma - \pi$ -qoplanish deyiladi. Ushbu modelini Xyukkel va Penni tavsiya etishgan. Etilen molekulasining Poling va Sleyter taklif qilgan boshqacha modeli ham mavjud. Unga ko'ra, etilendagi har ikkala bog' ham bir xil bo'lib, ularni birmuncha egilgan oddiy bog'lar deb qaraladi. Uglerod atomlari sp^3 -gibridlangan. O'rtadagi qo'shbog' to'rtta sp^3 -gibrid orbitalning sp^3 -qoplanishidan hosil bo'ladi (2.49-rasm, A). Etilenning Poling va Sleyter modelini boshqacha tushuntirish ham mumkin. Molekula hosil bo'lishida uglerod atomlari sp^2 -gibridlanadi. Har qaysi uglerod atomidagi uchta gibrid orbitaldan ikkitasi vodorod atomlari bilan bog' hosil qilib qoplanadi. Qolgan bitta gibrid orbital gibridlanishda ishtirok etmagan ikkita «sof» orbitallar bilan qo'shilib qayta gibridlanadi va ikkita bir xil gibrid orbital yuzaga keladi. Bu orbitallar uglerod atomlari o'rtasida ikkita aynan bir xil qo'shbog'lar hosil qiladi. Uni ρ («ro») bog' deyiladi (2.49-rasm, B).

Etilen molekulasini modelini ρ va $\sigma - \pi$ - bog'lar orqali ifodalashning mohiyati bir xil. Bular ekvivalent modellardir. Qo'shbog'ni ρ bog'lar orqali tasvirlash etilen molekulasining shar-sterjenli modelini ifodalash uchun qulay (2.49-rasm, V). Xyukkel-Penni modeli bir qancha afzalliklarga ega. Avvalo, bu model molekulasida qo'shbog' va oddiy bog'lar navbatlashib keladigan birikmalardagi tutashishni juda yaxshi tushuntiradi.



2.49-rasm. Etilen molekulasining Poling va Sleyter tavsiya etgan modeli.

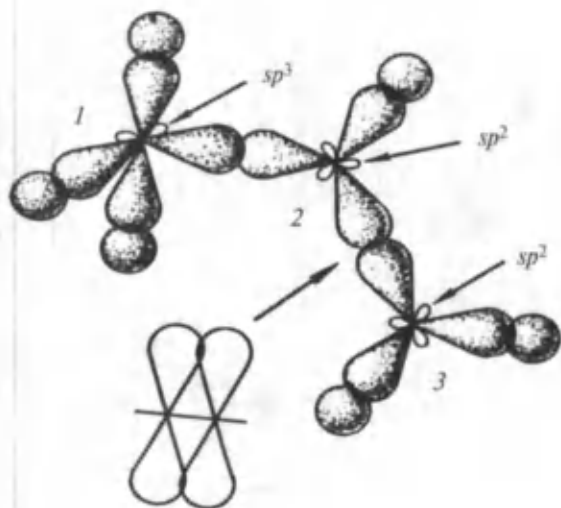
Tutashish faqat ko'p qo'shbog' tutgan ochiq zanjirli birikmalarga emas, balki aromatik sistemalar uchun ham xos. Qolaversa, Xyukkel modeli qo'shbog'ning oddiy bog'ga nisbatan beqarorligini ham izohlab beradi. π -elektronlar buluti* molekula tekisligining ustida va ostida zich bo'ladi (2.48-rasm. B). Yadrolarni birlashtiruvchi to'g'ri chiziq yo'nalishida esa bulut zichligi nolga teng, σ - bog' buluti zichligi esa maksimal qiymatga ega (2.48-rasm, A).

σ - bog'ning buluti molekulaning «ichida» π - bog'larning «panasida», π - bog'niki esa yuzada joylashgan. Shu ko'ra har qanday tashqi ta'sir avvalo π - bog' bulutiga bo'ladi. Dastlab π -bog' uziladi, o'zgarish ham dastlab π - bog'da sodir bo'ladi.

Etilen modelidan yana molekuladagi C—C bog'lar o'rtasida erkin aylanish mavjud emasligi ko'rinadi. Buning uchun σ -bog'ga perpendikulyar joylashgan π -bog' uzilishi zarur. Uni uzish uchun esa anchagina energiya sarflash kerak bo'ladi (251,04 kJ/mol). Bunday katta energiyani juda yuqori harorat larda hosil qilish mumkin.

Demak, odatdagi sharoitda π -bog' barqaror. Qo'shbog' tutuvchi birikmalarda C—C bog' atrofida erkin aylanishning mavjud emasligidan geometrik yoki sis-trans izomeriya kelib chiqadi. 2.50-rasmda propilen molekulasining elektron formulasi keltirilgan. Propilenda 1-uglerod atomi sp^3 , 2 va 3 uglerod atomlari esa sp^2 -gibridlanish holatida. Ikkinchi va uchinchi uglerod atomlari hosil

* p - orbitallarning perpendikulyar qoplanishidan hosil bo'lgan bulutni π - elektronlar buluti ham deyiladi.



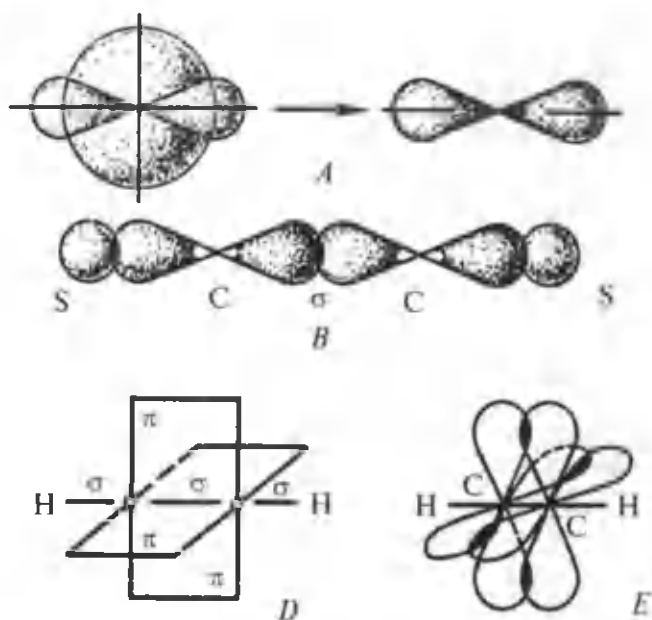
2.50-rasm.

qiluvchi C—C hamda bog'lar orasidagi burchak etilendagiday 120° . Birinchi uglerod atomidagi C—H bog'lar o'rtasidagi burchak esa $109^\circ 28'$ ga teng. Butadiyen molekulasida barcha uglerod atomlari sp^2 -gibridlangan.

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 (2.51-rasm, A).

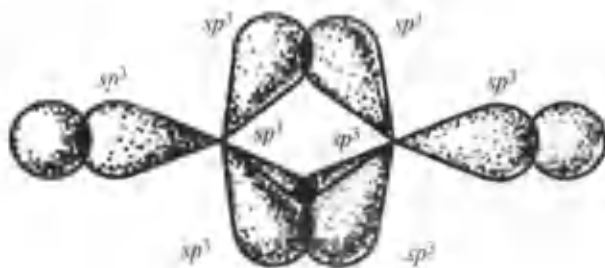
sp -gibridlanishga uglerod atomlaridan boshqa elementlar ham uchrashi mumkin. sp -gibridlanish holatidagi uglerod atomini «uchlamchi valentlik holatida» deyiladi. Digonal gibridlanishda uglerod atomida ikkita «foydalanilmagan» sof p - orbital ortib qoladi. Ikkita sp - gibridlangan uglerod atomlaridan atsetilen molekulasi hosil bo'lishida gibrid orbitallar σ -bog' hosil qilib qoplanadi (2.51-rasm, B). Har qaysi uglerod atomida ortib qolgan ikkitadan p -orbital esa bir-birini perpendikulyar tekisliklarda qoplaydi (2.51-rasm, D, E). Atsetilendagi uglerod atomlari ikkita π - va bitta σ - bog' orqali bog'langan. Uning molekulasining elektron tuzilishini Poling va Sleyter modelida ifodalash ham mumkin. (2.52-rasm). Bunda har ikkala uglerod atomi ham sp^3 -gibridlangan, uch bog' esa uchala sp^3 -gibrid orbitallarning



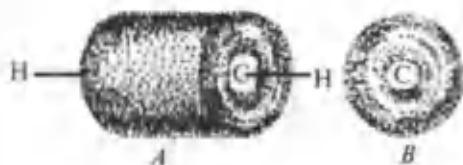
2.51-rasm. sp -gibridlanish va atsetilen molekulasining elektron tuzilishi.

qoplanishidan hosil bo'ladi deb qaraladi (2.52-rasm). Lekin uni bu model atsetilenning ko'pchilik xossalari tushuntirib bera olmaydi. Eng avvalo, sp^3 -gibrid orbitalarning bunday qoplanishida ular kuchli egilishi zarur.

U holda bog'ning mustahkamligi susayadi. Amalda C—C bog'ning juda barqaror. Ikkinchidan, atsetilendagi C—H bog'larining etilen va etandagi xuddi shunday bog'lardan farq qilishi spektroskopik usul yordamida kuzatilgan. Nihoyat, atsetilendagi vodorod atomlari etan va etilendagilarga qaraganda juda harakatchan.



2.52-rasm. Atsetilen molekulasining Poling tavsiya etgan modeli.



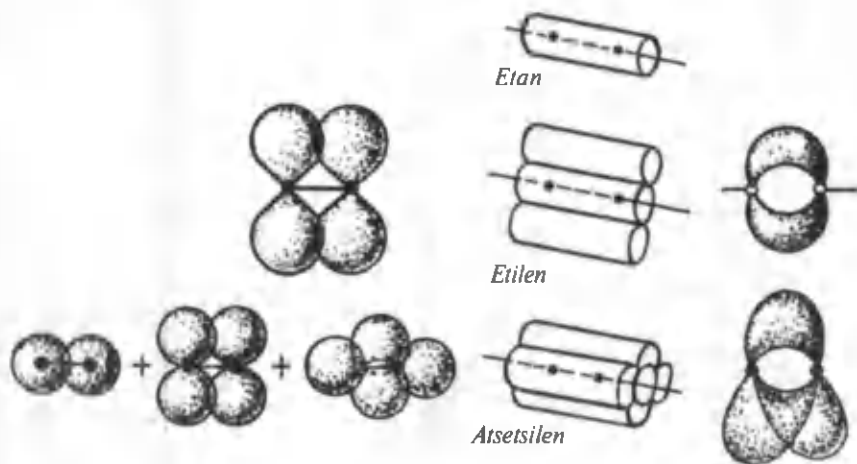
2.53-rasm. Atsetilen molekulasida π -elektron bulutining ko'rinishi. Kesmalar yadrolarni birlashtiruvchi to'g'ri chiziq bo'ylab (A) va unga perpendikulyar yo'nalishda (B) olingan.

Bu ham ular o'rtasida farq borligini ko'rsatadi. $C-H$ bog'lar farq qilsa, tabiiyki, $C-C$ bog'lar ham turlicha bo'lishi zarur, Atsetilendagi π -elektronlar buluti silindrsimon ko'rinishga ega. Yadrolarni birlashtiruvchi to'g'ri chiziq atrofida π -elektron bulutning zichligi kam

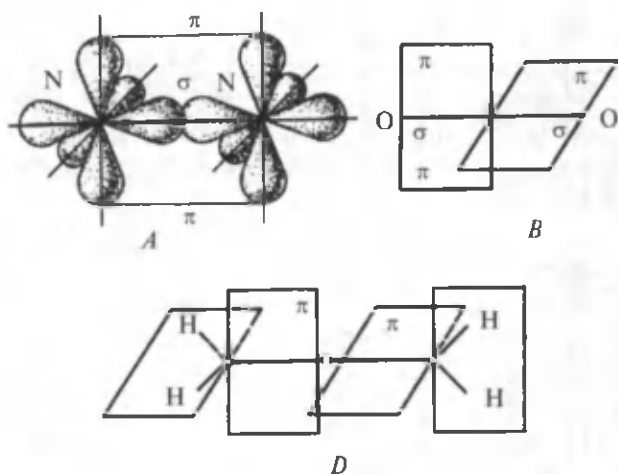
(2.53-rasm), σ -bog'ning elektron buluti esa zich. Etilendagiga o'xshash atsetilenda ham π -bog'larning elektron bulutlari molekulaning yuzasida joylashgani bois tashqi ta'sirlarga chidamsiz va oson uziladi. Etilendagi π -bog'dan farq qilib, atsetilendagi ushbu bog'lar molekula buralganda uzilib ketmaydi (2.54-rasm).

O'zida uchbog' tutadigai ikkita molekulaning tuzilishini ko'rib chiqamiz. $N \equiv N$ molekulasida ikkita π -bog' va bitta σ -bog' mavjud. Azotdagi π - va σ -bog'larning atsetilendagi ana shunday bog'lardan farki shundaki, azot molekulasi hosil bo'lishida gibril emas, balki sof p -orbitallar bir-birini qoplaydi.

Ko'pchilik xollarda ko'rgazmalilik uchun orbitallar chiziq bilan tutashtiriladi. Bu — shu orbitallar bir-birini qoplagan degan ma'noni bildiradi (2.55-rasm, A). Uglerod IV — oksidda kislorod atomlari bitta s -va bitta p -bog' yordamida uglerod atomi esa bilan birikkan. Uglerod atomi sp -gibridlanish holatida (2.55-rasm, B).



2.54-rasm. Oddiy, qo'sh va uch bog'larda elektron bulutlarning joylashishi.



2.55- rasm. Azot (A), CO₂ (B) va allen (B) molekularida elektron bulutlarning qoplanishi.

Allen molekulasida o'rtadagi uglerod atomi sp , chetkilar esa sp^2 -gibridlangan (2.55-rasm, D). Ikkita p-bog'ning elektron bulutlari o'zaro perpendikulyar joylashadi. Shunga ko'ra, CH₂ guruhlar erkin aylanmaydi va ular yotgan tekisliklar ham bir-biriga perpendikulyar. Etan, etilen va asetilendagi C—C va C—H bog'lar uzunliklari va energiyalari taqqoslangan ushbu jadvaldagi qonuniyat kuzatiladi (2.11-jadval).

2.11-jadval

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

Birikma	Bog' uzunligi, Å	Gibridlanish turi	Bog' energiyasi, kkal/mol	Birikma	Bog' uzunligi, Å	Gibridlanish turi	Bog' energiyasi, kkal/mol
CH ₃ CH ₃	1,102	$sp^3-s(C-H)$	102	CH ₃ CH ₃	1,54	$sp^3-sp^3(C-C)$	83
CH ₂ =CH ₂	1,086	$sp^2-s(C-H)$	106	CH ₂ =CH ₂	1,34	$sp^2-sp^2(C-C)$	146
CH≡CH	1,057	$sp-s(C-H)$	121	CH≡CH	1,20	$sp-sp(C-C)$	199

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 p - orbitalga nisbatan kamroq masofaga

cho'zilgan. Boshqacha aytganda, s -orbitali yadro atrofida p -orbitali 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.

sp^3 -gibridlanishda gibrid orbitalda s -orbitalning hissasi 25 % ga teng. Jami 4 ta orbital shundan bittasi s va uchta p - orbitaldir. Bu hissa sp^2 da 33,3 %, sp da 50 % ni tashkil etadi.

Demak, $sp^3 \rightarrow sp^2 \rightarrow sp$ gibridlanish qatorida C—C bog'ning uzunligi kamayib boradi. 2.11-jadval ma'lumotlari bunga muvofiq keladi. Bog' uzunligi qancha kichik bo'lsa, uning mustahkamligi shuncha katta. Shuning uchun etan, etilen, atsetilen qatorida C—C bog' energiyasi ortib boradi. Gibridlanish tavsifining o'zgarishi bilan C—C bog'lar uzunligi va energiyasining o'zgarishidagi qonuniyatlar C—H bog'lar uchun ham xosdir. Farq shundaki, bunda bog'lar uzunligining kamayishi va uning energiyasining ortishi asta-sekin o'zgaradi. (2.11- jadval).

2.12-jadvalda gibridlanish turlarining C—C bog' uzunligiga bog'liqligi keltirilgan.

2.12-jadval

C—C gibridlanish	s - orbitalining s -gibrid orbitaldagi xissasi	Struktura(valent bog'lar nazariyasiga ko'ra)	C—C bog' uzunligi (Å)
sp^3-sp^3	25	>C-C<	1,54
sp^3-sp^2	29	>C-C=	1,50
sp^3-sp	33	$\text{>C-C}\equiv$	1,46
sp^2-sp^2	33	>C-C=	1,46
sp^2-sp	40	$\text{>C-C}\equiv$	1,42
$sp-sp$	50	$\equiv\text{C-C}\equiv$	1,38

C—C gibridlanish	s- orbitalning s-gibrid orbitaldagi xissasi	Ctruktura(valent bog'lar nazariyasiga ko'ra)	C—C bog' uzunligi (Å)
sp^3-sp^3-	33	$>C=C<$	1,34
$sp^2-sp-\pi$	40	$-C=C=$	1,31
$sp-sp-\pi$	50	$=C=C=$	1,28
$sp-sp-2\pi$	50	$-C\equiv C-$	1,20
$sp^2-sp^{2-1/2\pi}$	33	Benzol	1,40
$sp^2-sp^{2-2/3\pi}$	33	Grafit	1,42

Gibrid orbitalda s-orbitalning hisssasi 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. Darhaqiqat, sp^3 -gibridlanish xolatidagi uglerod atomining elektrmanfiyligi 2,5 ga teng bo'lgani hamda, bu qiymat sp^2 -gibridlangan uglerod atomi uchun 2,8 ga, sp holat uchun 3,1 ga teng. Oxirgi qiymat xlor atomining elektrmanfiyligi bilan deyarli bir xil.

Elektromanfiylik $sp^3 \rightarrow sp^2 \rightarrow sp$ qatorda ortib borishi bilan shu gibrid orbitallar hosil kiladigan kimyoviy bog'larning qutblanuvchanligi ham kuchayadi. Gibridlanish turlari bilan C—H bog'larning qutblanuvchanligi darajasining bog'liqligi masalasiga kelganda yana shuni eslatib o'tish kerakki, sp^3-sp^2-sp qatorda C—H bog'larning qutblanganligi ortadi. Uglerod atomining kovalent radiusi esa kamayadi.

sp^3 -gibridlanishni oddiy qilib, quyidagi misol yordamida oddiy qilib tushuntirish mumkin. Loydan yasalgan va quritilgan bitta shar (s-orbital) va uchta gantel (p- orbital) bor deb tasavvur qilaylik. Ularni maydalab tuproq holatiga keltirib, bu kukundan yangidan to'rtta bir tomoni juda kichik, ikkinchi pallasi katta gantelsimon

shakl yasaladi. sp^2 - gibridlanishda bitta shar va ikkita gantel kukun holiga keltirilib, undan uchta bir xil shakldagi gibrid orbital tayyorlanadi. Demak, gibridlanishga atom orbitallari - elektronlar buluti uchraydi. Lekin bu hodisani ba'zi adabiyotlarda «elektronlarning gibridlanishi» deb talqin qilinadi.

Bunday atash umuman noto'g'ri bo'lmasa ham, lekin o'rinli ham emas. Noto'g'ri emasligining boisi shuki, elektron harakati davomida o'zi harakatlanayotgan soha (kontur) ning shaklini «chizadi». Boshqacha aytganda, turli elektronlar juda tez harakati tufayli turlicha «bulut» hosil qiladilar. s -, p -, d - elektronlar deganda ular hosil qiladigan bulutlarning shakli tushuniladi. «Elektronlarning gibridlanishi» degan termin ishlatishga e'tiroz shundan iboratki, gibridlanishga elektronlar emas, atom orbitallari uchraydi. Lekin elektronning o'zi bo'lmasa uning buluti to'g'risida gapirish ham o'rinsiz.

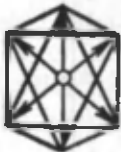
Haqiqatan, gibridlanishdan oldin atom orbitalni band qilgan elektron gibridlanishdan keyin molekulyar orbitalga joylashadi. Lekin har ikala orbital ham aslida elektronlar bulutidir. Elektron bunda elektronligicha qolaveradi. Faqat uning harakatlanish sohasining shakli va energiyasi o'zgaradi xolos. Atom va molekulyar orbitallar qurib qo'yilgan shakllar (energetik pog'onalar) atomlar va molekulalarda doimo mavjud deb qaralgandan keyin «atom orbitallarning gibridlanishi» degan atama ishlatilishi to'g'riroq.

Gibridlanishning boshqa turlari

Gibridlanish faqat uglerod, kislorod, azot atomlari uchun xos xususiyat emas. U ko'pgina boshqa elementlarda ham kuzatiladi. Ularga B, P, S va o'tuvchan metallar kiradi,.

O'tuvchan metallarda gibridlanishda d - orbitallar ishtirok etadi. 2.13 va 2.14-jadvallarda turli orbitallarning gibridlanish turlari va gibrid orbitallarning fazoda joylashishi keltirilgan.

2.13-jadval

Gibrid-lash turi	sp	sp^2	sp^3	sp^3d	sp^3d^2	sp^3d^3
Gibrid-langa bulutlar soni	2	3	4	5	6	7
Gibrid-langa bulutlar holati						
O-atom yadrosi						
Molekulaning shakli	Chiziq-simon	Uchburchak	Tetraedr	Trigonal bipiramida	Oktaedr	Yetti uchli oktaedr

2.14-jadval

Koordinatsion soni	Molekulaning shakli	Gibridlanish holati
2	Chiziqsimon	sp, dp
	Egilgan	p^2, ds, d^2
3	Yassi uchburchak; nosimmetrik yassi	$sp^2, dp^2, ds^2, d^3, dsp$
	Trigonal piramida	p^3, d^2p
4	Tetraedr	sp^3, d^3s
	Noto'g'ri tetraedr	d^2sp, dp^3, d^3p
	Tetragonal piramida	d^4
5	Bipiramida	dsp^3, d^3sp
	Tetragonal piramida	$d^2sp^2, d^4s, d^2p^3, d^4p$
	Yassi pentagonal	d^5, p^2
6	Pentagonal piramida	d^5
	Oktaedr	d^2sp^3
	Trigonal prizma	d^4sp, d^5p
	Trigonal antiprizma	d^3p^3

Kompleks birikmalardagi bog' tabiati

Kompleks birikmalardagi bog'ning tabiati bilan tanishmasdan kimyoviy bog' nazariyasini ko'rib chiqish, to'la bo'lmaydi. Kompleks birikmalar ilk bor sintez qilinishi bilanoq, ularni hosil qiluvchi har bir element o'z atrofida normal valentligiga mos bo'lmagan sondagi atom va guruhlar tutishi ma'lum bo'ldi. Kompleks birikma yuzaga kelganda kompleks xosil qiluvchi toq spinli elektronlari hamda bo'sh orbitallari (s , p , d), shuningdek umumlashmagan juftlari bilan ham ishtirok etadi. Ushbu birikmalar tuzilishini tushuntiruvchi 3 ta nazariya mavjud bo'lib, ulardan birinchi va ikkinchisi tarixiy ahamiyatga ega.

1. VBN ga asoslangan birinchi nazariya. Unga ko'ra kompleks faqat kovalent bog' tufayli vujudga keladi va bog' donor-akseptor mexanizmga asoslangan deb qaraladi. Kompleks hosil qiluvchining orbitallari esa gibridlanishga uchragan (sp , sp^3 , sp^3d , dsp^2 , sp^3d^2). Gibrid orbitallarda ligand yoki addend elektronlarining juftlashgan, lekin umumlashmagan joylashadi. sp^3d^2 , ya'ni oktaedrik konfiguratsiyali komplekslar ko'prok uchraydi. Magniy, kalsiy, skandiy, rubidiy, bariy, marganes, temir, kobalt hamda uch va to'rt valentli kationlar — xrom, alyuminiy, marganes, qalay, qo'rg'oshin oktaedrik $FeSO_4 \cdot 5H_2O$ va $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ oktaedrik komplekslardagi Fe^{2+} va Cu^{2+} sp^3d^2 ($4s4p^34d^2$) yoki $d^2sp^3(3d^44s4p^3)$ gibridlanish holatida. Natijada hosil bo'ladigan oltita gibrid orbitallar oktaedr ko'rinishida joylashadi va ligand H_2O ning orbitallari bilan qoplanib bog' hosil qiladi.

Nazariyaning kamchiliklari:

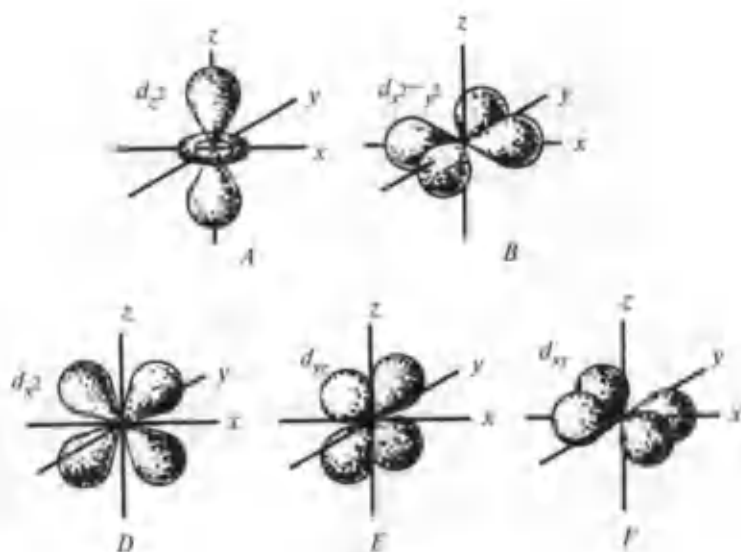
a) Kompleks birikmalarda toq spinli elektron yo'q. Demak, ular paramagnit bo'lishi kerak.

Lekin komplekslarning ko'pchiligi diamagnit

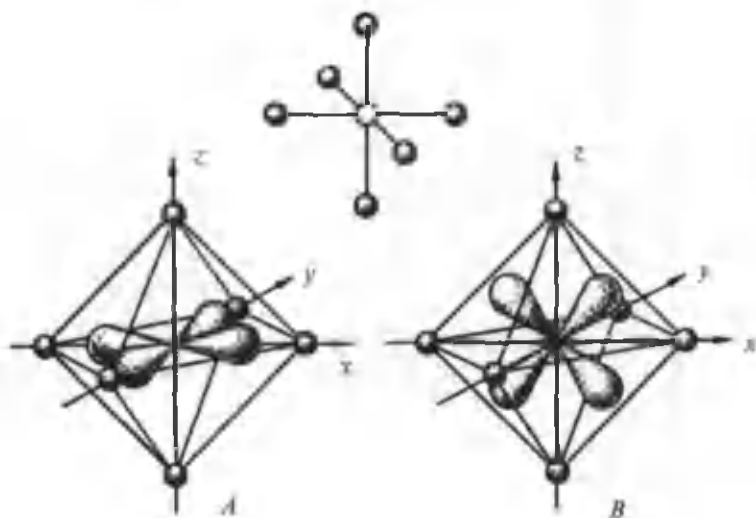
b) Nazariya ligandlar va kompleks hosil qiluvchining d -orbitallari umuman ta'sirlashmadi deb qaraydi. Aslida bunday emas.

II. Kristall maydon nazariyasi. Uning mohiyatini tushunish uchun 5 ta d -orbitalning fazo - atomda joylashishi bilan tanishamiz (2.56-rasm).

d -orbitallarning biri (d_{z^2} , A) Z o'qi bo'ylab, ikkinchisi (B , $d_{x^2-y^2}$) x va y o'qlari bo'ylab joylashadi, ya'ni x va y o'qlari d -orbital pallalarining «ichidan» o'tgan, qolgan uchta d -orbital muvofiq ravishda xz , yz va xy o'qlar hosil qiluvchi tekisliklarda joylashadi. Birinchi holda (d_{xz} , B) z va x o'qlari pallalarning ichidan emas, ikkita pallaning o'rtasida o'tgan. E da Y va Z , F da X va Y o'qlari xuddi shu vaziyatlardan o'tadi.



2.56- rasm. d -orbitallarning fazoda joylashishi.



2.57-rasm. $d_{x^2-y^2}$ va d_{xy} (B) orbitallarning ligandlarning oktaedrik maydonida joylashishi.

A joylashishda elektron zichligi faqat Z , B da X , Y o'qlari bo'ylab maksimal bo'ladi. D , E , F joylashishlarning uchchalarida ham bulut zichligi o'qlap yo'nalishida nolga teng, ikkita o'qning o'rtasida esa maksimal.

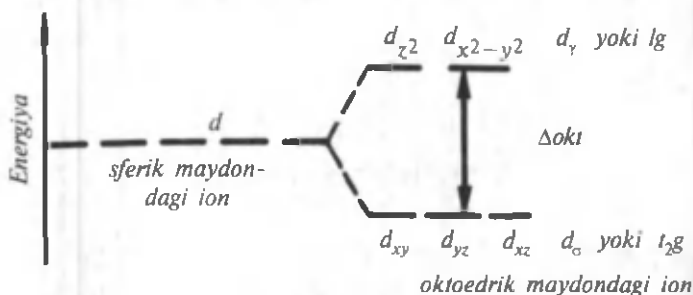
Ligandlari anion bo'lgan biror oktaedrik kompleks berilgan bo'lsin. Oktaedr markazida kompleks hosil qiluvchi (metall), uning uchlarida esa ligandlar joylashadi (2.57-rasm). Chizmadagi A chizmada metallning $d_{x^2-y^2}$, B da esa d_{xy} orbitallari joylashgan.

A chizmada orbitallar pallari ligandlarning ro'parasida, B da esa ikkita ligandning o'rtasida joylashgan. Demak, A da $d_{x^2} - d_{y^2}$ orbitaldagi metallning elektronlari B dagiga nisbatan kuchli itariladi.

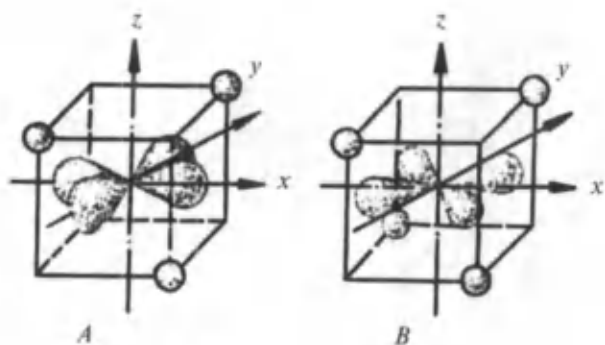
Natijada $d_{x^2} - d_{y^2}$ orbitalning barqarorligi kamayadi va energiyasi ortadi. Agar A ga d_z^2 joylashtirilsa ham uning pallari oktaedrning yuqorisi va pastidagi ligandlar rufarasiga to'g'ri keladi. Bunda ham itarilish kuchli. B ga yoki o'rtadagi chizmaga d_{xz} va d_{yz} orbitallarni joylashtirib, ularda ham pallalar ikkita ligand o'rtasiga to'g'ri kelishiga va itarilishning nisbatan zaif bulishiga ishonch xrsil qilish mumkin. metallning 5 ta d - orbitallarining avval energiyalari bir xil bo'lgan bo'lsa (5 marta «buzilgan»), ligandlar maydoniga kiritilgandan ikkitasi bir xil, uchasi ikkinchi xil energiyali bo'lib qoladi (2.58-rasm).

Uchta bir xil energiyali d -orbitallar (d_{xy} , d_{yz} , d_{xz}) ni dd yoki d_{2g} , ikkita o'xshash energiyali d -orbitallar ($d_{x^2-y^2}$, d_z^2) ni esa d_y yoki lg kabi belgilash qabul qilingan. Ikkita energetik pog'onalar energiyalaridagi farq Δ okt. deb belgilanadi va u ajralish energiyasini bildiradi. Farq qancha ko'p bo'lsa, Δ okt. ning ham shuncha katta bo'lishi ayon. Metall tetraedr markaziga joylashtirilganda, to'rtta ligand kubning uchlariga bittadan keyingi holatni egallaydi. Uning markazida esa metall turadi (2.59-rasm).

Rasmdagi A chizmada $d_{x^2-y^2}$ B da esa d_{xy} , orbital joylashgan.

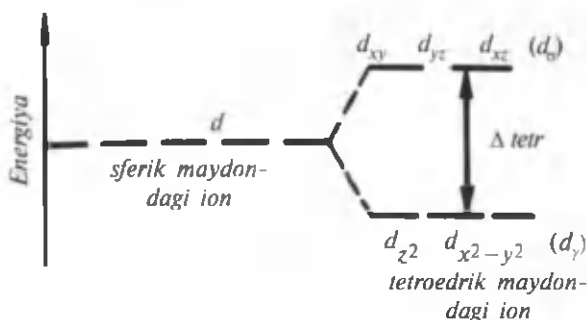


2.58-rasm. Metall d -orbitallari energetik pog'onalarining oktaedrik kompleks ligandlari maydonida ajralishi.

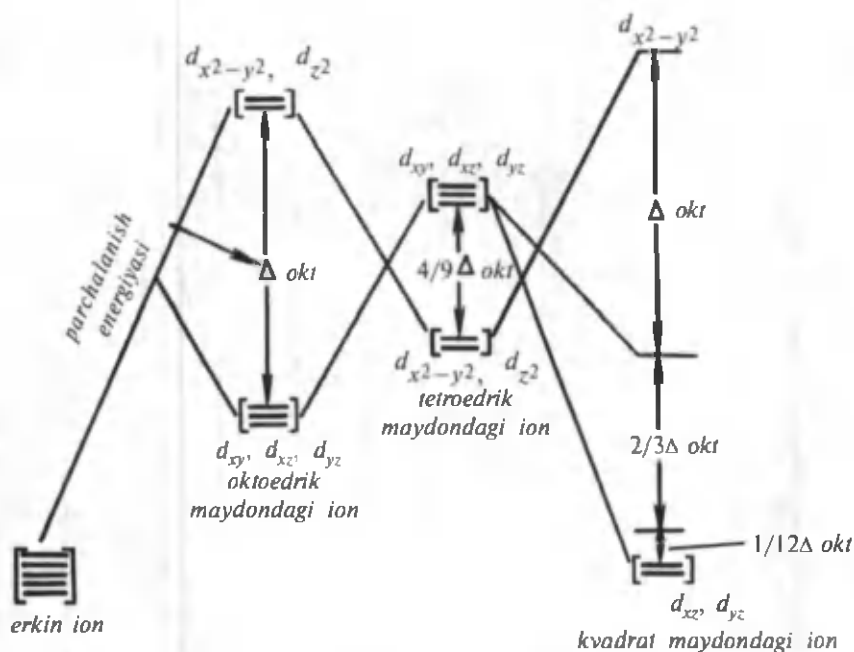


2.59-rasm. Metall $d_{x^2-y^2}$ va d_{xy} orbitallarining ligandlarning tetraedrik maydonida joylashishi.

Endi 2.58-chizmadagiga teskari oktni kuramiz. *A* da d - orbitallar kub tomonlari urtasiga, ya'ni ikkita ligand oralig'iga, *B* da esa pallalar ligandlarga yaqin joylashadi. (Uchta tayoqchadan X , Y , Z o'qlari yasab, hayolan ularga chizmadagidek d -orbitallarni joylashtirib ko'ring.) *A* chizmada d_z^2 opbitalni joylashtirib, uning ham ligandlardan barobar uzoqlikda kubning ikki tomonining o'rtasida, shuningdek *B* da d_{xz} , d_{yz} orbitallar o'rtada joylashmasligiga ishonch hosil qilish mumkin. Bu holda $d_{x^2-y^2}$ va d_z^2 orbitallarning itarilishi kuchsiz va sistema kam energiyaga ega bo'ladi. d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} larning ligandlar bilan ta'sirlashishi kuchli va energiyasi katta (2.60-rasm). Kvadrat maydonda d -orbitallar to'rtta energetik pog'onaga ajraladi. Uchala holat ham 2.61-rasmda keltirilgan. Shunday qilib, d -orbitallarning fazoda joylashishi sabab, oktaedrik komplekslarda metallning d -elektronlarining d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$, (d_γ) orbitallarda, tetraedrik komplekslarda d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} (d_e) orbitallarda, kvadrat



2.60-rasm. Metall d -orbitallari energetik pog'onalarining tetraedrik kompleks ligandlari maydonida ajralishi.



2.61-rasm. Oktaedrik, tetraedrik va kvadrat komplekslardagi metall d -orbitallarining energetik pog'onalari.

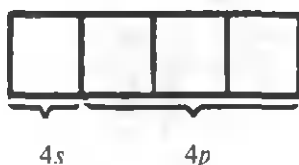
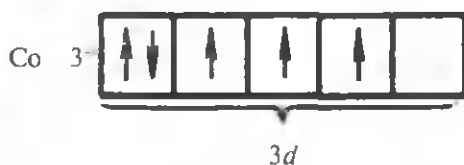
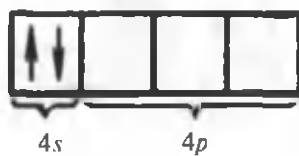
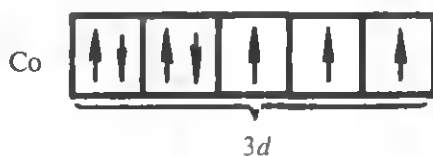
komplekslarda esa $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} orbitallarda joylashishi qiyin. Chunki ularning energiyasi nisbatan katta.

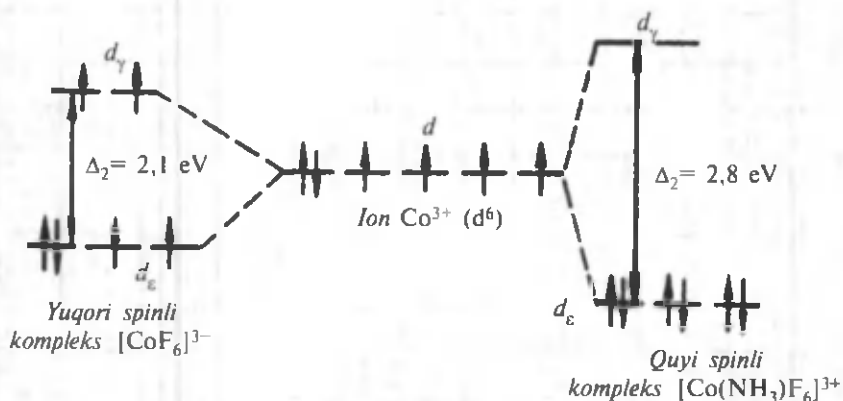
Agar d -orbitallar va ligandlarning ta'sirlashishi uncha kuchli bo'lmasa odatda buni ligand maydoni kuchsiz deyiladi, metall elektronlari xuddi erkin metallidagi yoki maydon bo'lmagandagi metall ionidagidek beshta d -orbital (d_e va d_v) da Xund qoidasiga binoan bittadan joylashadi. Chunki bu holda D okt, ya'ni ajralish energiyasi katta emas d_e va d_v energetik pog'onalar bir-biriga yaqin. Bu tip komplekslarni yuqori spinli komplekslar deb atash qabul qilingan.

Aksincha, ta'sirlashish kuchli, ligand maydoni kuchli bo'lgan hollarda elektronlar energiyasi katta orbitallarni band qilmaslikka intiladi. Buning uchun ular kam energiyali orbitallarda Pauli prinsipiga muvofiq ikkitadan joylashadi (2.62-rasm). Bunday komplekslarni quyi spinli deyiladi. Elektronlar energiyasi kam orbitallarga ikkitadan joylashganda ham sig'may qolgani uchun yuqori energiyali orbitallarni band qilishga majbur. d -orbitallar energetik pog'onalarini ajratish kuchiga qarab ligandlarni quyidagi qatorga joylashtirish mumkin:

Elektronlar soni	Kuchsiz maydon		Kuchli maydon	
	d_{ϵ}	d_{γ}	d_{ϵ}	d_{γ}
1				
2				
3				
4				
5				
6				
7				
8				
9				
10				

2.62-rasm. Oktedrik komplekslarda ligandlarning kuchsiz va kuchli maydoni ta'sirida metallning d -orbitallarida elektronlarning joylashishi.





komplekslar tuzilishini ko'ramiz. Har ikkala kompleksda ham Co musbat uchga teng. Co^{3+} da d -elektronlarning joylashishi qanday bo'lsa, kompleks tarkibidagi Co^{3+} da bu tartib saqlanib qolgan. Ikkita elektron juftlashgan, to'rttasi toq spinli holatda. Bu tushunarli, chunki fluor ioni (F^-) ning d -orbitalar energetik pog'onalarini ajratishi kuchsiz. Δ juda kichik (2,1 eV), ya'ni energiyasi katta d_γ orbitalar erkin metall kationi (Co^{3+}) ning «buzilgan» d -orbitalari energiyasidan salgina farq qiladi xolos. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ da buning aksini ko'ramiz.

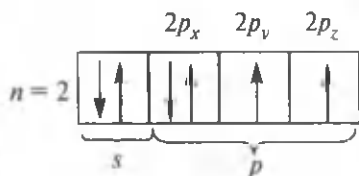
NH_3 ning ajratishi kuchli bo'lganidan Δ ning qiymati katta (2,8 eV). Shuning uchun ham elektronlar energiyasi katta d_γ ga bormasdan, quyi energiyali orbitalar (d_ϵ) ni band qiladi.

Kristall maydon nazariyasi komplekslarning juda ko'p xususiyatlari - diamagnit yoki paramagnitligi, barqarorligi, rangini tushuntirib beradi. Uning kamchiligi komplekslarda manfiy zaryadli yoki dipol ligandlar va kompleks hosil qiluvchi o'rtasida faqat ion ta'sir mavjud deb qaraydi. Boshqacha aytganda, nazariyaga ko'ra kompleks birikmalardagi bog' ion tabiatgalidir. Lekin tadqiqotlar kovalent tabiatli ekanligi ko'rsatdi.

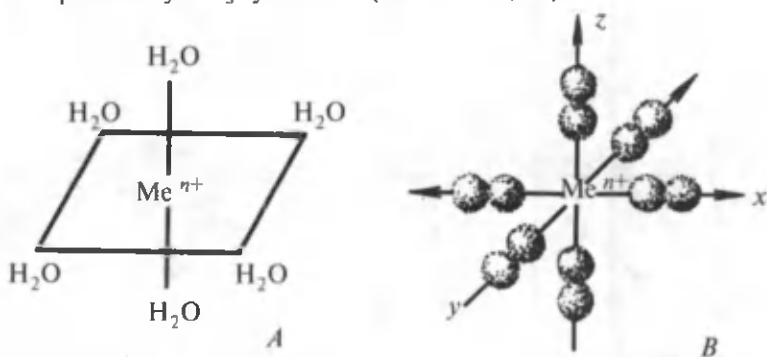
Kristall maydon nazariyasi metall ionining elektronlari ligandlar maydoni ta'sirida bo'ladi, lekin ularning elektron bulutlari bir-birini qoplamaydi - kovalent bog' mavjud emas, metall va liganddagi manfiy zaryadlar elektrostatik ta'sirlashadi xolos degan g'oyaga asoslangan. Nazariya dastlab kristallar xossalarini tushuntirish uchun tadbqiq qilingan edi. Uning nomi ham shundan kelib chiqqan. Kompleks birikmalar tuzilishini va xossalarini tushuntirishda nisbatan mukammali MOU ga asoslangan ligandlar maydoni nazariyasidir.

Kompleks birikmalar tuzilishi va MOU

Kompleks birikmalarga MOU tadbiqini $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{n+}$ tarkibli komplekslar tuzilishi misolida ko'rib chiqamiz. MOU metall kationi va ligandlardan kompleks birikma yuzaga kelganda metall va ligandning AO lari qo'shilib, ulardan MO lar hosil bo'ladi, bu MO ni metall hamda ligandning elektronlari to'ldiradi deb qaraydi. Qo'shilishda metallning $3d$, $4s$ va $4p$ AO lari ishtirok etadi. Bizning misolimizda ligand H_2O bo'lganidan qo'shilishda kislorod atomining $2p_x$ AO larigina ishtirok etadi deyish mumkin. Chunki kompleksda suv molekulasida qutblilik tufayli manfiy zaryadli kislorod atomi joylashgan tomoni bilan Me^{n+} kationga yaqinlashadi. U holda vodorod atomlarining $1s$ -orbitallarini hisobga olmaslik mumkin. Ikkinchidan, kislorod atomining $2p_y$ va $2p_z$ orbitallari vodorod atomlarining $1s$ -orbitallari bilan qoplanganva suv hosil qilish uchun sarflangan.

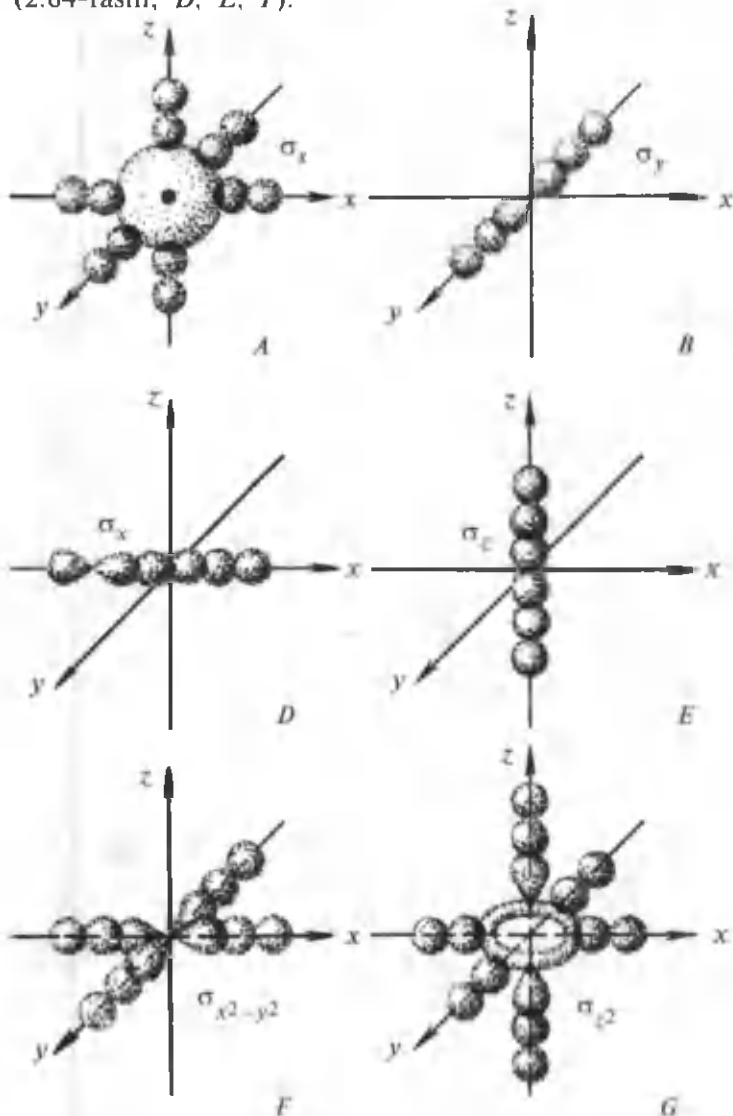


Energetik mulohazalarga ko'ra, $2s$ AO ni ham hisobga olmaslik mumkin. U holda, qoplanishda ishtirok etuvchi AO lar soni 15 ta bo'lib metallning $4s$, $3d$, $4p$, $5s$ va ligand — H_2O molekulasining oltita $2p_x$ orbitallari egadir. Bularning qo'shilishidan ham 15 ta MO hosil bo'ladi. Ular qanday yuzaga keladi? $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{n+}$ oktaedrik kompleks bo'lganligidan undagi ligandning oltita $2p_x$ orbitallari X , Y , Z o'qlari bo'ylab joylashadi (2.63-rasm, B).



2.63-rasm. Oktaedrik kompleksda metall atomi va ligandlarning (A) hamda $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{n+}$ komplekslarda kislorod $2p_x$ AO larining fazoda joylashishi.

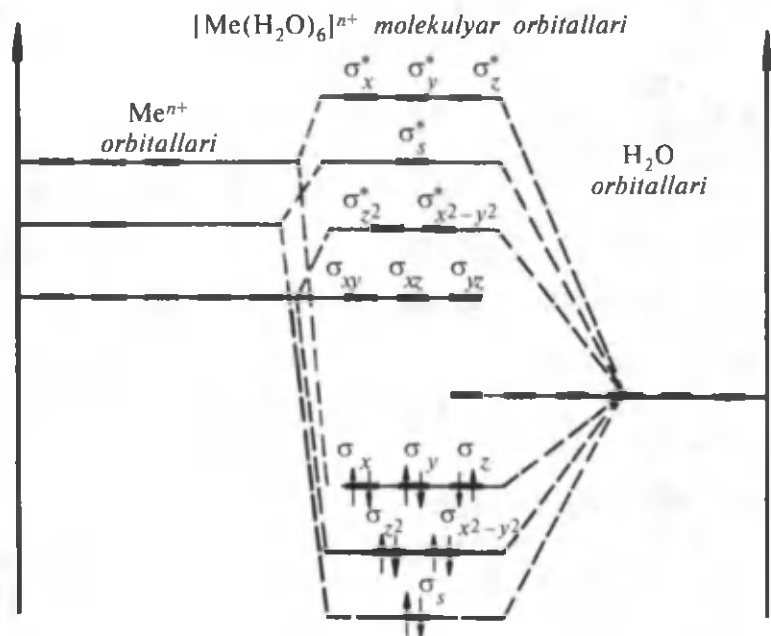
Metallning $4s$ orbitali suv molekulasidagi kislorodning oltita $2p_x$ orbitali bilan qoplanishidan, kompleksdagi barcha atomlarni o'rab oluvchi bog'lovchi MO (σ_g) hosil bo'ladi (2.64-rasm, A). Metall $4p_x$, $4p_y$, $4p_z$ orbitallarining har birining kislorodning $2p_x$ orbitali bilan qoplanishidan yana uchta bog'lovchi MO vujudga keladi. (2.64-rasm, D, E, F).



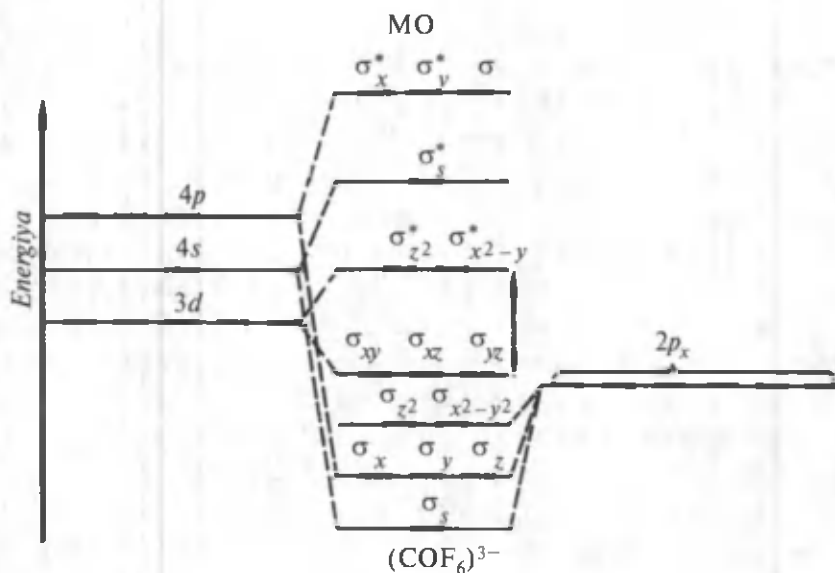
2.64-rasm. $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{n+}$ tarkibidagi kompleksdagi bog'lovchi MO larning hosil bo'lishi.

Bu MO larning har biri ikkita ligand molekulasini va ligandni o'rab oladi. Ularning energiyalari bir xil, faqat fazodagi yo'nalishi bilan farq qiladi. Bu MO larni σ_y , σ_x , σ_z kabi belgilanadi. Metall kation Me^{n+} ning $d_{x^2-y^2}$ orbitali X va Y o'qida yotgan kislorod atomining $2p_x$ orbitallari bilan qoplangan bo'ladi, xolos. Natijada $\sigma_{x^2-y^2}$, bog'lovchi MO hosil bo'ladi (2.64-rasm, D). Kation d_z^2 opbitalida bo'lsa, barcha (6 ta) $2p_x$ orbitallar bilan qoplanish uchun imkoniyat bor (2.64-rasm, E). Endi kationda foydalanilmagan d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} orbitallar qoldi. Ular X , Y , Z o'qlaridan birontasining ham yo'nalishida bo'lmaganidan, $2p_x$ orbitallar bilan qoplangan olmaydi, ya'ni o'zgarishsiz qoladi.

Bular bog'lamaydigan d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} MO lardir. Barcha bog'lovchi MO lar (σ_s , σ_y , σ_x , σ_z , $\sigma_{x^2-y^2}$, d_z^2) ga ajratuvchi MO lar (σ_s^* , σ_y^* , σ_x^* , σ_z^* , $\sigma_{x^2-y^2}^*$, d_z^{*2}) muvofiq keladi. Bu orbitallar qaysi elektronlar hisobiga to'ladi? Masalan, kompleks qiluvchi Ti^{3+} bo'lsa, bu kationda bittagina $3d$ elektron bor. Bitta ligand molekulasini $2p_x$ orbitaldagi juftlashgan elektronlar jami 12 ta elektron bilan MO larni to'ldirishga hissa qo'shadi. 13 ta elektronning



2.65-rasm. $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ kompleksi MO larining energetik pog'onolari va ularning elektronlar bilan to'lishi.



2.66-rasm.

12 tasi oltita bog'lovchi MO larni band qiladi. Qolgan bitta elektron uchta bog'lamaydigan MO larning istalgan birida joylashadi (2.65-rasm). U holda $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ paramagnit bo'ladi xossaga ega bo'lishi zarur. Haqiqatan ham shunday. Bu energetik diagrammani $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ komplekslar uchun ham tadbiq etish mumkin. 2.66-rasmda $[\text{CoF}_6]^{3-}$ ning energetik diagrammasi keltirilgan.

Izoelektron tuzilishlar haqida tushuncha

Bir xil sondagi valent elektronlarga ega bo'lgan molekullarni izoelektron tuzilishlar deyiladi. Bunday molekullarning elektron tuzilishi va xossalari bir-biriga yaqin. Masalan, $\text{:}\ddot{\text{C}}\text{:}::\ddot{\text{O}}\text{:}$ va $\text{:}\ddot{\text{N}}\text{:}::\ddot{\text{N}}\text{:}$ izoelektronlidir. Ularning bog' energiyalari muvofiq ravishda

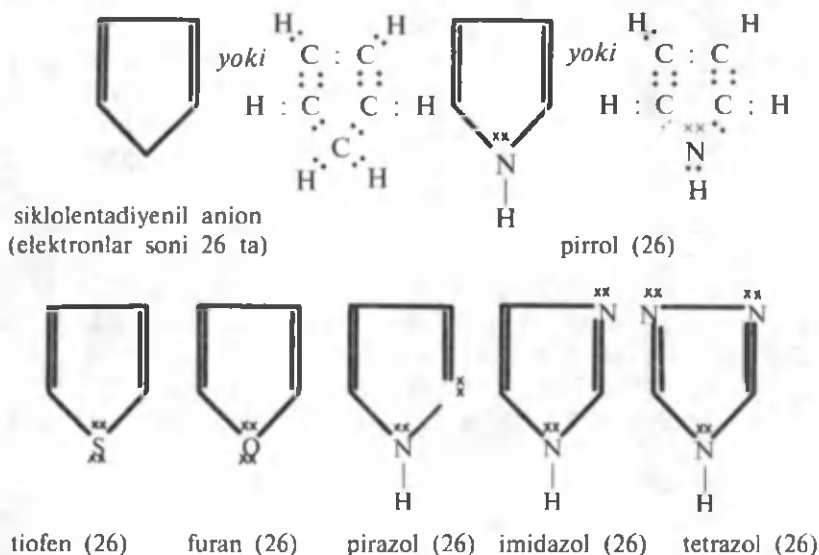
1071,10 va 931,40 kJ/mol o'xshash. Shuningdek $\text{H}::\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}::\text{H}$ qator ham izoelektron tuzilishlarga misol

bo'ladi. Ularda o'ntadan yadro zaryadi va o'ntadan elektron mavjud. Qatorda chapdan o'ngga tomon musbat zaryadlar molekulaning markaziga siljib boradi.

Metanda molekula markazida +6 zaryad joylashgan bo'lsa, vodorod floridda bu +9 ni tashkil qiladi. Uglerod va florining tartib nomeri muvofiq ravishda 6 va 9 ga teng. Natijada uni bu musbat zaryadlarning atrofidagi elektronlar oktetiga tortilishi ham kuchli. Pirovardida CH_4 , NH_3 , H_2O , HF molekullarda, $\text{C}-\text{H}$, $\text{N}-\text{H}$, $\text{O}-\text{H}$, $\text{F}-\text{H}$ bog'larning elektron jufti markaziy atom tomon kuchli siljigan. Natijada, chapdan o'ngga tomon vodorodning kislotaliligi ortadi. Bu shu molekullarning dipol momenti, ionlarga dissosiasiyalanishi kabi xossalariga ta'sir ko'rsatadi. Agar qatordagi $\text{C}-\text{H}$ emas, $\text{C}-\text{C}$, $\text{N}-\text{C}$, $\text{O}-\text{C}$, $\text{F}-\text{O}$ bog'lar bo'lsa, o'rtadagi elektron juft bu atomdan uzoqlashib boradi. Bu ham molekulaning xossalariga ta'sir ko'rsatadi.

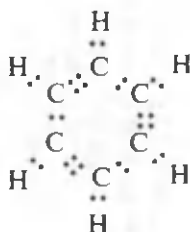
Keltirilgan metan, ammiak, suv izoelektronli qatorda markaziy atomlardan chap tomonida joylashgan umumlashmagan juftlarning shu atomga tortilishi kuchayib borishi ko'rinib turibdi. Bu esa molekulaning qutblanuvchanligi, asoslik kuchi kabi xossalariga ta'sir ko'rsatadi. Quyida keltirilgan organik birikmalar ham izoelektronli qatorlarga misoldir.

Izoelektron tuzilishlar MO larining elektronlar bilan to'lishi o'xshash bo'ladi. Shu bois izoelektron moddalarning elektron tuzilishi va fizik-kimyoviy xususiyatlari o'xshash.





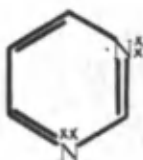
yoki



benzol



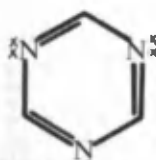
piridin



pirimidin



pirazin



simmetrik-triazin

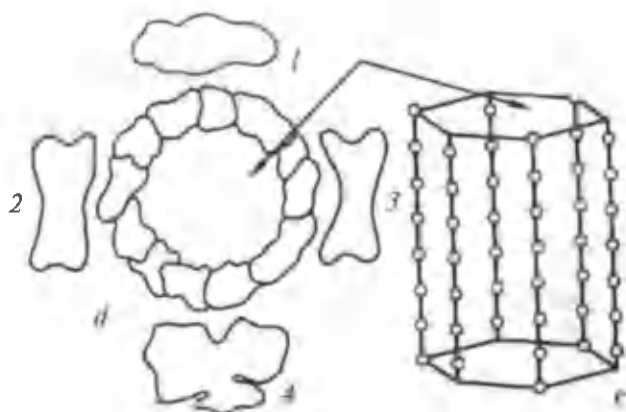
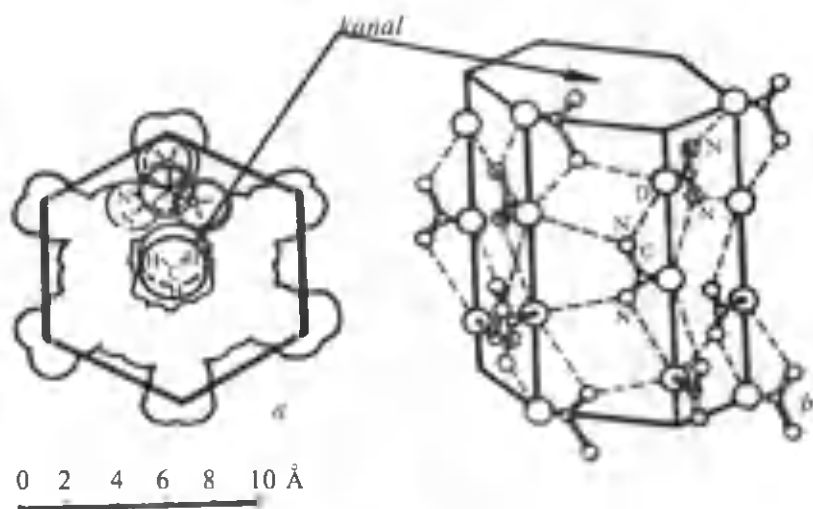
Elektronlar soni 32 tadan

Kimyoviy bog'siz mavjud bo'lgan birikmalar

1941- yili mochevinaning yettita va undan ortiq uglerod atomi tutuvchi normal alkanlar bilan kristall tuzilishli birikmalar hosil qilishi aniqlandi. Dastlab bu birikmalarning tuzilishini tushuntirib bo'lmadi. Chunki efirda erimaydigan, suvda yaxshi eriydigan mochevinaning efirda eriydigan, lekin suvda erimaydigan uglevodorodlar bilan, ya'ni xossalari jihatidan keskin farq qiluvchi mochevina va uglevodorodlarning birikma hosil qilishi kutilmagan hodisa edi. Ushbu birikmalardagi bog' tabiati 1949- yilda rentgentuzilish tahlil usuli yaratilgach ma'lum bo'ldi.

Aniqlanishicha, mochevina molekulari birikmada silindrsimon kanal hosil qilib joylashadi. Kanalning ichida «mehmon» — uglevodorod molekulasini turadi. «Mehmon» va «mezbon» molekulari o'rtasida kimyoviy bog' mavjud emas. U holda kristall panjarada mochevina va «mehmon» molekularini birga tutib turuvchi, kristall panjarani barqaror qiluvchi kuchning tabiati qanday, degan savol tug'iladi. Kristall panjarada mochevina molekularini birga tutib turuvchi kuch ular o'rtasidagi vodorod bog'lardir (2.67-rasm, b). Chizmani chigallashtirmaslik maqsadida rasmda vodorod atomlari ko'rsatilmagan va kislorod atomlarining azot atomlari bilan bog'lanishi keltirilgan.

Vodorod bog'lardan tashqari, mochevina molekulari o'rtasida Van-der-Vaals kuchlari ham mavjud. Bunday tortishish kuchlari mochevina-uglevodorod («mehmon») molekulari o'rtasida ham mavjud. Mochevinaning uglevodorodlar bilan hosil qilgan ushbu mahsulotlarini «suqilib kirish birikmalari» deyiladi. Mochevinaning

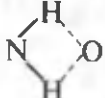


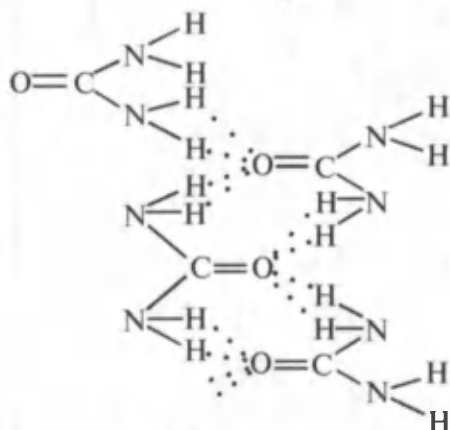
2.67-rasm. Mochevina va *n*-alkaning suqilib kirish birikmalari kristall panjarasining tuzilishi:

a — ko'ndalang kesimi; *b* — yon tomondan ko'rinishi; *d* — 1, 2, 3, 4 lar muvofiq ravishda *n*-oktan, benzol, 3 — metilgeptan va 2, 3, 4-trimetilpentan molekularining o'lchamini ifodalaydi. O'rta halqa hosil qilib kengligi turganlar mochevina molekularidir. Halqa ichidagi silindrik kanal kengligi 1, 2, 3, 4 molekularning o'lchami bilan tengligiga e'tibor bering. *e* — kristall panjaraning yon tomondan umumiy ko'rinishi; doiralar kislorod atomlarini bildiradi.

barcha suqilib kirish birikmalari kristall moddalar bo'lib, ularni geksagonal tuzilishlidir. Mochevinaning kristall panjarasi tetragonal tuzilishli bo'lib, «suqilib kirish birikmalari» yuzaga kelganda u kengayib geksagonal tuzilishga o'tadi. Chunki shundagina «mehmon» molekulari geksagonal kanal ichida qulay joylashadi. Rasmdan ko'rinadiki, kanal «devor»larini o'zaro vodorod bog'lar

yordamida bog'langan mochevina molekulari hosil qiladi. Har qaysi kislorod atomi ikkita, aniqrog'i, har qaysi azot atomidagi ikkitadan, jami to'rtta vodorod atomlari bilan vodorod bog'lar hosil qilib bog'lanadi. Har bir azot atomi ham ikkita kislorod atomi bilan vodorod bog'lar vositasida bog'langan. Demak,

rasmdagi bitta N--O bog', ikkita 



va shunga o'xshash vodorod bog'ni ifodalaydi.

«Suqilib kirish birikmasi» hosil qiladigan uglevodorod mochevinaning geksagonal kristall panjarasi «bo'shlig'i» — kanalga mos kelishi zarur. Kanal ichida ochiq joylar qolmasa, birikma shuncha barqaror bo'ladi. C_7 dan kichik normal tuzilishli uglevodorodlar mochevina bilan suqilib kirish birikmalarini hosil qilmaydi. Chunki kanal ichida ko'p bo'sh joylar qoladi. C_7 dan katta tarmoqlangan zanjirli uglevodorodlar esa, kanal ichiga sig'magani uchun, suqilib kirish birikmalari hosil qilmaydi. Ularning o'lchami kanal o'lchami 5,3 Å dan katta.

«Suqilib kirish birikmalari» aniq stexiometrik nisbatga ega emas. Ularning tarkibi suqilib kiruvchi uglevodorod zanjirining uzunligi bilan bog'liq bo'lib, ayni birikma uchun o'zgarmasdir. Masalan, bir qator birikmalar uchun mochevina: uglevodorod nisbat quyidagicha:

mochevina: *n*- heptan (6:1); mochevina -*n*- oktan (7:1);
 $C_{16}H_{34}$ (12:1); mochevina : *n*- geksadekan
 C_{10} mochevina: *n*- $C_{28}H_{58}$ (21 : 1).
 mochevina: *n*- $C_{28}H_{58}$ (21 : 1).

Ettitadan kam uglerod atomi tutuvchi n- alkanlardan kanalga ikkita va undan ortiq joylashishi ham mumkin. U holda kanal ichidagi ikkita n-alkan molekulasi o'rtasida kamida 2,5E – Van-der-Vaals radiusiga teng bo'shliq qolishi zarur. Bu ta'kidlanganidek, birikma barqarorligining keskin kamayishiga va uning yuzaga kelmasligiga sabab bo'ladi. Zanjirning chetlarida joylashgan funksional guruhlar zanjirning diametridan uncha farq qilmagani uchun suqilib kirish birikmalarini uglevodorodlardan tashqari spirtlar, aldegidlar, mono- va dikarbon kislotalar, oddiy va murakkab efirlar, ketonlar, mono- hamda di-alkil galogenidlar, mono- va di-aminlar, nitrillar xamda dinitrillar, to'yinmagan uglevodorodlar, tiospirtlar, tioefirlar ham beradi. Mochevinaning suqilib kirish birikmalari hosil bo'lganda uglevodorodlar va ularning hosilalari zanjirining uzunligidan tashqari, ularning kimyoviy xususiyati ham muhim rol o'ynaydi. Masalan, uglevodorodlarda suqilib kirish birikmalarini hosil qilish C_7 uglevodoroddan boshlansa, karbon kislotalarda bu n-moy kislotaga, spirtlarda n-geksanolga, ketonlarda esa asetonga muvofik keladi. Lekin ushbu birikmalar va oldin sanab o'tilgan uglevodorodlarning boshqa hosilalari tarmoqlanmagan va to'g'ri zanjir tuzilishli bo'lishi shart.

Tiomochevina ham $S=C \begin{matrix} \nearrow NH_2 \\ \searrow NH_2 \end{matrix}$ kristall panjarasi moche-

vinanikiga o'xshash suqilib kirish birikmalari beradi. Lekin bunda kanal diametri 6,5 Å atrofida bo'lgani uchun unga tarmoqlanmagan tuzilishli uglevodorodlarning kirishi energetik jihatdan qulay emas. Kanal ichida ko'p bush joylar qoladi. Shunga ko'ra, tiomochevina tarmoqlangan zanjirli uglevodorodlar va ularning hosilalari, masalan, 1, 2, 4-trimetilpentan bilan suqilib kirish birikmalari hosil qiladi.

Suqilib kirish birikmalarini amalda sintez qilish oson. Mochevinaning metanoldagi to'yingan eritmasiga suqilib kiruvchi modda qo'shiladi yoki qizdirib suyultirilgan o'sha moddada mochevina eritiladi. Ba'zan uglevodorodning benzol yoki etilen xloriddagi eritmasiga mochevina ta'sir etdiriladi. Mochevinaning suyuq n-heptan bilan suqilib kirish birikmasini olish uchun, har ikkala modda aralashmasi bir necha soat davomida chayqatilishi zarur. Kristall holatdagi uglevodorodlarning xuddi shunday birikmalari ularni 2, 2, 4- trimetilpentan (izooktan) da eritilib, eritmaga mochevina ta'sir ettirish yo'li bilan hosil qilinadi. Erituvchi sifatida ishlatiladigan metanol, benzol, etilen xlorid, izooktanlarning birontasi ham mochevina bilan suqilib kirish birikmasi hosil

qilmaydi. Chunki metanol va etilen xloridlar o'Ichami mochevinaning kristall panjarasi kanali kengligiga nisbatan kichik va benzol xamda izooktanlar hu kanalga sig'maydi. Mochevinaning faqat normal tuzilishli uglevodorodlar bilan suqilib kirish birikmalari hosil qila olish xossasidan benzin tarkibidagi normal zanjir tuzilishli uglevodorodlarni ajratib olish maqsadida foydalaniladi. Chunki ularning bo'lishi benzin sifatining pasayishiga va detonatsiyaga sabab bo'ladi. Barcha suqilib kirish birikmalari ulardagi «bo'shliq» larning tavsifiga qarab uch guruhga ajratiladi.

1. *Panjarasimon tuzilishli birikmalar.* Bularda «bo'shliq» kristall panjara hosil bo'lganda vujudga keladi. Panjarasimon ushbu «suqilib kirish birikmalari» kanalli va kataklilarga bo'linadi. Birinchi tip suqilib kirish birikmalarida «bo'shliq» ning shakli kanalga o'xshaydi. Buni mochevinaning suqilib kirish birikmalari misolida ko'rib o'tildi. Ikkinchi xil birikmalarda suqilib kiruvchi molekula joylashadigan bo'shliq katak ko'rinishida bo'ladi. Bu tip birikmalarning barchasini klatratlar (lotincha «Clathratus» — qamalgan, kiritilgan, «Clatri» — katak) deyiladi.

2. *Molekulyar suqilib kirish birikmalari.* Bular faqat bitta molekula- «mezbon» dagina mavjud bo'lgan «bo'shliq» lar hisobiga vujudga keladi. Odatda «mezbon» ning molekulyar massasi uncha katta bo'lmaydi.

3. *Yuqori molekulyar moddalar hosil qiluvchi suqilib kirish birikmalari.* Bu tip birikmalar «mehmon» ning makromolekula zanjirlari orasidagi bo'shliqqa suqilib kirishidan hosil bo'ladi.

Klatratlarga misollar keltiramiz. Muayyan sharoitlarda metan va suvdan tashkil topgan qattiq qorsimon modda hosil qilish mumkin. Bu moddaning tuzilishini o'rganish natijasida metan molekullari suvning kristall panjarasi orasidagi bo'shliqlarga suqilib kirganligi aniqlangan. Birikma ancha barqaror. Hatto xona haroratida ham o'zgarishga uchramaydi. Xuddi shunga o'xshash birikmalarni boshqa gazlar ham hosil qilishi ma'lum bo'ldi. Bu birikmalarning barchasi kubsimon kristall panjaraga ega ekanligi va panjaraning ikki xil kattalikda bo'lishi aniqlangan.

Birinchi xil panjara 46 ta suv molekulasidan tashkil topadi va uning ichida 6 ta katta, 2 ta kichik katak bo'ladi. Bu kataklarga «suqilib kiruvchi modda»lar — CH_4 , C_2H_6 , H_2S , SO_2 , CO_2 joylashadi. Katta kristall panjara 136 ta suv molekulasini tutadi. Katta va kichik kataklar soni muvofiq ravishda 8 hamda 16 ta. Kraxmalning yod ta'sirida ko'karish reaksiyasida ham klatrat hosil bo'lishi isbotlangan. Bunda yod molekullari kraxmal molekulasining o'rtasida joylashadi. Kraxmalning gidrolizlanish mahsuloti α -

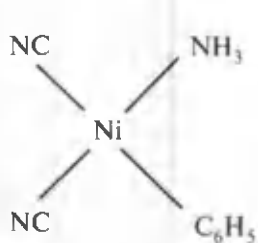
dekstrin yod ta'sirida zangori rang hosil qiladi. α -dekstrin benzol bilan klatrat beradi. Lekin brombenzol molekulasini uning tarkibiga suqilib kira olmaydi. β -dekstrin brombenzol va xatto naftalin molekulasini ham sig'dira oladi. Ammo hajmi katta antrasen bilan klatrat hosil qilmaydi.

«Suqilib kirish birikmalari» ning barchasi beqaror moddalardir. Ularning mustahkamligi odatdagi molekullarga nisbatan o'n martaga kam bo'lib, hatto nisbatan eng barqaror hisoblangani ham suvda eritilganda yoki qizdirilganda dastlabki komponentlarga parchalanadi. Masalan, mochevinaning uglevodorodlar bilan hosil qilgan suqilib kirish birikmasi suvda eritilganda uglevodorod ajralib chiqadi. Chunki suvda erimaydi. Erituvchi sifatida suv o'rnida efir ishlatilsa, uglevodorod efir qavatiga o'tib, mochevinaning o'zi qoladi. Cuqilib kirish birikmasining suyuqlanish haroratini aniqlash maqsadida eritmani kapillyarda qizdirilsa, uglevodorod uchib chiqadi. Qizdirishni davom etdirilsa, qolgan massa mochevinaniki bilan bir xil haroratida suyuqlanadi.

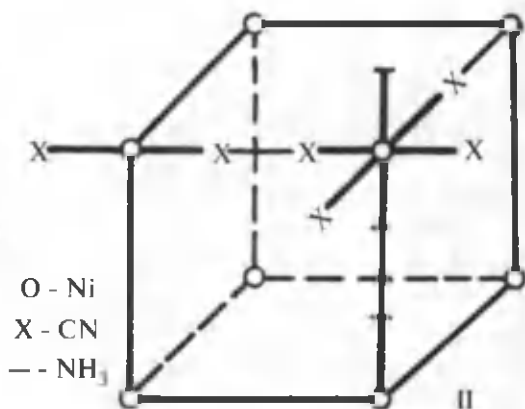
Fenol ham Xe, HCl, HBr, HJ, H_2S , SO_2 , CO_2 , CS_2 , CH_3Br kabi va qator boshqa moddalar bilan klatratlar hosil qiladi. Kristall panjaradagi fenol molekullari (ular 12 ta ekanligi aniqlangan) o'zaro vodorod bog'lar hamda Van-der-Vaals kuchlari yordamida ushlanib turadi. Katakda «mehmon» molekullar soni, ularning o'lchamiga bog'liq. Ikki atomli fenol-gidroxinonning klatratlari ham yaxshi o'rganilgan. Ularda katakda SO_2 , H_2S , CH_3OH va Ar joylashadi. Gidroxinon suqilib kiruvchi moddalar ishtirokida g'ovak β ($d = 1,25 \text{ g/sm}^3$), ularsiz nisbatan zich ($d = 1,35 \text{ g/sm}^3$) α -modifikasiyada kristallanadi. Chunki keyingi holda klatratlar hosil bo'lishi uchun imkoniyat yo'q. Yuqori yog' kislotalarning dezoksixoll kislota bilan hosil qilgan suqilib kirish birikmalari—polein kislotalar ham ancha mukammal o'rganilgan. Xolein kislotalar tabiatda ko'p tarqalgan va kraxmal, oksil, sellyulozalar hosil qiladigan suqilib kirish birikmalari kabi organizmlarda kechadigan jarayonlarda muhim rol o'ynaydi.

Disianoaminobenzol-nikel («Xoffman tuzi») $Ni(CN)_2 \cdot NH_3 \cdot (C_6H_6)$ ning ham avval taxmin qilinganidek nikelning koordinatsion soni to'rtga teng bo'lgan kompleks birikma (I) emas, balki klatrat (II) tuzilishli ekanligi aniqlangan.

Bu birikma (II) da nikel atomlari tetragonal (to'rt qirrali) prizma hosil qiladi. Prizmaning qisqa qirralarida sian guruhlar, uzun qirralarida esa, ammiak molekullari joylashgan. Prizmaning o'rtasi bo'shliq-katakcha ko'rinishida bo'lib, unga benzol molekulasini suqilib kirgan. Har bir nikel atomi bitta tekislikda yotuvchi to'rtta



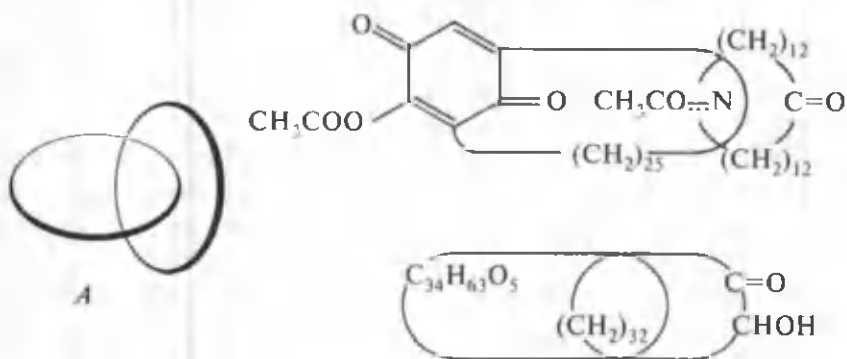
I



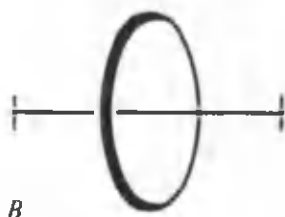
II

sian hamda shu tekislikka perpendikulyar xolatda joylashgan ikkita ammiak molekulari bilan bog'langanligi, ya'ni nikelning koordinasion soni 6 ga tengligi ko'rinib turibdi.

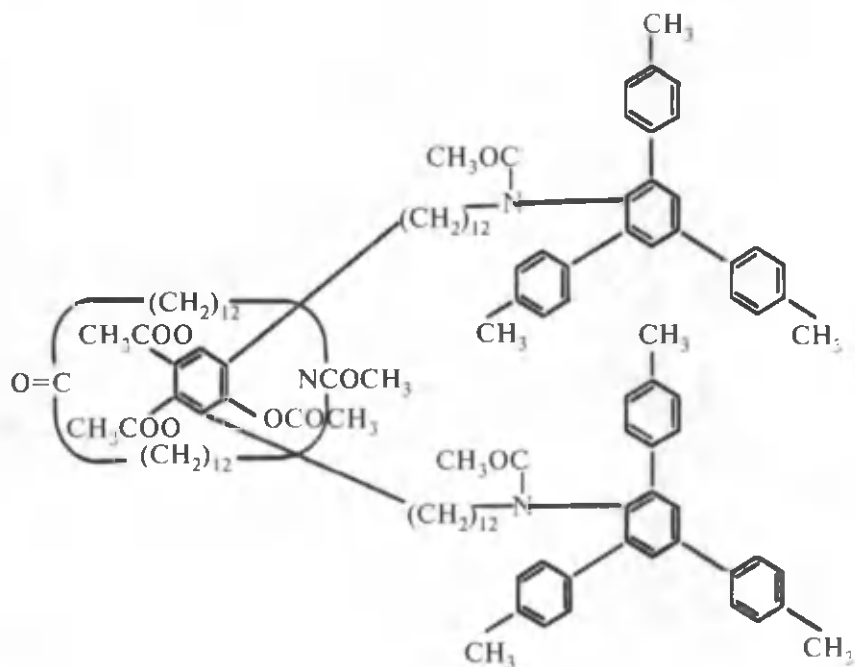
Katenanlar, rotaksanlar va tarmoq birikmalar. Bular kimyoviy bog'siz birikmalarning ikkinchi turiga kiradi. Katenanlar shunday tuzilganki, makrohalqali molekularlar o'zaro mexanik bog'langan:



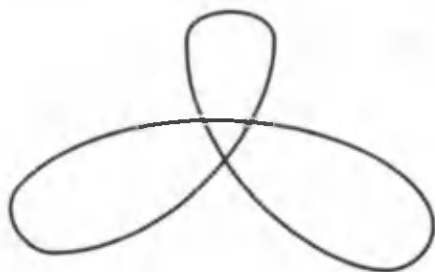
Rotaksanlarda uzun zanjirli biror modda halqali molekulaning ichidan o'tgan bo'ladi. Zanjir uchlarida hajmi katta guruhlar bo'lganidan halqadan chiqib keta olmaydi.



B



Uchinchi tip — tarmoq birikmalar quyidagicha tuzilgan bo'ladi:



4 tipdagi birikmani birinchi marta C. Shill sintez qilgan (1964- y.). Keyinchalik katenan, rotaksan va tarmoq tipidagi birikmalarni DNK hamda RNK oqsillari ham hosil qilishi tajribalar yordamida isbotlangan.

UCHINCHI BOB

ORGANIK BIRIKMALARDAGI ELEKTRON SILJISHLAR

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 tasavvurga ega bo'lish shu molekulaning xossalari oldindan ko'ra bilishga va u qatnashadigan jarayonlarning kechishi xususida muhim xulosalar chiqarishga imkon beradi. Organik birikmalar molekulalaridagi elektron siljishlar ikki xil:

σ - bog'lar	elektron bulutlarining
π - bog'lar	siljishi

Bu siljishlar bilan induktiv va mezomer ta'sirlar misolida tanishamiz.

Induktiv ta'sir

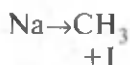
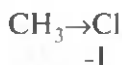
Organik moddalar molekulasining qutbliligi ikki xil bo'ladi.

Doimiy qutblilik — molekulada azaldan mavjud bo'lib, u elektronlarning statik siljishidan vujudga keladi..

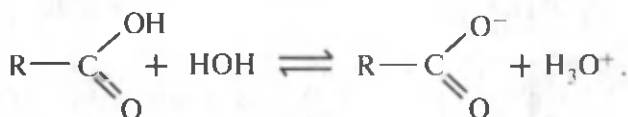
Dinamik yoki vaqtincha qutblanish — molekulaga ikkinchi bir atom yoki zarracha yaqinlashganda sodir bo'ladi. Doimiy va dinamik qutblilikka u-yoki p-elektronlarning siljishi sababchidir. Biror modda molekulasida elektrmanfiyligi yuqori bo'lgan atom yoki guruh bo'lsa σ - bog'ning elektron jufti shular tomonga siljiydi. Aksincha, elektron juftlar atom yoki guruhdan uglerod atomi tomon siljishi ham mumkin. Molekuladagi atomlarning o'zaro ta'siri tufayli vujudga keladigan elektron zichlikning bunday qayta taqsimlanish hodisasi *induktiv ta'sir* deyiladi. Elektron bulutlar faqat u-bog'lar bo'ylab siljiganda induktiv ta'sir vujudga keladi. Agar elektron siljish boshqa atom yoki molekula ta'sirida, reaksiya davomida vujudga kelsa, uni induktomer ta'sir deyiladi.

Induktiv ta'sir ikki xil — musbat va manfiy bo'ladi. Atom va guruhlar elektron bulutlarni o'zidan uglerod atomi tomon siljitsa musbat (+I), aksincha, ularni o'zi tomonga tortsa, manfiy induktiv ta'sir (-I) namoyon qiladi.

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



Atom va guruhlarning induktiv ta'sir kuchini taqqoslash va qanday ta'sir vujudga keltirishini aniqlash uchun shu guruhlarini tutuvchi organik birikmalar tanlab olinadi. Karbon kislotalar olinsa, atom va guruhlarning shu kislotalarning dissotsiatsiyalinishiga ta'siri o'rganiladi:



Gidroksil guruhning elektron buluti uglerod atomi tomon qancha ko'p siljigan bo'lsa, kislota shuncha kuchli bo'ladi. Shunga muvofiq ravishda kislota dissotsiatsiya konstantasining qiymati ham ortadi. Chunki C—O bog' juftini uglerod atomi tomon tortuvchi kuch O—H bog' juftini kislorod atomi tomon siljitadi. Natijada juft vodorod atomi yadrosidan uzoqlashadi va u harakatchan bo'lib qoladi (oson ajraladi). Demak, radikal (R) ni turli atom va guruhlar bilan almashtirib, hosil bo'ladigan karbon kislotalarning dissotsiatsiya konstantalarining qiymatlari aniqlanib, ular bir-biriga taqqoslansa, shu atom va guruhlarning induktiv ta'sir kuchi to'g'risida xulosa chiqarish mumkin. Dissotsiatsiya konstantasi qiymati qancha katta bo'lsa, atom yoki guruh shuncha kuchli manfiy induktiv ta'sir ko'rsatadi. Ko'pgina atom va guruhlarning induktiv ta'sir kuchi shu yo'l bilan aniqlangan:



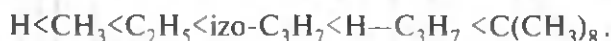
Ushbu qatorda induktiv ta'sir chapdan o'ngga tomon kuchayadi. Tabiiyki, bu manfiy induktiv ta'sirdir (-I). Atom va guruhlarning induktiv ta'sir kuchini ular qatnashadigan birikmalarning dipol momentlarini o'lchash bilan ham aniqlash mumkin (3.1-jadval).

Molekulaning dipol momenti qancha katta bo'lsa, atom va guruhlarning induktiv ta'siri shuncha kuchli.

3.1-jadval

Birikma	Dipol momenti, D (debay)
CH_3-CN	3,94
CH_3-NO_2	3,42; 3,54
CH_3-Cl	1,83
CH_3-F	1,81
CH_3-Br	1,79
CH_3-J	1,64

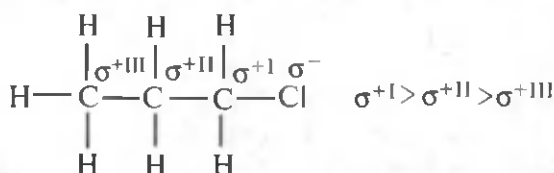
Jadvalda atom va guruhlarining induktiv ta'sir kuchi yuqoridan pastga tomon kamayadi. Turli alkilxlorid va alkil bromidlarning dipol momentlarini o'lchash bilan $R^1 - R^2 - R^3 - Cl$ zanjirli birikmada uglevodorod radikali qancha tarmoqlangan bo'lsa, molekulaning dipol momenti xam shuncha katta bo'lishi aniqlangan. Bu +I shuncha katta degan so'zdir. Darhaqiqat, tajriba natijalari zanjir tarmoqlanishi bilan +I ortishini tasdiqlaydi:



Nima uchun CH_3 va boshqa uglevodorod radikallari +I beradi degan savol tug'iladi. Uglevodorod radikallari neytral bo'lishi kerak edi. Lekin alkanlardagi $C-H$ bog' kuchsiz qutblangan bo'lgani uchun metil guruh uglerodi zaif elektrmanfiylik namoyon qiladi. Yuqori gomologlarga o'tilganda alkan molekulasi chetlarida elektron bulutlar yig'ilib boradi. Molekulaga elektrmanfiyligi yuqori bo'lgan biror atom kiritilsa, radikal o'zida yig'ilgan elektron bulutni o'sha atom tomonga siljitadi. Lekin eslatib o'tish kerakki, alkil guruhlar +I berishining sababini bunday izohlash uzil-kesil isbotlanmagan.

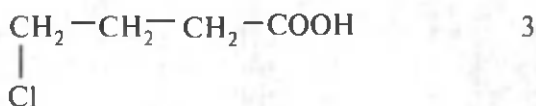
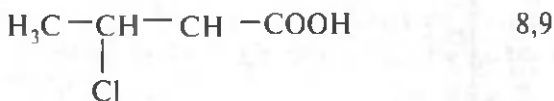
Musbat induktiv ta'sirni faqat alkil guruhlar emas, ortiqcha elektron tutuvchi va shu tufayli uni berishga moyil atom yoki o'rinbosarlar ham namoyon qiladi. Ularga misol tariqasida manfiy zaryadlangan kislorod, oltingugurt va azotni keltirish mumkin.

$NR > O^- > S^-$. Bir nechta uglerod atomidan tashkil topgan zanjirda elektrmanfiy atom yoki guruh tutgan uglerod atomidan uzoqlashgan sari induktiv ta'sir kamayadi:



Buni monoalmashingan moy kislotalar dissotsiatsiya konstantalarining tajribada topilgan qiymatlari yaqqol tasdiqlaydi:

Kislota	K, 10^5
$H_3C-CH_2-CH_2-COOH$	1,5
$H_3C-CH_2-\underset{\begin{array}{c} \\ Cl \end{array}}{CH}-COOH$	13,9



Aniqlanishicha, o'zida qo'shbog', uchbog' tutuvchi barcha moddalar va aromatik halqali birikmalar manfiy induktiv ta'sir ko'rsatadi.

Qo'shbog' uglerodi bilan bog'langan atom yoki guruhning elektr manfiyligi qancha yuqori bo'lsa, qo'shbog'li guruhning induktiv ta'siri ham shuncha katta — $I_{\text{C=O}} > I_{\text{C=NH}}$. Uchbog' tutgan guruhning induktiv ta'siriv qo'shbog' tutuvchinikidan, yuqori:

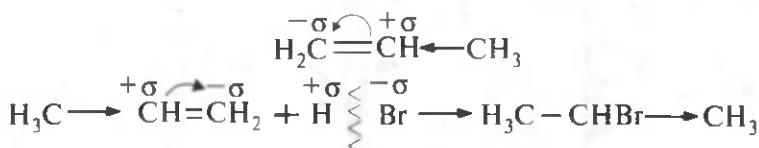


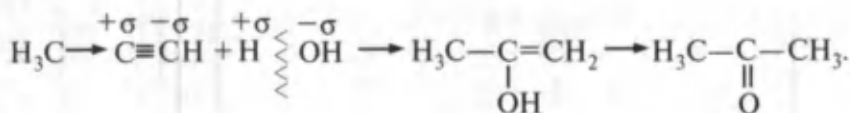
Nima sababdan qo'shbog', uchbog' va fenil guruhi elektron bulutlarni o'zi tomonga tortadi degan savol tug'iladi. $\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{N}=\text{O}$, $\text{C}=\text{O}$ guruhlar va I, Br, Cl, F kabi atomlarning manfiy induktiv ta'siri shu atomlarning yuqori elektrmanfiyligi tufayli vujudga keladi. Ko'rib o'tilganidek, uglerod atomining elektrmanfiyligi sp^3 -, sp^2 -, sp - gibridlanish qatorida ortib borgan uchun qo'shbog', uchbog' va fenil radikalidagi uglerod atomi alkil guruhlarining elektron bulutlarini o'ziga tomon tortadi. Shu hoisdan fenilasetilenda elektron bulutlar fenil radikalidan uchbog' uglerodi tomonga siljigan:



Chunki uglerod atomi atsetilenda sp , fenil radikalida esa sp^2 -gibridlangan.

Mono almashingan etilen va atsetilenlarda radikallarning +I tufayli u-bog'ning elektron buluti almashinmagan uglerod atomi tomon siljiydi va shu uglerod atomi qisman manfiy zaryadlanadi. Elektron bulutlarining bunday siljishi shu uglevodorodlarga vodorod galogenid hamda suvning birikishi mexanizmini belgilaydi:

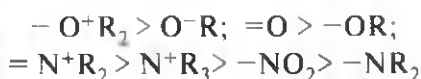




Vodorod atomi qo'shbog'ni hosil qilib turgan uglerod atomlarining vodorodni ko'p tutganiga birikadi (Markovnikov qoidasi). Buning sababi reaksiya tenglamalaridan ko'rinib turibdi. Demak, induktiv ta'sir asosida Markovnikov qoidasining mohiyati oson tushuntiriladi. Quyida keltirilgan qatorda o'rinbosarlar manfiy induktiv ta'sir kuchining kamayib borish tartibida joylashtirilgan:



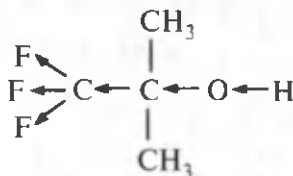
Muayyan atomning elektrmanfiyligi orqas, u ko'rsatadigan $-\text{I}$ ham kuchayadi:



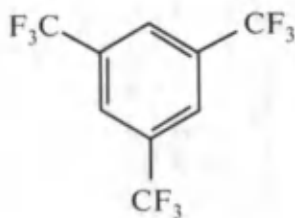
Shuningdek, birikma tarkibida elektrmanfiy atomlar sonining ortishi ham $-\text{I}$ ni keskin oshiradi:

Kislota	$\text{K} \cdot 10^4$
FCH_2COOH	260
F_2CHCOOH	5700
F_3CCOOH	58800

Molekulada induktiv ta'sirning mavjudligi, ko'pincha, uning kutilmagan xossalarga ega bo'lishiga sababchi bo'ladi. Masalan, metil guruhlardan birining vodorodlari ftorga almashingan uchlamchi butil spirt kislota tabiatiga ega:



U hatto karbon kislota tuzlaridan siqib chiqaradi.



1, 3, 5 — tri-perftorbenzol molekulasidagi ftor atomlari aromatik halqaning elektron bulutini kuchli tortgani bois bu modda inert va reaksiyaga kirishmaydi.

Ta'kidlanganidek, kimyoviy reaksiyalar paytida reagent ta'sirida elektronlarning siljishidan dinamik induktiv (induktomer) ta'sir vujudga keladi. Bunday siljish moddaning qutblanuvchanligi tufayli sodir bo'ladi. Molekulyar refraksiya qutblanuvchanlikning o'lchovini bildirgani uchun moddaning refraksiyasini bilgan holda vujudga keladigan induktomer ta'sirning kuchli yoki kuchsizligi xususida xulosa chiqarish mumkin.

Moddaning qutblanuvchanligi bilan uning UB-spektri o'rtasida bog'liqlik mavjud. Qutblanuvchanlik ortishi bilan nur yutilishi kuchayadi (3.2-jadval).

Cl, Br, J qatorda atomlarning o'lchami ortib, sirtqi qavat elektronlarining yadro bilan bog'lanishi susayadi. Elektron bulutlarning yadroga nisbatan siljishi — atomning qutblanuvchanligi ortadi. Qo'shbog'larning elektron bulutlari xuddi shunday oddiy bog'larnikiga nisbatan harakatchan bo'lganidan to'yinmagan birikmalar yuqori qutblanuvchanlikka ega.

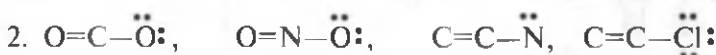
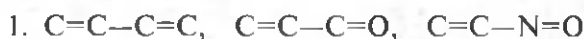
3.2-jadval

Para- $\text{RC}_6\text{H}_4 - \text{N} = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_5$ izomerning UB-spektri ma'lumotlari		
R	λ_{maks}	ϵ_{maks}
H	319	19500
Cl	327	21000
Br	330	23000
J	337	29500

Mezomer yoki rezonans ta'sir

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:



Birinchi holda yonma-yon joylashgan qo'shbog'larning π -elektron bulutlari o'zaro, ikkinchida esa qo'shbog' elektronlari

buluti geteroatomning umumlashmagan jufti buluti bilan qoplanadi.

Tutash sistemalar tutuvchi birikmalar fizik-kimyoviy xususiyatlari bilan tutashmas bog'li moddalardan farq qiladi.

1. Tutash sistemali birikmalarning tajribada aniqlangan yonish, hosil bo'lish va gidrogenlanish issiqliklari additivlik asosida hisoblab topilganidan kichik. Shuningdek, ularning nazariy hisoblab topilgan kovalent radiuslari, bog' uzunligi va molekulyar refraksiyalari tajribada aniqlanganidan katta. Tutashmas birikmalarda esa muvofiglik kuzatiladi. Demak, tutash birikmalar energiyasi kam bo'ladi. Tutashish molekulani barqaror qiladi.

2. Nosimmetrik olefinlar doimiy dipol momentiga ega. Uning manfiy qutbi qo'shbog' uglerodida bo'ladi. Doimiy dipol momentining mavjudligi tutashish tufaylidir:



3. Etilen va butadiyenning UB — spektrlari taqqoslanganda butadiyenda yutilish maksimumi 51 mm ga to'liq uzunligi katta bo'lgan soha tomon siljishi kuzatiladi. Buni batoxrom siljish deyiladi. Tutash zanjir uzunligi ortishi bilan siljish ham kuchayadi.

4. Tutash bog'li birikmalardagi oddiy C—C bog'larning uzunligi etandagi xuddi shunday bog'lga nisbatan ancha qisqa. Tekshirishlar ko'rsatadiki, benzol molekulasidagi barcha C—C bog'larning uzunligi bir xil bo'lib, oddiy va qo'shbog'lar oraliigidir. Benzoldagi oddiy va qo'shbog'lar o'z individualligini yo'qotgan. Xuddi shu holat butadiyen uchun ham xosdir.

5. Tutash birikmalardagi bitta qo'shbog'ning gidrogenlanish issiqligi etilendagi qo'shbog'nikiga nisbatan kichik. Bu fakt tutash qo'shbog'li birikmalarning barqarorligini yana bir bor tasdiqlaydi. Alken va diyenlarning gidrogenlanish issiqligini taqqoslab bunga ishonch hosil qilish mumkin. To'yinmagan birikmaning bir molekulasida gidrogenlanganda ajralib chiqadigan energiya shu birikmaning gidrogenlanish issiqligi deyiladi. Gidrogenlanish jarayonida qo'shbog' uziladi. π -bog' energiyasi 251,04 kJ ga teng. Vodorod molekulasidagi H—H bog' zenergiyasi 435,13 kJ ga teng. Demak, bitta qo'shbog'ni uzib, unga vodorod biriktirish uchun $251,04 + 435,13 = 686,17$ kJ/mol energiya sarflanadi. Qo'shbog'ga vodorod birikkanda ajralib chiqadigan energiya 405,84 kJ atrofida. U holda bitta qo'shbog' gidrogenlanganda $405,84 \cdot 2 = 811,68$ kJ energiya ajraladi. Chunki ikkita C—H bog' hosil bo'ladi. Bu miqdor sarflanadigan energiyadan $811,68 - 686,07 = 125,61$ kJ ko'p. Gidro-

genlanish jarayonida shuncha energiya ajralib chiqadi. Bitta qo'sh-bog'li turli alkenlarning gidrogenlanish issiqligi taxminan bir xil va 126,77 kJ/mol ga teng.

Ikki yoki undan ortiq qo'shbog' tutadigan birikmalarda gidrogenlanish energiyasi muvofiq ravishda $n \cdot 126,77$ kJ/mol ga teng bo'lishi zarur. qo'shbog'lar bir-biridan ikkita oddiy bog' orqali ajratilgan birikmalarda bu qonuniyat kuzatiladi. Lekin qo'shbog'lar bitta oddiy bog' bilan ajratilgan, ya'ni-tutash birikmalarda bunday additivlik kuzatilmaydi (3.3-jadval).

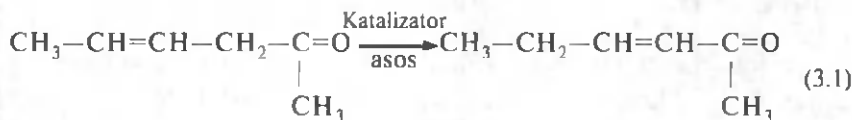
3.3-jadval

Diye	ΔH gidrogenlash, kJ/mol	Diye	ΔH gidrogenlash, kJ/mol
Pentadiyen-1,4	254,38	2-metilbutadiyen-1,3	223,42
Geksadiyen-1,5	255,13	(izopren)	
Butadiyen-1,3	238,90	2,3-dimetilbutadiyen-1,3	225,51
Pentadiyen-1,3	226,35	Propadiyen-1,2 (allen)	298,31

Ko'rinib turibdiki, tutashmas birikmalar pentadiyen-1,4 va geksadiyen-1,5 da additivlik mavjud. Butadiyen-1,3 va pentadiyen-1,3 da esa tajribada topilgan gidrogenlanish energiyasi muvofiq ravishda 238,90 va 226,35 kJ/mol ga teng. Bu miqdorlar kutilgani (253,55 kJ/mol) dan 14,64 va 27,19 kJ ga kam. Demak, butadiyen-1,3 va pentadiyen-1,3 molekullari ikkita qo'shbog' bir-biridan ikkita oddiy bor orqali ajralgan molekullarga nisbatan muvofiq ravishda 14,64 va 27,19 kJ energiyani kam tutadi.

Tutash birikmalarining kimyoviy xossalari ham tutashmas moddalarnikidan farq qiladi.

1. Bir-biridan ikki yoki undan ortiq oddiy bog'lar bilan ajratilgan, (tutashmas) qo'shbog'li birikmalar oson izomerlanib, tutash sistemali holatga o'tadi. Buni qo'shbog' migratsiyasi deyiladi.



2. Benzolda uchta qo'shbog' bo'lishiga qaramasdan, unda biriktirib olish reaksiyalari qiyin, o'rin olish reaksiyalari esa oson boradi. Butadiyen ham biriktirib olish reaksiyalarida alkenlar uchun xos bo'lmagan xususiyatni namoyon qiladi. Bu butadiyen mole-

kulasidagi qo'shbog'lar o'z individualligini yuqotganligini tasdiqlaydi.

OH

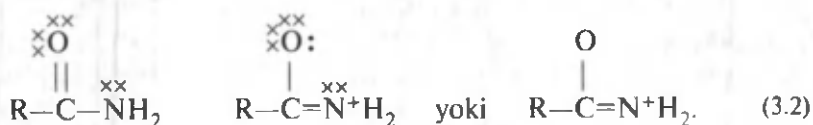
3. Karbon kislotalar $R-C(=O)OH$ dagi karbonil guruh ketonlardagi xuddi shu guruh uchun xos reaksiyalarga kirishmaydi. Shunga

NH_2

o'xshash, amidlar $R-C(=O)NH_2$ ning asos xossasi aminlarnikidan keskin farq qiladi. Qolaversa, amidlardagi $>C=O$ va $-NH_2$ guruhlar aldegid va ketonlarning hamda, aminlarning reaksiyalarini bermaydi.

Xullas, tutash birikmalar o'ziga xos xususiyatlarga ega bo'lib, ularni moddalarning bizga ma'lum bo'lgan tuzilish formulalari yordamida ifodalab bo'lmaydi*. Tutashishni ko'rgazmali ifodalashning turli usullari mavjud bo'lib, shulardan biri rezonansdir.

Rezonans valent bog'lar nazariyasiga asoslanadi. Amidlar tarkibida karbonil va aminoguruhlar bo'lishiga qaramasdan, ular uchun alohida molekulada mavjud bo'lganlarida namoyon qiladigan xususiyatlar xos emasligi ma'lum. Amidlarning an'anaviy formulasiga binoan, ular ega bo'lishi lozim bo'lgan xossalar amalda kuzatilmaz ekan, amidlarning tuzilishini ifodalovchi an'anaviy formula mukammal emas, yoki amidlar bizga ma'lum tuzilishga ega emas. Molekuladagi atomlarning joylashish tartibi kimyoviy va fizik usullar yordamida uzil-kesil aniqlangani, hisobga olinsa, keyingi xulosamiz o'rinsiz. Amidlar aynan biz bilgan tuzilishga ega. U holda amidlar uchun ulardagi elektronlar taqsimlanishini ifodalovchi boshqa tuzilish formulasi yozilsa, to'g'ri bo'ladi. Bunda ham atomlarning joylashish tartibi o'zgarmasdan, avvalgicha qoladi:



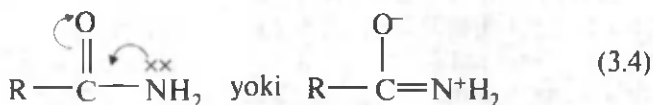
Biroq, bu formula ham amidlarning barcha xossalarini to'la aks ettirmaydi. Masalan, (3.2) tuzilishli ega molekulaning dipol momentiga juda katta bo'lishi zarur. Lekin amidlarning dipol momenti juda kichik. U holda (3.1) va (3.2) tuzilishlar amidlardagi elektronlar taqsimlanishini aniq aks ettirmaydi degan xulosa kelib

* Bu faqat amidlar uchun emas, barcha tutash birikmalarga taalluqlidir.

chiqadi. Real taqsimlanish (3.1) va (3.2) tuzilishlarning o'rtachasi (3.3) ga muvofiq keladi:



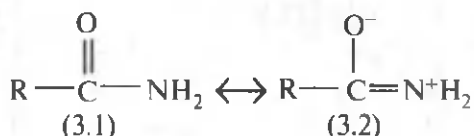
Amidlardagi elektronlar taqsimlanishi (3.1) va (3.2) tuzilishlarning o'rtachasi hisoblangan (3.3) tuzilish bilan ifodalanishi turli xil usullar yordamida isbotlangan. (3.3) formuladagi uzoq chiziq $\text{C}=\text{O}$ qo'shbog'ining π -elektronlari hamda azot atomi bo'linmagan juftining $\text{C}-\text{O}$ va $\text{C}-\text{N}$ bog'lar o'rtasida tarqalganligi ko'rsatadi. $-\sigma$ va $+\sigma$ ifodalar elektron bulutlarning taqsimlanishi natijasida belgi qo'yilgan atomlardagi hosil bo'lgan ta'siriv zaryadlarni (II bob) bildiradi. Qo'shbog' va umumlashmagan juft elektronlarining taqsimlanishi egik strelkalar bilan ham ifodalanadi:



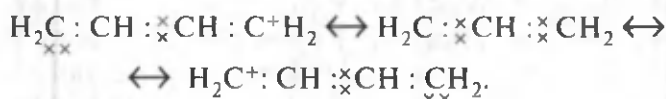
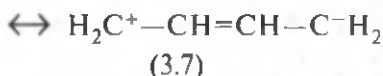
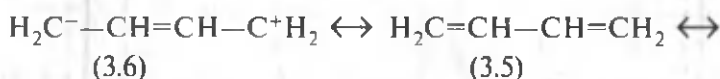
Strelkaning dumi elektron juftning qayerdan siljishi, uchi esa qayerga siljishini ko'rsatadi. Masalan, qo'shbog'dan biror atom tomon yo'nalgan strelka qo'shbog' juftining shu atomning bo'linmagan juftiga aylanganini, aksincha, bo'linmagan elektron juftidan oddiy bog' tomon strelka esa shu elektron juft oddiy bog' yonida qo'shbog' hosil qilishini anglatadi. Shunday qilib, qo'shbog' va azot bo'linmagan juftining elektronlari molekuladagi atomlar o'rtasida an'anaviy tuzilishlar yordamida ifodalab bo'lmaydigan ko'rinishda taqsimlangan. (3.1) va (3.2) lar turlicha — kanonik, rezonans, chekka tuzilishlar deb nomlanadi. Ularni elektron izomerlar yoki izoelektron tuzilishlar (II bob) ham deyiladi.

Louri tutash birikmalardagi elektronlarning bunday siljishi doim mavjud emas, faqat reaksiya paytidagina sodir bo'ladi deb hisoblasa, Ingold bu ular moddalarning normal holatida ham bo'lishi mumkin, degan fikrni bildiradi. Molekulaning normal holatida kuzatiladigan elektronlarning bunday siljish mexanizmini mezomer yoki rezonans ta'sir deyiladi. Agar ushbu siljishlar molekulaning g'alayonlangan holatida, aytaylik, reaksiya paytida unga reagent yaqinlashishi tufayli sodir bo'lsa, uni elektromer ta'sir deb atash qabul qilingan.

Rezonans tuzilishlar bir-biridan $\leftrightarrow$ kabi uchi o'tkir chiziqlar bilan ajratiladi:



Ikki tomonlama strelka molekuladagi elektronlarning turlicha juftlashganligini ko'rsatadi va bular muvozanatdagi tuzilishlar degan ma'noni anglatmaydi. Boshqacha aytganda, elektron juftlar bir atomdan ikkinchisiga «sakrab» o'tishi tufayli goh (3.1), goh (3.2) tuzilishlar hosil bo'lib turadi deb qarash noto'g'ri. Demak, rezonans nazariyasining mohiyati tutash tuzilishli birikmalar molekulasining real holatini yoki ulardagi elektronlar taqsimlanishini bitta tuzilish bilan ifodalab bo'lmazligidadir. Real taqsimlanish rezonans tuzilishlarning o'rtachasi hisoblangan mezomer tuzilishga muvofiq keladi. Ushbu tuzilishlar molekulaning normal holatida real mavjud emas va faqat tasavvurimizdagi tuzilishlardir. Shu bilan birga ularning birortasi molekulaning g'alayonlangan holatida mavjud bo'lishi mumkinligini inkor etib bo'lmaydi. Bir tomondan real molekulaning real tuzilishi noreal tuzilishlar orqali ifodalanishi g'ayritabiiy bo'lib ko'rinadi. Lekin bunga sabab, valent bog'lar nazariyasi yoki lokallangan elektron juftlar usulining mukammal emasligidir. Endi butadiyen molekulasining rezonans tuzilishlariga to'xtalamiz. Elektronlarning mezomer siljish mexanizmica ko'ra butadiyen molekulasida ushbu formulalar yordamida ifodalanishi mumkin:

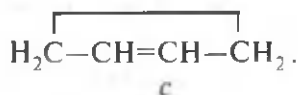


Tenglamadan butadiyen molekulasiga uchta rezonans tuzilish bilan muvofiq kelishi ko'rinib turibdi. (3.5), (3.6), (3.7) strukturalarning birortasi ham butadiyen molekulasining haqiqiy tuzilishiga muvofiq kelmaydi. Real tuzilish ana shu uchta holatni ham o'zida birmuncha aks ettiruvchi mezomer (3.8) tuzilish bilan ifodalanadi:



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. (3.8) tuzilishda molekuladagi elektronlar taqsimlanishi ko'rgazmali ifodalangan. Qo'shbog' elektronlaridan uchasi to'rtta uglerodda, qolgan bitta ham shu to'rtta uglerod atomlarida taqsimlangan.

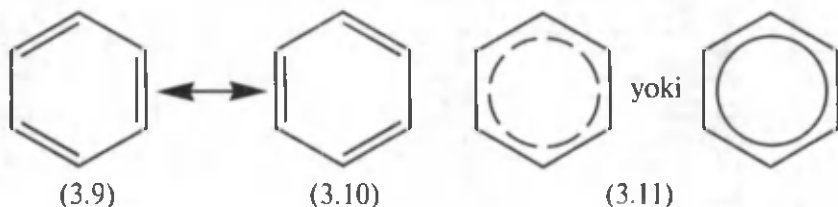
Butadiyen uchun boshqa rezonans tuzilish ham yozish mumkin:



Uning mezomer tuzilishga qo'shadigan hissasi juda kam bo'lishiga qaramay, *c* tuzilish butadiyenga 1,4-birikishning sababini yaxshi tushuntiradi.

Mezomer tuzilishni rezonans tuzilishlarning gibridi deb qaraladi. Bu mezomer tuzilishga har qaysi rezonans tuzilish o'z hissasini qo'shadi, degan so'zdir. Biror molekula ikki yoki undan ortiq rezonans tuzilishga ega bo'lsa va ularning ikkitasi yoki hammasi ekvivalent bo'lsa, ushbu tuzilishlarning mezomer tuzilishga qo'shadigan hissaları ham bir xildir. Butadiyendagi (3.6) va (3.7) tuzilishlarning hissaları bir xil. Chunki ular ekvivalent tuzilishlardir.

Benzol molekulasining Kekule taklif qilgan ikkita rezonans tuzilishlari (3.9) va (3.10) ning real tuzilish (3.11) ga qo'shadigan hissaları baravar:



(3.9) va (3.10) tuzilishlarning bittasidan oddiy bo'lgan bog'ning ikkinchisida qo'shbog' ekanligi ko'rinib turibdi. Shu boisdan real bog' uzunligi oddiy va qo'shbog' oralig'iga muvofiq keladi. Bunday holat butadiyenda ham ko'rilgan edi. Hissaları bir xil degan so'z aslo, gibril tuzilishdagi benzol molekulalarining yarmisi (3.9) qolgan qismi (3.10) ga muvofiq keladi yoki (3.9) tuzilish (3.10) ga o'tib turadi degani emas. Aslida benzolning barcha

molekulalari bir xil tuzilishga ega bo'lib, u (3.9) va (3.10) oralg'idagi tuzilishdir. Rezonans tuzilishlardan qaysi biri real (gibrid) tuzilishga yaqin bo'lsa, gibrid tuzilishda uning hisssasi ko'proq bo'ladi. Masalan, butadiyenning real tuzilishiga (3.5) rezonans tuzilish birmuncha yaqin va gibrid tuzilishda uning hisssasi ko'p. Real tuzilish (3.5) ga ko'proq o'xshaydi.

3.4-jadval

Birikma	Rezonans energiyasi, kJ/mol	Birikma	Rezonans energiyasi, kJ/mol
1	2	3	4
Benzoid aromatik birikmalar			
Benzol	154,62		
Naftalin	255,22		
Anratsen	349,36		
Fenantren	381,99		
Benz - [s] - fenantren	458,56		
Piren	455,63		
Naftasen	460,24		
Benz-[a]-antrasen	466,93		
Xrizen	487,43		
Trifenilen	491,62		
Perilen	528,43		
Stirol	159,41		
trans-Stilben	321,74		
Difenil	309,61		
Geterotsiklik birikmalar			
Furan	66,11		
Pirrol	88,70		
Tiofen	120,08		
Piridin	96,23		
Indol	194,56		
Karbazol	308,77		
Xinolin	197,90		

1	2	3	4
Nobenzoid birikmalar			
Azulen	138,07	1,3-siklo-pentadiyen	6,69
Difenilen	71,55	Atsetamid	71,12
Tsiklooktatetrayen	20,08	Tsirkakislota	58,58
Fulven	46,02	Tsirkaangidrid	125,52
Geptafulvalen	121,34	Atsetofenol	154,80
Geptafulvn	58,58	Anilin	167,36
Tropolon	87,86	Uglerod (IV)-oksid	112,97
		Uglerod (II)-oksid	439,32
		Fenol	150,62
		Etilatsetat	75,31
		Fenilatsetilen	146,44
		Toluol	146,44

Rezonans tuzilishlar bir-biridan qancha kam farq qilsa, tutasish tufayli molekulaning barqarorligi shuncha yuqori. Ularning qaysi birida qo'shbog'lar soni ko'p bo'lsa, u real tuzilishga shuncha yaqin bo'ladi. Boshqa sharoitlar bir xil bo'lganda zaryadli rezonans, tuzilishlar zaryadsizlarga nisbatan energetik jihatdan beqaror va ularning gibrid tuzilishga qo'shadigan hissalar ham kam. Butadiyenning (3.6) va (3.7) tuzilishlari gibrid tuzilish (3.5) ga nisbatan kam hissa qo'shadi. Qolaversa, zaryadsiz tuzilish real tuzilishga juda yaqin bo'ladi.

Har qaysi rezonans tuzilish muayyan energiyaga ega. Gibrid tuzilishning energiyasi alohida rezonans tuzilishlarnikidan ancha kam. Shu boisdan butadiyen molekulasini kutilganidan 17,64 kJ/mol ga barqaror. Valent tuzilishga muvofiq keluvchi molekula energiyasining kutilganidan kichik bo'lishini rezonans yoki mezomeriya energiyasi deyiladi. Butadiyen molekulasining rezonans yoki mezomeriya energiyasi 17,64 kJ/mol ga teng. Benzol uchun 150,62 kJ/mol. Rezonans energiyasini delokallanish energiyasi ham deyiladi. 3.4-jadvalda turli birikmalarning rezonans energiyalari keltirilgan.

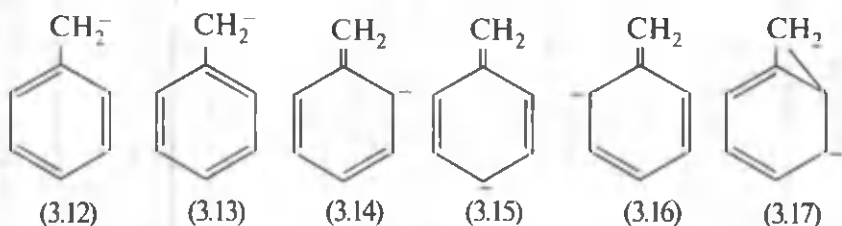
Rezonans asosida nosimmetrik olefinlarda doimiy dipol momentining mavjudligini ham oson tushuntirish mumkin. $\text{CH}_3=\text{CH}=\text{CH}_2$ propilen uchun yana ushbu rezonans tuzilishni yozish mumkin:



Bu tuzilishlarning gibridi real molekulani ifodalaydi.

$CH_3 \text{---} CH \text{---} CH_2$ da qo'shbog'ning ikkita elektroni uchta uglerod atomlari o'rtasida taqsimlangan. Propilendagi C—C oddiy bog' uzunligi 1,50Å etandagidan 1,54Å qisqa. Rezonans tuzilishlar energiyalari haqidagi qonuniyatlarni ko'rib o'tamiz.

1. Rezonans tuzilishlardan qaysi birining energiyasi kichik bo'lsa, gibrid tuzilishda o'sha tuzilishning hisssasi katta. Misol ko'ramiz.

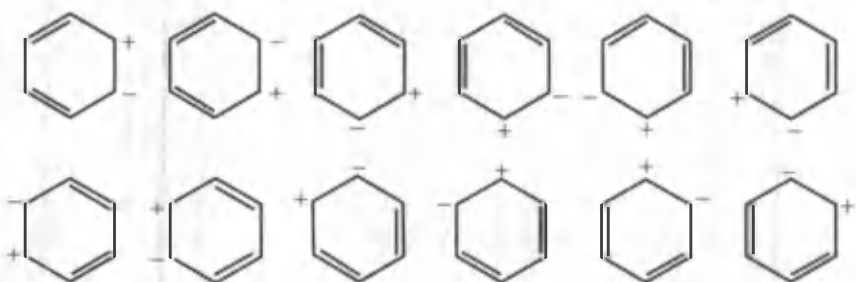


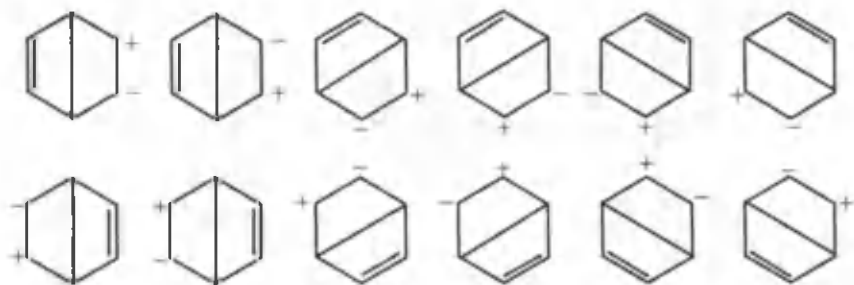
Benzil anioniga oltita rezonans tuzilish muvofiq keladi. 3.17 tuzilishni hisobga olmaslik mumkin. Chunki CH guruh bilan orto-holatdagi uglerod atomi orasidagi masofa boshqa barcha C—C bog'lardagiga nisbatan uzoq. Natijada bog' zaif va (3.17) tuzilish qolgan beshta tuzilishga nisbatan beqapop va gibrid tuzilishga eng kam hissa qo'shadi. MOU bo'yicha qilingan hisoblashlar boshqa tuzilishlarning gibrid tuzilishga qo'shadigan hisssasi quyidagi tartibda kamayishini ko'rsatdi:



(3.17) tuzilish eng beqaror bo'lgani uchun benzil-aniondagi manfiy zaryad halqaning meta-holatlarida deyarli yig'ilmaydi.

2. Rezonans tuzilishlar energiyalaridagi farq qancha katta bo'lsa, molekulaning rezonans energiyasi shuncha kichik va barqarorligi kam.





3.1- rasm. Benzolning qutbli rezonans tuzilishlari.

3. Boshqa sharoitlar bir xil bo'lganda rezonans strukturalarning soni ortishi bilan rezonans energiyasi ortadi. 3.4-jadvaldan ko'rinadiki, benzol molekulasida uchun rezonans energiyasi 150.62 kJ/molga teng. Kekule va Dyuarining qutbsiz tuzilishlaridan tashqari, benzol uchun yana qutbli yigirma to'rtta tuzilish yozish mumkin (3.1-rasm). Zaryadsiz rezonans tuzilishlar soni quyidagi formula yordamida aniqlanadi:

$$N = \frac{2n!}{n!(n+1)!},$$

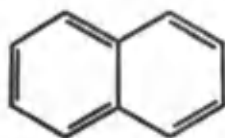
n — delokallanishda ishtirok etuvchi qo'sh bog'lar soni. Ushbu formula VBN asosida topilgan. Formulaga asosan benzolning zaryadsiz rezonans tuzilishlari sonini aniqlaymiz (benzol uchun $n=3$)

$$N = \frac{2 \cdot 3!}{3!(3+1)!} = \frac{6!}{3!4!} = \frac{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4 \cdot 5 \cdot 6}{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4} = \frac{720}{144} = 5$$

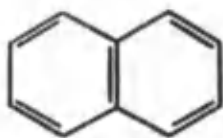
Topilgan son Kekulening ikkita va Dyuarining uchta tuzilishlari yig'indisiga muvofiq keladi. Naftalin $n=5$

$$N = \frac{2 \cdot 5!}{5!(5+1)!} = \frac{10!}{5!6!} = \frac{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4 \cdot 5 \cdot 6 \cdot 7 \cdot 8 \cdot 9 \cdot 10}{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4 \cdot 5 \cdot 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4 \cdot 5 \cdot 6} = \frac{3628800}{86400} = 42$$

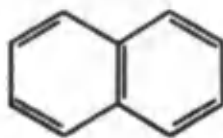
Bularga Kekulening uchta (a), Dyuarining «qisqa bog'»li 16 ta (b), ikkita «uzun bog'»li 19 ta (c), uchta «uzun bog'»li 4 ta (d) tuzilish kiradi.



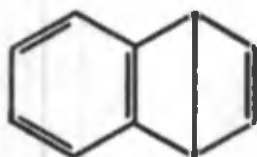
a



a



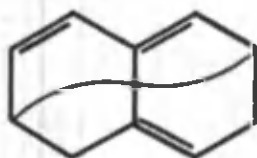
a



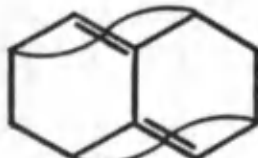
b



b



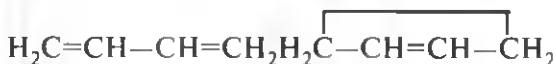
c



d

Boshqa istalgan rezonans tuzilish shu 42 ta, benzolda esa 5 ta tuzilishning kombinatsiyasidan hosil qilinishi mumkin. Butadiyen uchun hisoblansa:

$$N = \frac{2 \cdot 2!}{2!(2+1)!} = \frac{4!}{2!3!} = \frac{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4}{1 \cdot 2 \cdot 1 \cdot 2 \cdot 3} = \frac{24}{12} = 2$$



Tarkibida o'n ikkita qo'shbog' tutuvchi koronen uchun formulaga ko'ra hisoblab topiladigan rezonans tuzilishlar soni 100000.

Rezonans energiyasini tajribada ikki xil usulda aniqlash mumkin. Birinchisi gidrogenlanish, ikkinchisi yonish issiqligini o'lchashga asoslanadi. Benzolning tajribada topilgan yonish issiqligi 3301.59 kJ/molga teng. Uning Kekule formulasi asosida nazariy hisoblab topiladigan yonish issiqligi esa quyidagicha:

Barcha birikmalardagi C—H bog'ning yonish issiqligi — 225.93 kJ/mol; C—C bog' hamma tip birikmalardagi C—C bog'niki esa 206.27 kJ/mol; C=C bog' (olti a'zoli halqa tutuvchi sis=1,2 dimalmashigan olefinlar)ning yonish issiqligi 491,24 kJ/mol. Benzolda oltita C—H, uchta C—C va uchta C=C bog' mavjudligini nazarda tutib, yonish issiqligi hisoblab chiqiladi:

$$6 \cdot 225,93 + 3 \cdot 206,27 + 3 \cdot 491,24 + 1,0^* = 3449,11 \text{ kJ/mol.}$$

Farqi 3452,21 — 3301,59 = 150,62 kJ/mol. Gidrogenlanish issiqligini o'lchash asosida ham shu qiymat 150,62 kJ/mol kelib chiqadi.

* 1,0 — olti a'zoli tsikl uchun Kleyjes tuzatmasi.

Tutashishni gibridlanish bo'yicha tushuntirish

Rezonans nazariyasining zaif tomoni shundaki, real moddaning tuzilishi rezonans tuzilishlar orqali ifodalanganda ulardagi bog'larning hammasi bir xil valent chiziqlar bilan belgilanadi. Masalan, etan — $\text{CH}_3\text{—CH}_3$ propilen — $\text{CH}_3\text{—CH=CH}_2$ va metilasen — $\text{CH}_3\text{—CH}\equiv\text{CH}$ dagi oddiy C—C bog'lar bunday ifodalashda go'yo bir-biridan farq qilmaydi. Lekin ularning tabiati turli xil. Ikkinchidan, tutashishning rezonans nazariyasiga ko'ra $\text{X}_3\text{C—C}\equiv\text{Y}$ ($\text{X} = \text{H, F, Cl; Y} = \text{N, CH, CCl}$) tipdagi molekullardagi C—C bog'lar uzunligi X va Y guruhlar tabiatiga bog'liq bo'lishi zarur. Amalda esa bunday bog'liqlik kuzatilmaydi. Ushbu faktlarni gibridlanish nazariyasi asosida oson tushuntirish mumkin. Avvalo, turli molekullardagi oddiy bog'lar bir-biridan farq qilishi aniq. Uglerod atomining gibridlanish holatiga qarab C—C oddiy bog' olti xil bo'lishi mumkin:

$$\begin{array}{l} \text{C}_{sp^3} - \text{C}_{sp^3}; \text{C}_{sp^3} - \text{C}_{sp^2}; \text{C}_{sp^3} - \text{C}_{sp}; \\ \text{C}_{sp^2} - \text{C}_{sp^2}; \text{C}_{sp^2} - \text{C}_{sp}; \text{C}_{sp} - \text{C}_{sp} \end{array}$$

Bu bog'larning har birining uzunligi, energiyasi, dipol momenti turlichadir. Valent chiziq bu farqni ko'rsata olmaydi. Butadiyen molekulasining barqarorligini gibridlanish nazariyasi quyidagicha tushuntiradi. Buten-1 ($\text{C}^4\text{H}_3\text{—C}^3\text{H}_2\text{—C}^2\text{H=C}^1\text{H}_2$) va butadiyen ($\text{CH}_2=\text{CH—CH=CH}_2$) molekullari solishtirilsa, ikki molekula buten-1 gidrogenlanganda butadiyendagiga nisbatan 16,73 kJ energiya ko'p ajraladi. Buten-1 molekulasida o'rtadagi $\text{C}_2\text{—C}_3$ bog' $\text{C}_{sp^3} - \text{C}_{sp^2}$ oddiy bog' bo'lsa, butadiyenda $\text{C}_{sp^2} - \text{C}_{sp^2}$ oddiy bog'dir. sp^2 -gibridlangan uglerod atomi hosil qiladigan bog' xudi shunday sp^3 -gibridlanishdagidan qisqa va barqaror bo'lganidan butadiyendagi $\text{C}_2\text{—C}_3$ bog' buten-1 dagi xuddi shunday bog'ga nisbatan 0,03—0,04 Å ga qisqa. Bu uzunlik 20,95 kJ ekergiyaga muvofiq keladi.

Uglerod atomining elektrmanfiyligi uning gibridlanish holatiga bog'liq bo'lgani uchun (II bob) olti xil C—C oddiy bog'ning

$$\begin{array}{l} \text{uchtasi qutbli} \left(\overset{+}{\text{C}}_{sp^2} - \bar{\text{C}}_{sp^2}, \overset{+}{\text{C}}_{sp^3} - \bar{\text{C}}_{sp}, \overset{+}{\text{C}}_{sp^2} - \bar{\text{C}}_{sp} \right) \\ \text{C}_{sp^2} - \text{C}_{sp^3}, \text{C}_{sp^2} - \text{C}_{sp^2}, \text{C}_{sp} - \text{C}_{sp} \end{array}$$

bog'larda uglerod atomlari bir xil gibridlanish holatida. Shuning

uchun bu bog'lar qutbli emas. Demak, nosimmetrik olefinlar ($\text{CH}_3\text{—CH=CH}_2$) da doimiy dipol momenti mavjudligi va dipolning manfiy qutbi qo'shbog' uglerodi tomonda bo'lishi sababini ham gibridlanish bilan oson tushuntiriladi: $\bar{C}_{sp^2} - \bar{C}_{sp^2}$

Tutashishni rezonans va gibridlanish nazariyalari asosida tushuntirish, bular bir-birini inkor qiladi degani emas. Aksincha, ular bir-birini to'ldiradi. Rezonans mavjud bo'lsa, atomlarning gibridlanishida ham o'zgarish yuzaga keladi.

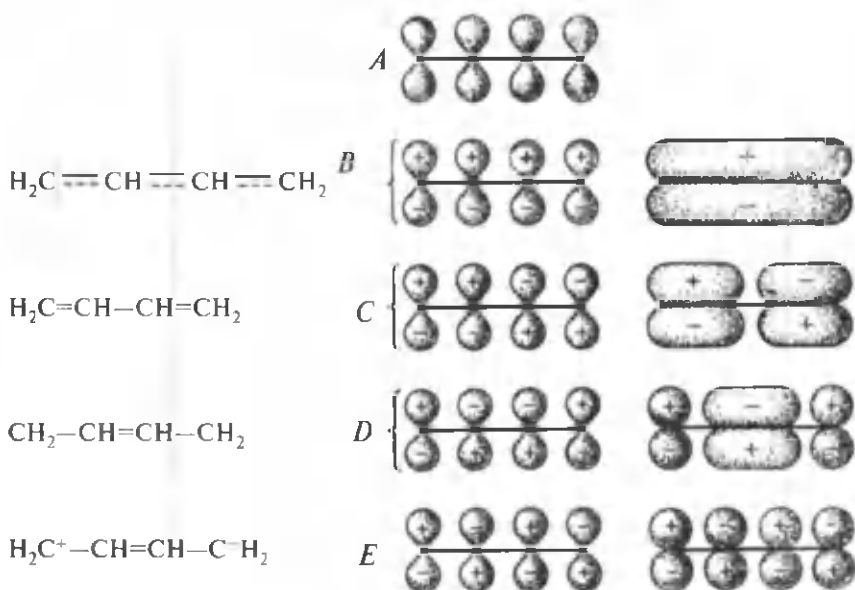
Tutashishni delokallanish (MOU) asosida tushuntirish

Amidlar (3.3), butadiyen (3.8) va benzol (3.11) ning mezo-mer tuzilishlari ko'rib o'tilganda, ularda qo'shbog' va umumlashmagan juft elektronlari buluti barcha uglerod atomlarida taqsimlanishi takidlangan edi. Bu taqsimlanish qanday amalga oshadi? Ma'lumki, qo'shbog' uglerodi sp^2 -gibridlanishga uchragan. Butadiyendagi barcha uglerod atomlari sp^2 -gibridlangan bo'lib, ularning har birida bittadan «sof» p -orbital ortib qolgan (3.2- rasm, A).

Butadiyendagi $\text{C} - \text{C}$ va $\text{C} - \text{H}$ bog'lar o'rtasidagi valent



burchaklar 120° ga teng. Har bitta «sof» p -orbitalda bittadan π -elektron joylashadi. Butadiyenning real tuzilishiga juda yaqin



3.2-rasm. Butadiyen molekulasining orbitallari.

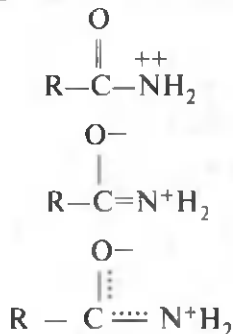
rezonans tuzilish (3.5) ga muvofiq, qo'shbog'lar C_1-C_2 va C_3-C_4 uglerod atomlari o'rtasida lokallangan (3.2-rasm, B), ya'ni C_1-C_2 , C_3-C_4 uglerod atomlaridagi «sof» p -orbitallar bir-birini qoplagan. Lekin C_2-C_3 atomlarning p -orbitallari ham o'zaro qoplanmaydi deyish uchun hech qanday asos yo'q (3.2-rasm, B). Chunki to'rttala p -orbitallar orasidagi masofalar bir xil. p -orbitallarning o'zaro qoplanishi natijasida yaxlit elektron bulut — bog'lovchi π -molekulyar orbital vujudga keladi. Bu MO to'rttala uglerod atomini ham bir xilda o'rab olgan. Qo'shbog'larni hosil qiluvchi to'rttala elektronning ikkitasi shu MO da xarakatlanadi. Qolgan ikkita elektronlar B bog'lovchi MO ni band qiladi.

Butadiyen molekulasida bitta yaxlit elektron bulut — MO, masalan, B, C, D yoki E bo'lishini tasavvur qilish mumkin. Lekin molekulada to'rt xil shakldagi elektron bulutning joylashishini qanday tasavvur qilish mumkin? Buni shunday tushuntiriladi. To'rtta alohida elektron bulut (MO) lar go'yo butadiyendagi uglerod atomlariga «kiydirilgan». Ikkita elektron C, yana ikkitasi B molekulyar orbital (MO) ning ichida harakatlanadi.

Qo'shbog'larning to'rtta elektroni to'rttala uglerod atomlari o'rtasida taqsimlangan, degan fikr ko'rgazmalilik nuqtai nazardan olganda ham to'g'ri. Chunki, B va C MO larning har biri to'rttadan uglerod atomlarini o'rab olgan. To'rtta elektron to'rttala uglerod atomiga tegishli bo'lib, π -bog'larning elektronlari shu uglerod atomlarni o'rtasida delokallangan. Delokallanish — bitta umumlashgan yoki umumlashmagan elektron juftning, ba'zan yagona elektronning ikki yoki bir necha uglerod atomlariga taqsimlanishidir. Delokallanish natijasida molekula barqaror bo'ladi. Avval qo'shbog' hosil qiluvchi har qaysi elektron juftning buluti ikkita uglerod atomi C_1-C_2 yoki C_3-C_4 yadrosiga tortilsa, delokallanishdan keyin har qaysi juft to'rtta yadro ($C_1-C_2-C_3-C_4$) ga tortiladi. Butadiyendagi elektronlarning delokallanishi valent bog'lar nazariyasiga ko'ra (3.8) tuzilish bilan ifodalanadi. Delokallanish natijasida C_1-C_2 va C_3-C_4 bog'lar bir oz cho'ziladi. C_2 , C_3 uglerod atomlarining p -orbitallari bir-birini qoplagani uchun ular o'zaro ancha yaqinlashadi va C_2-C_3 bog' bir oz qisqaradi.

Elektronlar difraksiyasi usuli yordamida bog'lar uzunligi 1.37 Å, C_2-C_3 bog' uzunligi esa 1.46 Å gatengligi aniqlangan. Bu etilendagi qo'shbog' uzunligi (1.34 Å) dan birmuncha katta, etandagi C—C bog' (1.54 Å) dan esa bir oz qisqa. Unday bo'lsa, butadiyen molekulasida na qo'sh va na oddiy bog'lar mavjud. Qo'shbog' oddiy, oddiy bog' esa qo'shbog' tabiatiga yaqinlashgan. Shunday

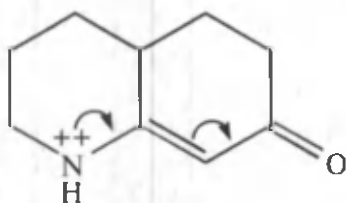
qilib, delokallanish *p*-orbitallarning o'zaro qoplanishi tufayli sodir bo'ladi. Bundan tashqari, delokallanish qo'shbog'ning π -elektron buluti bilan qo'shni atomning umumlashmagan jufti joylashgan sof *p*-orbitali bilan qoplanishidan yuzaga kelishi ham mumkin. Amidlarda delokallanish ana shunday tartibda hosil bo'ladi.



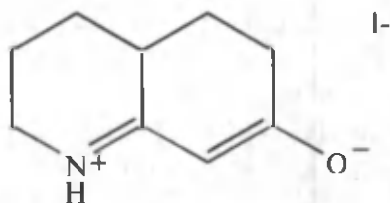
bir tekislikda yotadi. *p*-orbitallar bu tekislikka perpendikulyar joylashadi, *p*-orbitallar pallari yarmi tekislikning ustida, yarmi esa pastida joylashadi.

Shu tariqa amidlarning asos kuchining aminlarga nisbatan zaifligini ana shunday tushuntirish mumkin. Azotning umumlashmagan jufti tutashish- delokallanishda ishtirok etgani uchun qiyin beriladi. Delokallanish sodir bo'lishi uchun qo'shbog'lar bilan bog'langan barcha atomlar bitta tekislikda yotishi zarur. Yana shundagina $\pi-\pi$ yoki $\pi-p$ -orbitallar parallel joylashadi va bir-birini qoplaydi.

Delokallanishda ishtirok etuvchi orbitallarning o'zaro parallel joylashishi delokallanishning asosiy shartidir. Delokallanish mavjud bo'lmasa, birikma uning tuzilish formulasidan kelib chiqadigan barcha xossalarga ega bo'ladi. Masalan, oktagidroxinolon (3.18) amidlarga o'xshab, asoslik xossasini va $\text{C}=\text{O}$ guruh uchun xususiyatlarni yo'qotgan. Oktagidroxinolonda delokallanish mavjud:



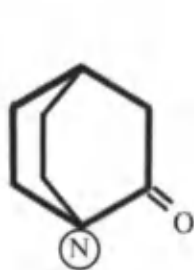
yoki



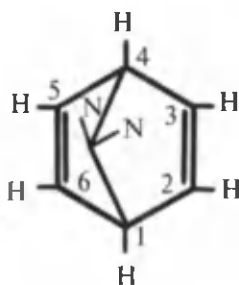
lanishda ishtirok etadigan pastki qismini alohida yozib, undagi p hamda π -elektronlar bulutining qoplanishini keltiramiz. Ikkita benzol halqasi, azot bilan bog'langan vodorod atomi hamda karbonil guruh hammasi bitta tekislikda yotadi. Azot umumlashmagan juftining p va $C=C$, $C=O$ qo'shbog'arning π -orbitallari bu tekislikka perpendikulyar, bir-biriga nisbatan parallel joylashadi. Oktagidroxinolondan farq qilib, xinuklidon-2 (3.19) asos tabiatli, karbonil



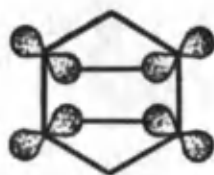
guruhga xos reaksiyalarni beradi. Chunki ikkita halqali sistema azotning umumlashmagan jufti p -orbitalini chizma tekisligida joylashishga majbur qiladi. Karbonil guruhning p -orbitali esa chizma tekisligiga perpendikulyar holatni egallagani uchun, qoplanish sodir bo'lmaydi. Ba'zan fazoviy omillar tufayli p - yoki π - orbitallar bir-biriga parallel joylasha olmasa ham, qisman qoplanishi mumkin. Bunga norbornadiyen (3.20) misol bo'la oladi:



(3.19)



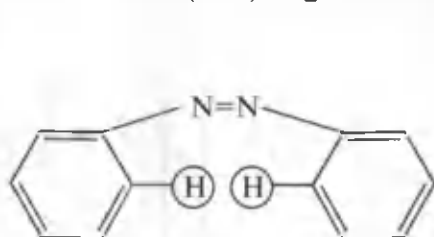
(3.20)



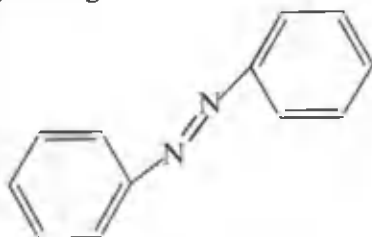
(3.21)

U malein angidrid bilan tutash diyenlarga o'xshab, Dils-Alder reaksiyasiga kirishadi. IQ-spektri ham tutash diyenlarnikiga o'xshash. Buning sababini quyidagicha tushuntiriladi: C_2-C_3 va C_5-C_6 π -bog'larning bulutlari parallel joylasha olmasalar ham, xalqalarning kuchlanishi bu orbitallarni ma'lum darajada bir-biriga yaqinlashtiradi. Natijada kuchsiz delokallanish sodir bo'ladi (3.21). Qulaylik uchun (3.21) tuzilishda ko'prikcha keltirilmagan. Sis-azobenzol (3.22) da delokallanish yo'q. Trans-azobenzolda esa u mavjud (3.23). Sis-azobenzolda $C-N$ bog'larga nisbatan orto-holatdagi vodorod

atomlari bir-biridan uzoq joylashgani uchun halqalar hamda qo'shbog' bitta tekislikda yotmaydi va delokallanish mavjud emas. (3.23) da halqalar qo'shbog' tekisligida joylashadi. Qo'shbog' ($N=N$ va $C=C$) larning p-elektron buluti parallel, halqalar va qo'shbog' tekisligiga esa perpendikulyar joylashganidan delokallanish uchun (3.22) dagi $C-N$ bog'larning



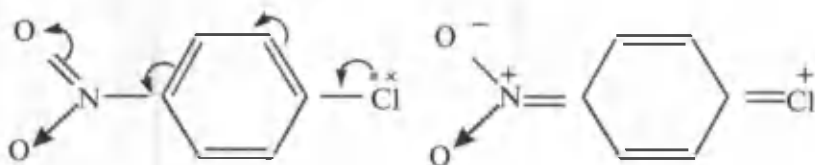
(3.22)



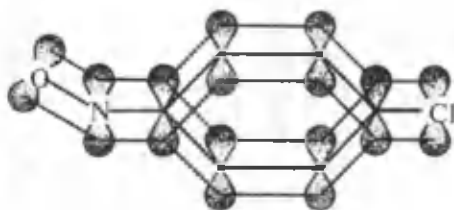
(3.23)

tajribada topilgan uzunligi (1,45 Å), nazariy hisoblangani (1,44 Å) bilan deyarli bir xil, ya'ni $C-N$ bog'lar uzunligi o'zgarmagan. Delokallanish mavjud bo'lsa, bog'lar qisqarishi kerak edi. Trans-azobenzolda uni bu bog'lar $C-N$ oddiy bog' uzunligiga nisbatan bir oz qisqargan va 1,41 Å gateng.

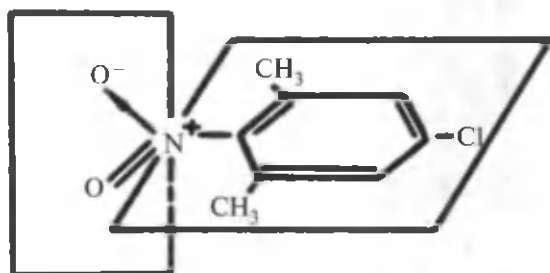
Xlorbenzoldagi xlor atomi boshqa guruhlariga juda qiyin almashtinadi. Lekin galogenga nisbatan para-holatga nitroguruh kiritilsa, galogen juda harakatchan bo'lib qoladi. Chunki tutashish sodir bo'ladi va oqibatda galogen bog'langan uglerod atomida ortiqcha musbat zaryad yig'ilib, nukleofil hujumi uchun qulay markaz vujudga keladi:



Nitroguruh, benzol halqasi va xlor atomi bitta tekislikda yotadi hamda p -va π -orbitallarning qoplanishiga imkon tug'iladi:



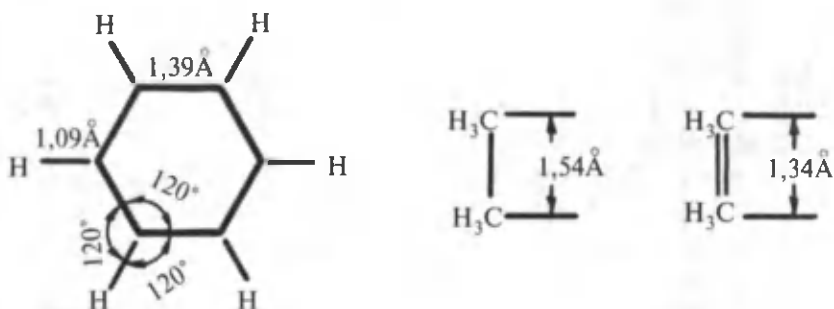
Agar C—N bog'ga nisbatan orto-holatlarga metil guruhlar kiritilsa, fazoviy omil tufayli nitroguruh metil radikallardan uzoqlashib, halqa bilan bitta tekislikda yotmasdan, va unga perpendikulyar joylashadi va delokallanish sodir bo'lmaydi. Natijada xlor atomi xlorbenzoldagidek inert xossasini namoyon qiladi:



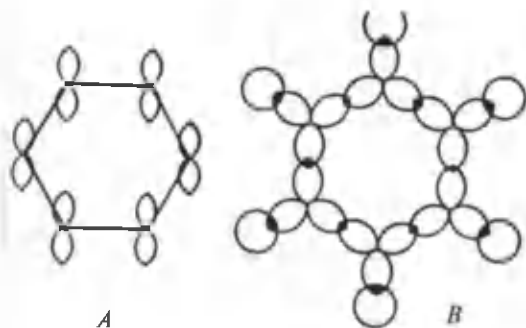
Yana butadiyen molekulasiga qaytaramiz. Butadiyendagi C_2-C_3 oddiy bog'ning qisqarishiga va birikmaning barqarorligiga delokallanishdan tashqari gibrirlanish ham ta'sir ko'rsatadi. $C_{sp^2}-C_{sp^2}$ oddiy bog' xuddi shunday $C_{sp^2}-C_{sp^3}$ bog'dan qisqa va barqaror.

Butadiyen molekulasida delokallanish to'la bo'lganda C_2-C_3 bog' uzunligi $1,48 \text{ \AA}$ dan ham qisqa bo'lishi hisoblab topilgan.

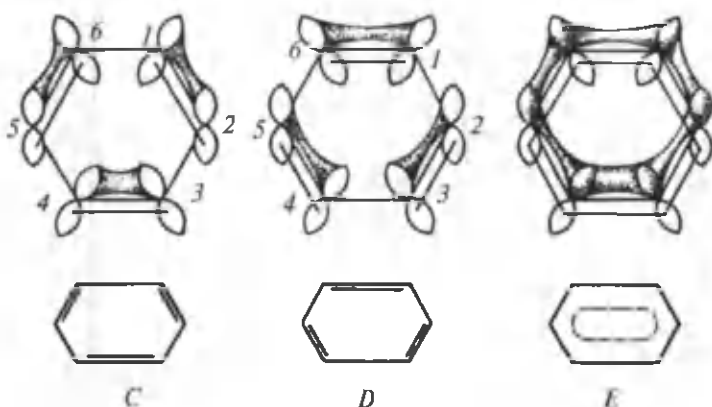
Benzol. Benzol molekulasidagi barcha uglerod va vodorod atomlari bitta tekislikda joylashgan. Valent burchak 120° ga teng. Uglerod atomlarining yadrolari orasidagi masofa $1,39 \text{ \AA}$, C—H bog'larning uzunligi esa $1,09 \text{ \AA}$ ni tashkil etadi.



Molekuladagi barcha uglerod atomlari sp^2 -gibrirlangan bo'lib, ular shu gibrir orbitalar vositasida bog'langan (3.3-rasm, B). Uglerod atomlarining har birida bittadan foydalanilmagan p -orbital ortib qoladi (3.3-rasm, A). Bu p -orbitalar qo'shbog'ning



3.3-rasm. Benzol molekulasidagi sof p -orbitallar (A) va σ - bog'lar (B).

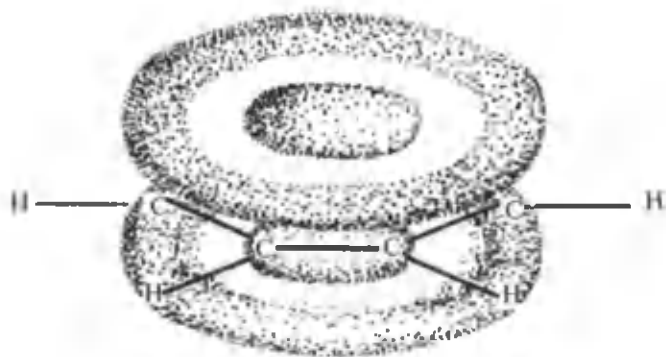


3.4-rasm.

molekuladagi o'rniga qarab bir-biri bilan 3.4- rasm C, D dagidek qoplanishi mumkin. Ko'rinib turibdiki, birinchi holatda 1—2, 3—4, 5—6 p -orbitallar, ikkinchisida esa 2—3, 4—5, 6—1 xuddi shunday orbitallar, C holatda esa halqadagi barcha p -orbitallar bir-biri bilan o'zaro qoplangan delokallanish.

Delokallanish natijasida elektronlar 6 ta yadroga tortilib, molekuladagi barcha bog'larni bir xilda mustahkamlaydi va molekulani barqaror qiladi. Shunday qilib, benzol molekulasidagi barcha uglerod atomlari kimyoviy faolligining bir xilligi π -bog'lar elektron bulutlarining simmetrik delokallanishi tufaylidir. Delokallanish sababli molekuladagi barcha C—C bog'larning uzunligi ham bir-biriga teng bo'lib, 1,39 A ni tashkil etadi.

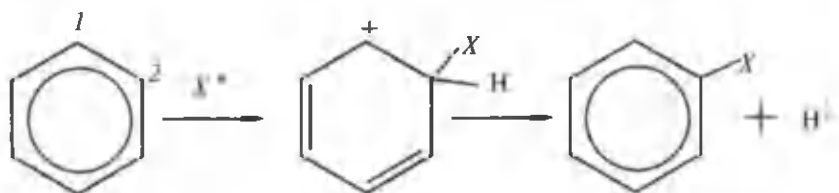
Benzol molekulasida delokallangan p -elektronlar bulutining zichligini molekula tekisligida joylashgan halqachalar tarzida ham ifodalaydi (3.5-rasm).



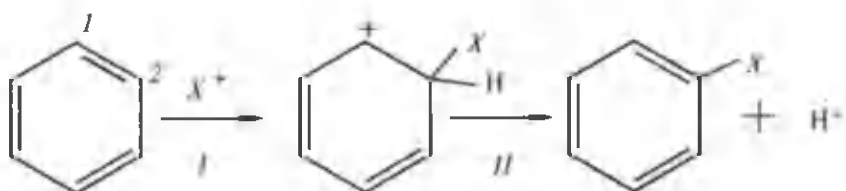
3.5-rasm. Benzol molekulasidagi p-elektronlarning delokallanishi.

Aromatik halqadagi delokallanishni valent bog'lar nazariyasida punktir yoki tutash chiziqlar bilan ifodalanadi.

Ba'zan reaksiyalarda halqadagi π -elektronlarning lokallanishini ko'rsatishda Kekule tuzilishlaridan foydalanish qulay. Masalan, biror elektrofil zarracha halqadagi C_1-C_2 atomlarga yaqinlashsa, butun halqadagi delokallanish buziladi. Elektrofil halqaga birikadi va qolgan ikkita qo'shbog'ning to'rtta π -elektroni halqada lokallanadi:



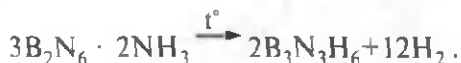
Proton (H^+) ajralgandan keyin yana delokallanish sodir bo'ladi. Kekule formulasi asosida jarayonning kechishini quyidagicha ko'rsatish mumkin:



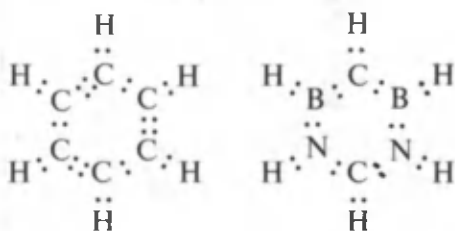
Bundan keyin, asosan, Kekule tuzilishlari hamda (3.11) kabi ifodalardan foydalanamiz.

Tuzilishi benzolga o'xshash bo'lgan borazol molekulasini ko'rib o'tamiz. Diboran tarkibida bo'linmagan elektron juftli atom

tutuvchi ammiak molekulasini biriktirishi mumkin. Bunda $B_2H_6 \cdot 2NH_3$ tarkibli birikma hosil bo'ladi. U qizdirilganda borazolga aylanadi:



Borazolni benzoldagi uchta uglerod atomi azotga, qolgan uchta borga almashinishidan hosil bo'lgan birikma deb qarash mumkin. Borazol va benzol izoelektronlidir*:

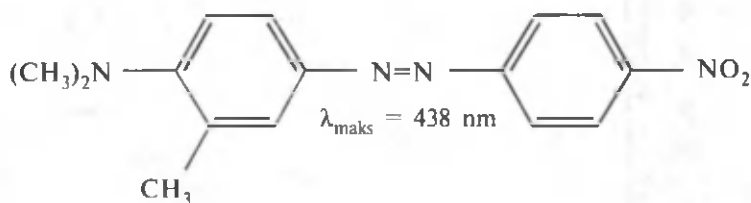
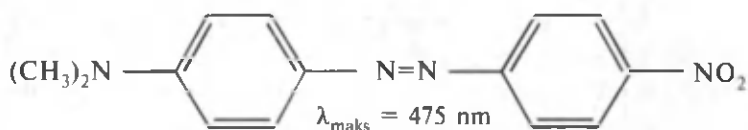


Izoelektron tuzilishli birikmalarning xossalari bir-biriga yaqin bo'lgani uchun borazolda ham benzol uchun xos xususiyatlar mavjud. Ularning ikkalasi ham suyuqlik, qaynash haroratlari bir-biriga yaqin. Benzol $+80^\circ C$, borazol $+53^\circ C$ da qaynaydi. Borazoldagi barcha $B-N$ va $N-B$ bog'larning uzunliklari benzoldagiga o'xshab bir xil va $1,44 \text{ \AA}$ ni tashkil etadi. Bu $B-N$ oddiy ($1,48 \text{ \AA}$) va $B=N$ qo'sh bog'lar ($1,30 \text{ \AA}$) oralig'idagi qiymatdir. Borazolda ham benzoldagiga o'xshagan delokallanish mavjud. Shu bilan birga benzol va borazol molekularining xossalari bir oz farq qiladi. Borazolning benzolga nisbatan qizdirishga chidamsiz va borazol molekulasi nisbatan beqarorligi ma'lum. Buning sababini quyidagicha tushuntiriladi. Benzoldagi oltita uglerod atomlari bir xil va π -elektronlar buluti halqadagi uglerod atomlarining barchasida baravar taqsimlangan. Borazol halqasida esa ikki xil B va N atomlar mavjud. Natijada borazol molekulasidagi elektron bulutlar nisbatan elektrmanfiy azot atomida ko'proq yig'iladi. Demak, borazol molekulasida π -elektronlar zichligi halqadagi barcha azot va bor atomlarida baravar taqsimlangan emas. Borazolning nisbatan beqarorligiga sabab ham ana shu.

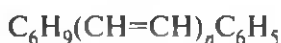
Tutash qo'sh bog' birikmalarni shuncha sondagi ajratilgan qo'sh bog' tutuvchi moddalardan UB-spektrlar yordamida farqlash

* Borazol molekulasidagi azot atomlarining umumlashgan elektron juftlari ham hisobga olinadi.

mumkin. Tutash zanjirli birikmalarning UB-spektrlaridagi yutilish maksimumlari to'liq uzunligi katta bo'lgan soha tomon siljiydi. Tutashish zanjirining uzayishi bilan siljish ham kuchayadi. Zanjir ancha uzun bo'lgan hollarda, tutash birikmalar UB- spektrda ko'rinadigan sohada nur yutadi, ya'ni ular rangli bo'ladi:



Keyingi azobirikma molekulasidagi tutashish yo'qligini sezish qiyin emas, chunki yutilish maksimumi to'liq uzunligi qisqa soha tomon siljigan. $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ guruhga nisbatan orto-holatda metil guruhi bo'lgani uchun $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ guruh va u bilan bog'langan benzol halqasi bitta tekislikda yota olmaydi (fazoviy omil) yoki hech bo'lmaganda bu guruh va benzol halqasi tekisliklari (samolyot parraklariga o'xshab) bir-biriga nisbatan burchak ostida joylashadi. Natijada delokallanish to'la bo'lmaydi. Metil guruhi hajmdor izopropil radikaliga almashtirilganda yutilish maksimumi yana ham qisqa to'liq uzunlikdagi soha ($\lambda_{\text{maks}} = 420 \text{ nm}$) tomon siljiydi. Boshqa bir misol:



$$n=1$$

$$n=2-4$$

$$n=5$$

$$n=8$$

Birikmaning rangi

rangsiz

sariq

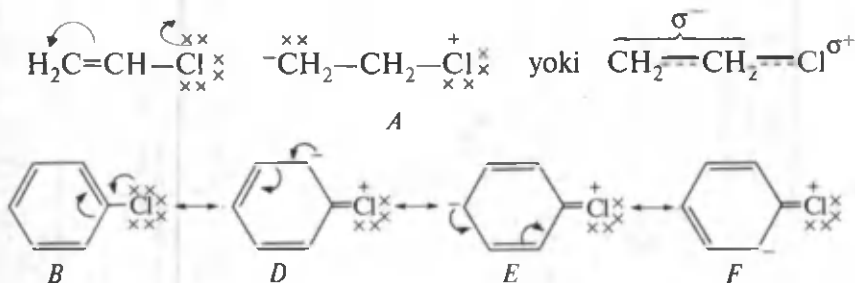
pushti

qizil

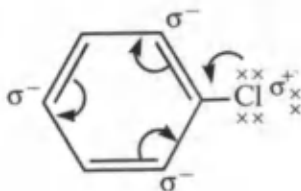
Tutashish yutilish maksimumining to'liq uzunligi katta, energiyasi kichik soha tomon siljishiga delokallanish hodisasi sababchidir. Delokallanish tutash diyenlarning g'alayonlangan holatlaridagi energetik pog'onalarining farqini kamaytiradi. Shu sababli tutash molekulani tutashmasga nisbatan g'alayonlangan holatga o'tkazish uchun juda kam miqdor energiya yetarli.

Musbat va manfiy mezomer ta'sirlar

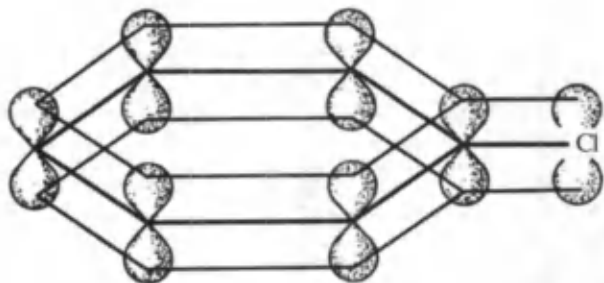
Organik modda molekulasidagi o'rinbosar — atom yoki guruhlarining qanday zaryadlanishiga ko'ra, musbat va manfiy mezomer ta'sirlar farq qilinadi. O'rinbosar o'zining bo'linmagan elektron juftini berish bilan tutashishga qo'shilsa, u musbat mezomer ta'sir (+M), o'rinbosar tutash sistemadan elektron juftini tortib olganda esa manfiy mezomer ta'sir (-M) namoyon qiladi. Vinilxlorid va xlorbenzol molekulalari ularga misol bo'la oladi:



Xlor atomi bo'linmagan elektron juftini qo'shbg' yoki halqa uglerodi tomon berishi natijasida uglerod atomida manfiy zaryad yig'iladi. Zaryadni kamaytirish uchun uglerod atomi qo'shbg' (A) yoki benzol halqasi (B) tomon siljitadi. D, E, F rezonans tuzilishlardir. Demak, +M beruvchi o'rinbosar benzol halqasidagi orto- va para-holatlarda elektron zichlikni oshiradi. Bu D, E, F tuzilishlardan ko'rinib turibdi. Xlor atomining +M tufayli real elektron taqsimlanish — mezomer tuzilishni quyidagicha yozish mumkin:



D, E, F tuzilishlarda kuzatilganidek, xlorbenzolning mezomer tuzilish molekuladagi orto- va para- holatlarda manfiy zaryad yig'ilishini ko'rsatib turibdi. Elektron juft meta-holatlarining birida bo'lsa, benzol halqasida ikkita qo'shbg'ni joylashtirib bo'lmaydi. Shu boisdan rezonans tuzilishlar — D, E, F da elektron juft meta-uglerod atomida joylasha olmaydi. Xlor benzol molekulasidagi delokallanishni quyidagicha ifodalanadi:



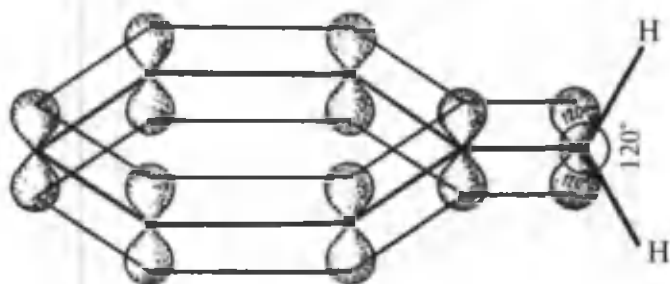
+*M* tufayli molekulaning bir qismida «+», ikkinchi qismida esa «-» zaryadlar yig'iladi. Elektron juftini bergan o'rinbosar — Cl atomining kovalentligi ortadi. Xlor atomi o'rnida Br, J boshqa galogenlar bo'lsa, ular ham umumlashmagan juftlaridan birini benzol halqasi, Vinil xlorida esa siljishi qo'sh bog' yonidagi uglerod atomiga yo'naladi. Galogenlarning barchasi ular ko'rsatadigan induktiv ta'sir (-I) ga teskari yo'nalgan mezomer ta'sir (+*M*) beradi. Demak, galogenlarning manfiy induktiv ta'siri $F > Cl > Br > J$, +*M* esa $J > Br > Cl > F$ izchillikda o'zgarishi zarur. Lekin ularning +*M* va -I berish kuchining o'zgarishi bir xil izchillikda ekanligi aniqlangan. Buning sabab fluor elementidan yodga tomon atomlarning o'lchami ortadi. Ularning umumlashmagan jufti joylashgan sof *p*-orbitaldagi elektron bulutning zichligi esa kamayadi. Zichlik kichik bo'lganidan, *p*-orbitalning qo'sh bog' yoki benzol halqasi *p*-orbitallari bilan qoplanishi effektiv bo'lmaydi. Ftorda bo'lsa, bu qoplanish kuchli.

+*M* beruvchi organik moddalar molekulasida uchraydigan o'rinbosarlarning +*M* berish qobiliyati quyidagi tartibda o'zgaradi:

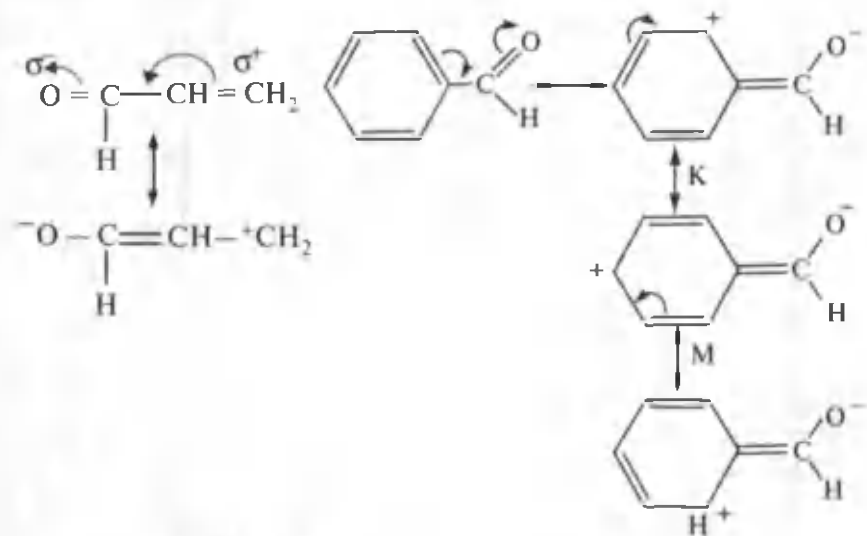


+*M* yuzaga kelishi uchun o'rinbosarlarning bo'linmagan elektron jufti joylashgan sof *p*-orbital qo'sh bog' yoki benzol halqasining π -elektron buluti bilan qoplanishi va qoplanish sodir bo'lishi uchun shu orbitallar o'zaro parallel joylashishi lozimligi ma'lum. Lekin bu shartlar hamma vaqt ham bajarilavermaydi. Galogen atomlaridagi uchta bo'linmagan elektron juftning har biri bitta *p*-orbitalda harakatlangani va *p*-orbitallar o'zaro perpendikulyar joylashgani sababli hech bo'lmaganda ulardan bittasi qo'sh bog' yoki halqaning π -orbitallariga parallel vaziyatni egallashi mumkin. Boshqa o'rinbosarlarda esa ushbu holat doimo mavjud bo'lavermaydi. Masalan, anilin molekulasida azot atomining bo'linmagan elektron jufti joylashgan *p*-orbital halqaning π -MO

bilan qoplanishi uchun azot atomi sp^2 gibridlangan bo'lishi zarur. Azot atomi tetraedrik gibridlanganda bunday qoplanish vujudga kelmaydi. Chunki p - va π -orbitalar o'zaro parallel holatda joylasha olmaydi.



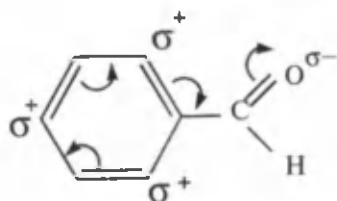
Manfiy mezomer ta'sir elektrmanfiyligi yuqori bo'lgan biron o'rinbosar uglerod atomi bilan bevosita qo'shbog' yoki uchbog' orqali bog'langan bo'lsa, hamda bu uglerod ikkinchi karrali bog', umumiy holda tutash sistemadan oddiy bog' orqali ajratilgan hollarda kuzatiladi.



Karbonil >C=O guruhdagi kislorod atomi qo'shbog'ning

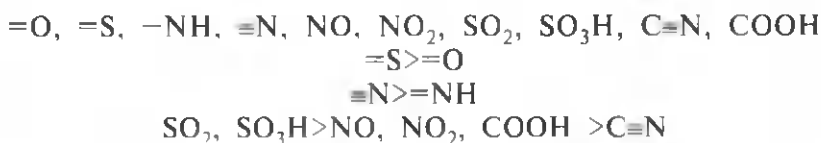
π -elektron bulutini o'ziga tomon kuchli siljitgani bois, uglerod atomida musbat zaryad hosil bo'ladi. Bu zaryadni kompensasiyalash uchun uglerod atomi ikkinchi qo'shbog' yoki benzol halqasining π -elektron bulutini o'ziga tortadi. Natijada benzol halqasining orto- va

para- holatlarida musbat zaryad yig'iladi (K , M va N rezonans tuzilishlarga qarang). Shunday qilib, benzaldegidning mezomer tuzilishi quyidagicha ifodalanadi:

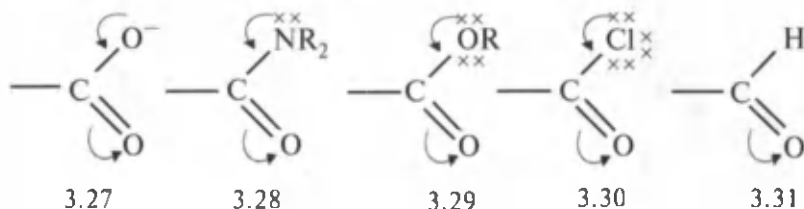


O'rinbosarning $+M$ berish qobiliyati uning elektrmanfiyligiga va elektron juftni tortib olgandan keyin hosil bo'ladigan manfiy zaryadning o'rinbosar hajmiga tarqala olishiga bog'liq.

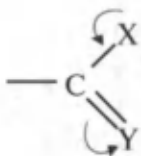
D. I. Mendeleyev jadvalida davr boshidan oxiriga tomon o'tilganda elementlarning elektrmanfiyligi ortib borganidan kislorod azotga nisbatan kuchliroq $-M$ beradi va $-OH > NH$ o'rinlidir. Guruh bo'ylab yuqoridan pastga tushilganda esa elementlarning elektrmanfiyligi kamayadi. Demak, ularning $-M$ berish qobiliyati ham susayishi zarur. Guruhlarning pastki qismidagi elementlar atomlarining o'lchami ortib borganidan, manfiy zaryadning atom hajmida tarqalishi osonlashadi. Shuga ko'ra $=S > =O$. Qolaversa, oltingugurt atomida manfiy zaryad — elektronlarni qabul qilib olish uchun vakant d -orbitallar mavjud. Kislorod atomida esa bunday imkoniyat yo'q. Manfiy mezomer ta'sir ko'rsatuvchi o'rinbosarlarga quyidagilar kiradi:



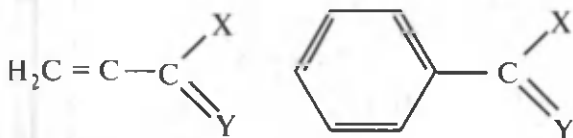
Organik modda molekulasida ($+M$ va $-M$) ta'sir beruvchi o'rinbosarlar bo'lishi mumkin. Ular molekulada ikki xil joylashadi. 1) o'rinbosarlar molekulaning turli qismlarida; 2) ular molekuladagi bitta uglerod atomi bilan bog'langan. Karboksil guruh va uning hosilalari misolida ikkinchi holatni ko'rib chiqamiz:



yoki umumiy holda



«Y» o'zgarmas, $X = -O^-$, $-NR$, $-OR$, $-Cl$, $-H$ o'zgaruvchan guruhlar bo'lgan holatlarni ko'rib chiqamiz. Ushbu guruhlarning hammasida ikki xil ta'sir — $+M$ va $-M$ beruvchi o'rinbosarlar mavjud. X o'rinbosar $+M$, Y esa, $-M$ ta'sir beradi. $+M$ beruvchi o'rinbosarlarning kuchi yuqorida keltirilgan tartibda kamayadi: ya'ni $-O^- > -NR_2 > -OR > Cl$. Vodorod atomi esa (3.31) nol $+M$ beradi. Guruhlar (3.27) — (3.31) kabi (ular hali boshqa sistemalar bilan bog'lanmagan) holatlarda bo'lganida ular $+M(X)$, hamda $-M(Y$ yoki $-O)$ bergani uchun, bu ikkala ta'sir bir-birini ma'lum darajada neytrallaydi. U holda ushbu guruhlar na musbat va na manfiy mezomer ta'sir ko'rsatmasligi zarur. O'rinbosar (X) ning $+M$ berish qobiliyati (3.27) guruhdan (3.31) ga o'tilganda kamayib borgani, $-M$ beruvchi o'rinbosar $Y=O$ esa barcha guruhlarda bir xil bo'lgani uchun eng kuchli kompensasiya (3.27) da mavjud deyish mumkin. (3.31) guruhda $+M$ beruvchi o'rinbosar bo'lmagani sababli undagi $-M$ sira kompensatsiyalanmagan. Bu guruhlar uglerod atomi orqali biror to'yinmagan sistema qo'shbg' yoki benzol halqasi bilan bog'langan bo'lsa, qanday o'zgarish sodir bo'ladi?

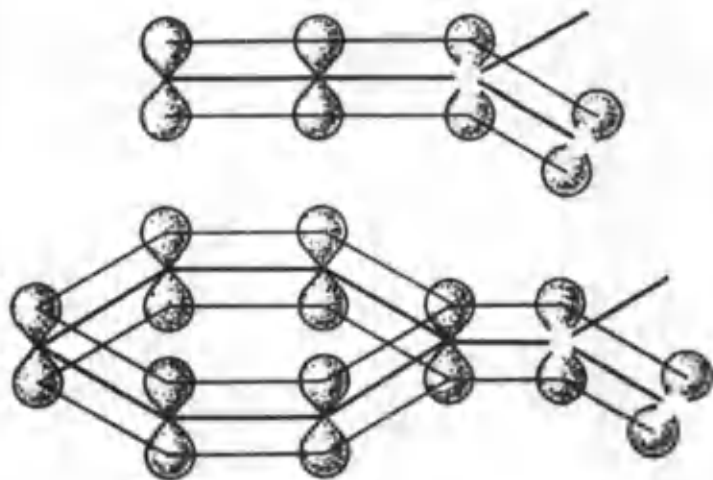


Ushbu sistemalarda $-C(X)=Y$ guruh $-M$ beradi. Chunki o'rin-

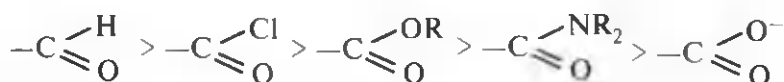
bosar $Y(=O)$ ning π -elektron buluti qo'shbg' yoki benzol halqasining π -elektron buluti bilan qoplanaladi.

X — o'rinbosar qo'shbg'dan ikkita oddy bog' orqali ajratilgani uchun u qo'shbg'ning π -elektron buluti bilan tutashaolmaydi. $-X$ o'rinbosarda $+M$ berish qobiliyati bo'lsa ham tashqi ta'sirlar tufayli buni namoyon qila olmaydi. U faqat o'zining $+M$ ta'siri

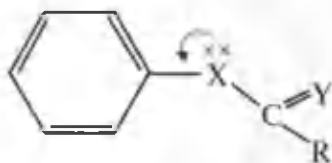
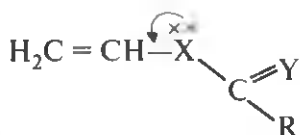
$(-C(X)=Y)$ guruhning $-M$ ni kamaytira oladi xolos. Ka-



maytirish kuchi $-O^-$ dan $-Cl$ tomon susayadi. Demak,
 $CH_2 = CH - C \begin{smallmatrix} \nearrow O^- \\ \searrow O \end{smallmatrix}$ birikmadagi $-C \begin{smallmatrix} \nearrow O^- \\ \searrow O \end{smallmatrix}$ guruhning $-M$, $CH_2 =$
 $= CH - C \begin{smallmatrix} \nearrow Cl \\ \searrow O \end{smallmatrix}$ molekuladagi $-C \begin{smallmatrix} \nearrow Cl \\ \searrow O \end{smallmatrix}$ guruhnikiga nisbatan
 zaif. Shunga ko'ra $-C \begin{smallmatrix} \nearrow X \\ \searrow Y \end{smallmatrix}$ guruhlar ko'rsatadigan $-M$

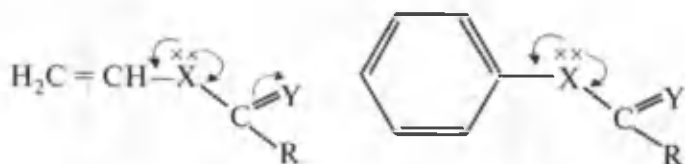


tartibda o'zgaradi. Endi $-C \begin{smallmatrix} \nearrow X \\ \searrow Y \end{smallmatrix}$ guruh qo'shbog' yoki benzol
 halqasiga uglerod atomi orqali emas, balki X yordamida bog'langan
 holatni ko'raylik,

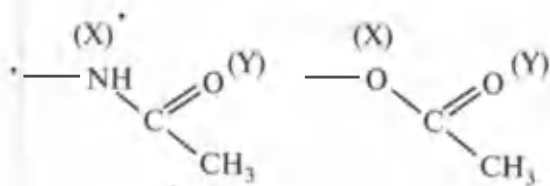


O'rinbosar $Y(-O)$ qo'shbog' yoki benzol halqasidan ikkita oddiy
 bog' orqali ajratilgani, X esa yonma-yon joylashgani bois, ular

bilan tutasha olishi ko'rinib turibdi. Ushbu hollarda $-X-C \begin{smallmatrix} \nearrow Y \\ \searrow R \end{smallmatrix}$ guruhning $+M$ berishi ayon. Lekin Y guruh ichida $-M$ bergani sababli bu ta'sir $+M$ ni susaytiradi:

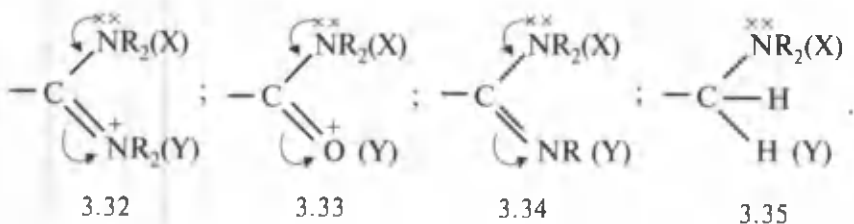


U barcha hollarda o'zgarmas ($Y=O$) bo'lganidan, uning susaytirish ta'siri $-M$ yo'nalishi bilan bir xil. Unday bo'lsa, $X=Y$ guruhning summar $+M$ berish kuchini faqat X o'rinbosarning musbat mezomer ta'sir kuchi $+M$ belgilaydi. Bu holat asillangan guruhda yaqqol ko'rinadi. Ma'lumki, $-NH_2$ va $-OH$ o'rinbosarlar $+M$ beradi. Ularni atsillansa:



Amin yoki gidroksil guruh asillanganda ularning $+M$ ta'siri susayadi.

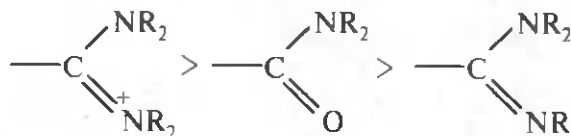
Endi guruhda X ni o'zgarishsiz qoldirib, uni manfiy mezomer ta'siri asta-sekin kamayib boradigan o'rinbosarlarga almashtirilgan holatni ko'ramiz:



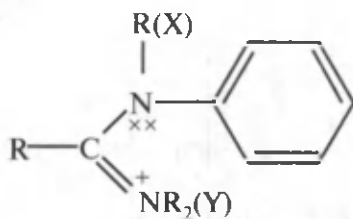
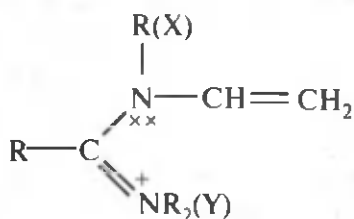
Bu guruhlar uglerod orqali qo'shbog' yoki benzol halqasi bilan bog'langanda ularning umumiy ta'siri $+M$ dan iborat bo'ladi.

Chunki o'rinbosar Y qo'shbog' $H_2C=C-C \begin{smallmatrix} \nearrow X \\ \searrow Y \end{smallmatrix}$ yoki $\text{benzene ring}-C \begin{smallmatrix} \nearrow X \\ \searrow Y \end{smallmatrix}$

bilan tutashadi. X o‘rinbosar esa aromatik halqadan ikkita oddiy bog‘ orqali ajratilgani uchun aromatik halqa bilan tutasha olmaydi. U holda guruhning $-M$ kuchini belgilovchi ushbu ketma-ketlik o‘rinli:

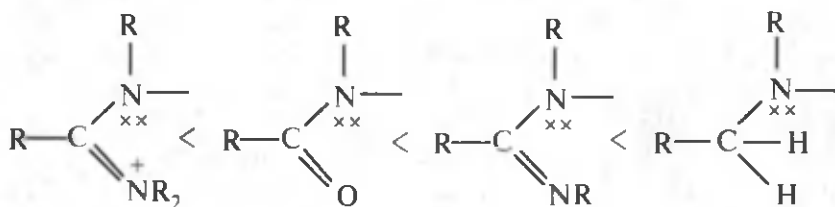


$-\text{C} \begin{array}{l} \text{NR}_2(\text{X}) \\ \text{=H} \\ \text{H}(\text{Y}) \end{array}$ guruh esa faqat $+M$ ko‘rsatadi. Qo‘shbog‘ yoki aromatik halqa azot atomi orqali

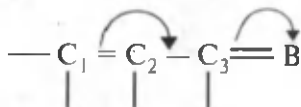


bog‘langanda bu guruh $+M$ namoyon qiladi. $+M$ ning kattaligi guruh ichida u ko‘rsatadigan $-M$ ning kuchiga bog‘liq.

3.32 dan 3.35 ga o‘tilganda, Y o‘rinbosarning $-M$ susayishi sababli guruhning $+M$ qatorda kamayadi.

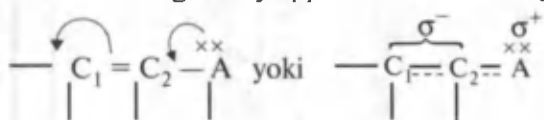


Musbat va manfiy mezomer ta’sirlarni ko‘rib chiqish nihoyasida yana bir jihatni takidlab o‘tamiz. Bu $+M$ tufayli sistemada vujudga keladigan zaryadlarning taqsimlanishi masalasidir.



(3.37) sistema B o‘rinbosarning $-M$ tufayli $\overline{\text{C}_1 = \text{C}_2 - \text{C}_3 = \text{B}^{\sigma+}}$

(3.38) kabi mezomer tuzilishga o'tsin deylik. Bunda C_1 , C_2 va C_3 uglerod atomlarida baravar miqdorda musbat zaryad yig'iladi deb qarash o'rinsiz. Zaryad miqdori C_1 va C_3 atomlarda, C_2 ga nisbatan ko'proq. Bu taqsimlanish mezomer ta'sirni uchi o'tkir chiziqlar orqali (3.37) kabi ifodalanganda yaqqol ko'rinadi. Shunga o'xshash,



sistemada $+M$ tufayli C_1 va C_2 atomlarda nisbatan ko'proq manfiy zaryad yig'ilganligi ko'rinib turibdi.

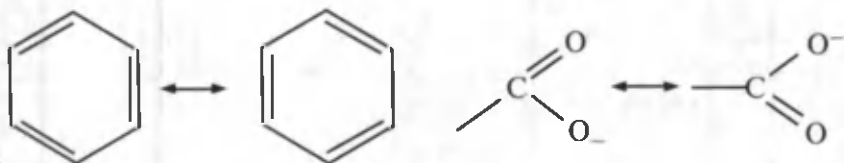
Tutashish turlari

Uch xil tutashishni farq qilinadi:

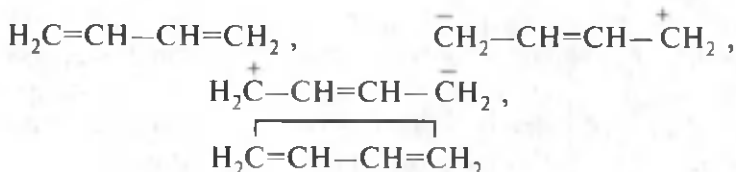
1. $\pi-\pi$ 2. $\pi-p$ 3. $\sigma-\pi$ va $\sigma-\sigma$.

Birinchi holda bir-biridan oddiy bog' orqali ajratilgan ikkita qo'shbog' elektron bulutlari o'zaro tutashadi. Bunday sistemalar butadiyen, benzol misolida ko'rib o'tildi. Ikkinchi tip tutashish umumlashmagan elektron juft tutuvchi geteroatomlar O, N, S, X — galogen, p -orbitalining qo'shbog' yoki benzol halqasi π -elektron buluti bilan qoplanishidan vujudga keladi. Tutashishning bu turi anilin va benzil galogenidlar misolida ko'rib o'tildi. Uchinchi tipni o'ta tutashish yoki giperkon'yugasiya deyiladi. U haqda keyinroq to'xtalinadi.

$\pi-\pi$ va $\pi-p$ — tutashishlarni ikki guruhga ajratiladi va ularga izovalent hamda kuchsiz yoki ochiq tutashishlar kiradi. Biron birikma ikki yoki bir nechta rezonans tuzilishga ega bo'lib, ularning barchasidagi qo'shbog'lar soni o'zaro teng bo'lsa, bunday birikmada izovalent tutashish mavjud deb qaraladi:

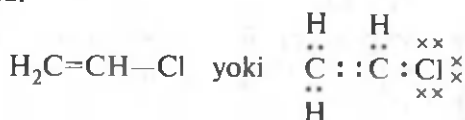


Ushbu rezonans tuzilishlar har bir juftligining energiyalari bir xil bo'ladi va real tuzilishdan keskin farq qiladi. Kuchsiz tutashishda rezonans tuzilishlarning bittasi boshqalariga nisbatan bir qo'shbog'ni ko'p tutadi. Ana shu paytda real tuzilishga eng yaqin hol kuzatiladi:

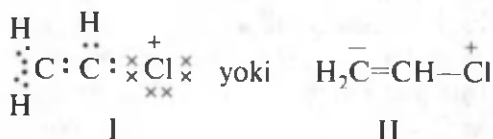


Molekulasida π - p tutashish mavjud bo'lgan birikmalardan ayrimlarini ko'rib o'tamiz.

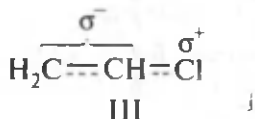
Vinil xlorid.



Vinil xlorid uchun yana quyidagi rezonans tuzilishlarni yozish mumkin:



Bularning gibridi:



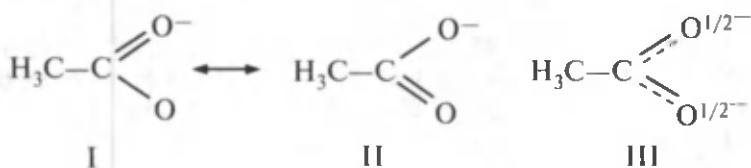
Xlor atomining umumlashmagan elektron jufti vinil xlorid molekulasida bog' hosil qilishda qatnashadi (II). I va II ning gibridi bo'lgan III tuzilishidan ko'rinadiki, real molekuladagi C—C va C—Cl bog'lar na qo'shbog' na oddiy bog'dir. Vinilxloriddagi C—Cl σ -, alkil xloridlar, masalan, etil xloriddagi xuddi shunday C—Cl bog'ga nisbatan barqaror. Ushbu hodisani xlor atomining qo'shbog'langanligi deyiladi*. Vinil galogenidlarda nukleofil o'rin olish reaksiyalari juda qiyin boradi. Bundan tashqari, bularda qo'shbog'ga elektrofil birikishda etilenda ko'riladigan mexanizmdan chetlanish kuzatiladi. Bunday kimyoviy inertlik sababini ikki xil tushuntirish mumkin. Avvalo, vinil galogenidlarning kimyoviy jihatdan nisbatan inertligi rezonans tufaylidir. Rezonans sistemani barqaror qiladi.

* Qo'shbog'langanlik deyilishiga sabab xlor atomi uglerod bilan ikki xil: bitta σ -va yarimta π -bog' orqali bog'langan. Qo'shbog'langanlik butadiyendagi C—C bog'larda ham mavjud.

qolaversa, vinilgalogenidlarda uglerod atomlari sp^2 -gibridlanish holatida bo'lganidan C—Cl bor ancha qisqa va shu boisdan barqaror. Bog' barqarorligini bunday izohlashni alternativ interpretasiya deyiladi. Diyen uglevodorodlarning barqarorligi qisman rezonans va qisman alternativ interpretasiya bilan tushuntiriladi.

Vinil xloriddagi C—Cl bog'ning uzunligi 1,69 Å ga teng. Ko'pchilik alkil xloridlarda esauning uzunligi 1,77—1,80 Å ni tashkil etadi. Vinil galogenidlarda elektrmanfiyligi kuchli galogen atomi borligidan ular dipol momentiga ega. Qo'sh bog' elektron bulutining harakatchanligi hisobga olinsa, vinil galogenidlarning dipol momenti alkil galogenidlarnikiga nisbatan katta bo'lishi zarur. Tajribada buning aksi kuzatiladi. Alkil xloridlarning dipol momenti 2,02—2,15 D atrofida bo'lsa, vinil xloridniki 1,4 debayga teng. Bunga sabab, +M tufayli galogen atomida hosil bo'ladigan musbat zaryad induktiv ta'sir tufayli unda yig'ilgan manfiy zaryadni qisman neytrallaydi. Natijada dipol momenti kamayadi. Alternativ interpretasiya asosida vinil xloridlar dipol momentining nisbatan kichik bo'lishini yana ham oson tushuntirish mumkin. Vinil xloridlardagi uglerod atomlari sp^2 -, alkil xloridlarda esa sp^3 -gibridlanishga uchraganligidan vinil xloridlardagi uglerod atomlarining elektrmanfiyligi nisbatan yuqoriligi bois, C—Cl bog'ning qutbliligi kam va molekulaning dipol momenti esa kichik.

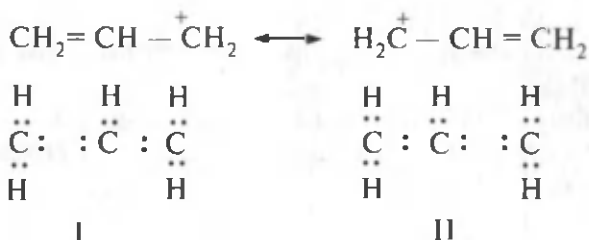
Atsetat — karboksilat ioni. Atsetat ioni ushbu rezonans tuzilishlar bilan ifodalanishi mumkin:



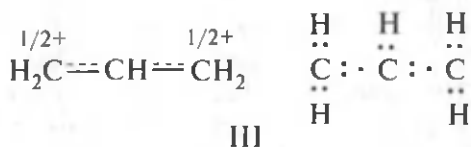
III tuzilish I va II larning gibrididir.

Agar atsetat ioniga I yoki II tuzilish muvofiq kelsa, molekuladagi C—O bog'larning uzunligi bir-biridan keskin farq qilishi kerak. Chunki C—O bog' bir holda qo'sh bog', ikkinchisida oddiy bog'dir. Tadqiqotlar natijasida atsetat ionidagi har ikkala bog'ning uzunligi bir xil va oddiy hamda qo'sh bog'lar oralig'ida ekanligi topilgan. U holda atsetat ionining real tuzilishi III ga muvofiq keladi. Atsetat ionida π -bog'ning elektron buluti C—O bog'lar o'rtasida delokallangan.

Allil kation. Allil kationiga ikkita rezonans tuzilish muvofiq keladi:

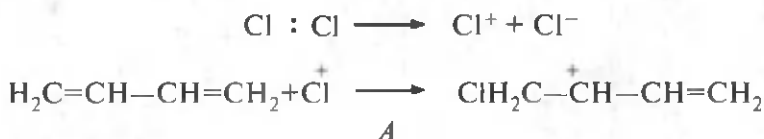


I va II tuzilishlarning gibridi real tuzilish III hisoblanadi.

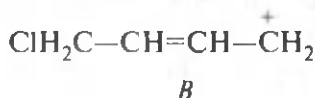


Allil kationida musbat zaryad chetki uglerod atomlarida yig'ilgan. I va II tuzilishlar ekvivalent. Allil kationida rezonans mavjudligidan, u boshqa karbokationlarga nisbatan barqaror. Shuning uchun ham organik reaksiyalarda oraliq mahsulot sifatida allil tipidagi kation hosil bo'lsa, reaksiya oson boradi. Butadiyenga galogenlarning elektrofil birikish reaksiyalarida ham oraliq mahsulot sifatida allil tipidagi kation yuzaga keladi.

Dastlab elektrofil reagent (Cl^+) butadiyendagi ikkita qo'sh-bog'dan bittasiga ta'sir etib, oraliq mahsulot — allil tipidagi (A) karbokation hosil bo'ladi:



A kationga yana bir rezonans tuzilish B muvofiq keladi:



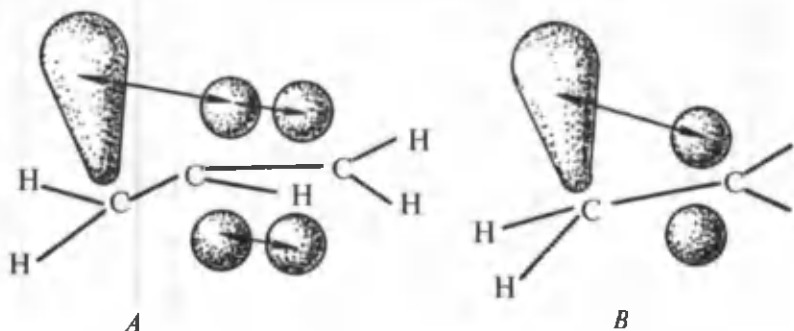
Ikkinchi galogen atomi hujum qilishi uchun ikkita markaz mavjud. A tuzilishda bu ikkinchi, B da to'rtinchi uglerod atomidir. A va B larning gibridi $\text{ClH}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2$ tuzilishdir. Shunday

$$\begin{array}{cccc} 1 & 2 & 3 & 4 \end{array}$$

qilib, butadiyenga galogen birikkanda 1,2 — dixlorbuten-3 hamda 1,4 — dixlorbuten-2 hosil bo'ladi.

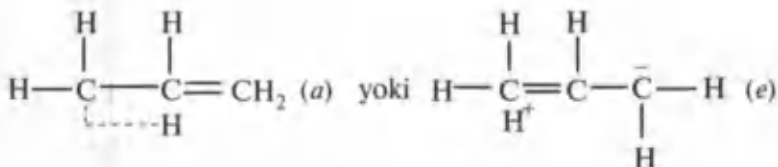
O'ta tutashish — giperkon'yugatsiya yoki Bayker-Natan ta'siri deb ataluvchi $\sigma-\pi$ - tutashishda alkil guruhlar xususan metil radikal qo'sh yoki uchbog' uglerodi bilan bog'langan hollarda qo'shbog'ning π -elektron buluti alkil guruhning C—H bog'lari buluti bilan qoplanadi. Propilen $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$ bunga misoldir (3.6-rasm, A).

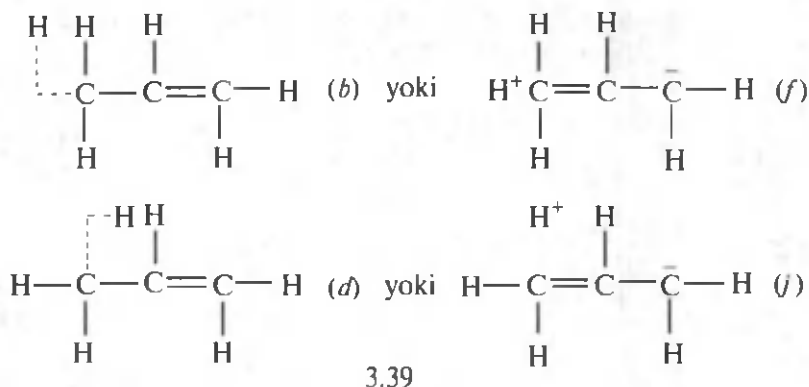
Bunday qoplanish natijasida C=C qo'sh va C—H oddiy bog'larning to'rtta elektroni uchta uglerod va bitta vodorod atomlari o'rtasida delokallanadi. Delokallanish $\pi-\pi$ va $\pi-p$ tutashishlardagiga nisbatan juda kuchsiz. Sistema barqarorligi esa $\pi-\pi$ yoki $\pi-p$ tutashishdagiga nisbatan juda kam ortadi. Masalan, propilen etilenga nisbatan 11,29 kJ/mol energiya kam tutadi va bu, molekulaning xossalariga o'z ta'sirini ko'rsatadi. σ -bog'larning elektronlari ishtirok etadigan ushbu delokallanishni $\sigma-\pi$ tutashish yoki giperkonyugatsiya deyiladi. Giperkonyugatsiya tufayli qo'shbog' yoki uchbog' uglerodlaridagi elektron zichlik bu ta'sir bo'lmagandagiga nisbatan ancha ortadi va C—H bog'ning vodorodlari bir oz musbat zaryadlanadi. Bu hodisani vodorod atomlari ionlanish arafasidagi holatda deyiladi.



3.6-rasm. $\sigma-\pi$ (A) va $\sigma-\sigma$ (B) tutashish.

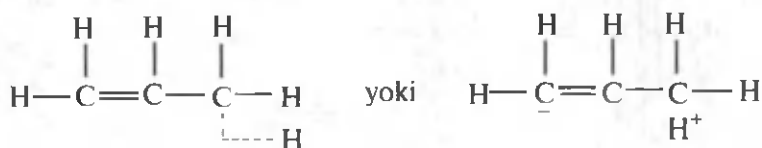
Propilendagi metil guruhida C—H bog'lardan uchta bo'lgani uchun ularning elektron buluti galma-galdan qo'shbog'ning π -elektron buluti bilan qoplanishini valent bog'lar chizmasida quyidagicha ifodalanadi:



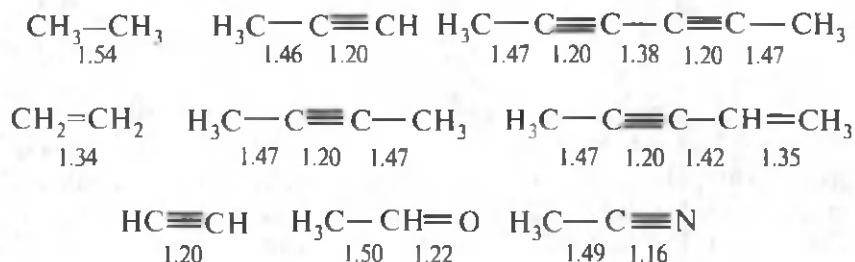


Tuzilishlardagi $\text{C}\cdots\text{H}$ yoki $=\text{CH}^+$ ifodalar qo'shbog'ning xuddi shunday oddiy bog'ga nisbatan bir oz susayganini bildiradi. Ayniqsa, ion tuzilishlar qo'shbog' uglerodlarida elektron zichlik ortishini hamda propilenning dipol momentiga ega ekanligini, uning manfiy qutbi qo'shbog' uglerodida joylashganini ko'rgazmali ifodalaydi.

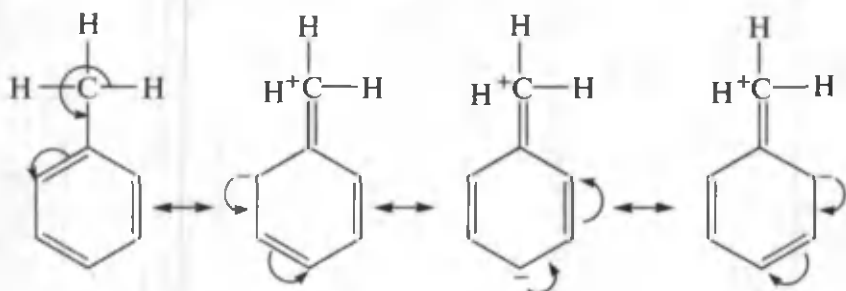
3.39 *a, b, d* lar ekvivalent rezonans tuzilishlardir, bundan tashqari, propilen uchun yana boshqa tuzilish $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$ yozish mumkin:



Bir tuzilishda oddiy bo'lgan $\text{C}-\text{C}$ bog' ikkinchisida qo'shbog'dir. Bu propilendagi $\text{C}-\text{C}$ oddiy bog' bir oz qo'shbog' tabiatiga ega ekanligi, ya'ni delokallanish tufayli oddiy bog' biroz qisqarganligini ko'rsatadi. Darhaqiqat, propilendagi $\text{C}-\text{C}$ oddiy bog' uzunligi 1,50 Å gateng. Bu hodisafaqat propilendaemas, $\sigma-\pi$ tutashish mavjud bo'lgan boshqa birikmalarda ham kuzatiladi:

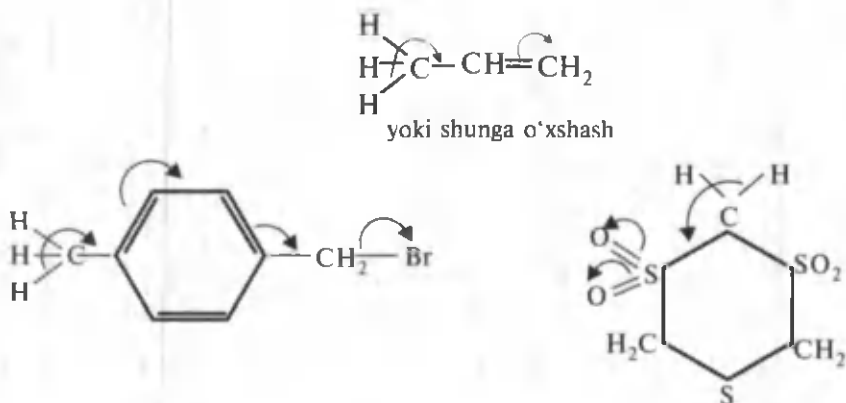


Giperkonyugatsiya tufayli vujudga keladigan toluolning rezonans tuzilishlari quyidagicha ifodalanadi:



Giperkonyugatsiyaning ikkinchi turi — σ — σ tutashishda C—H bog'ning elektron buluti qo'shni uglerod atomidagi r-orbital bilan qoplanadi (3.6-rasm, B). σ — σ tutashish erkin radikallar hamda karbokationlarda uchraydi. Radikallarda toq elektron joylashgan uglerod atomi sp^2 -gibridlanish holatida bo'lganidan, unda bitta p -orbital mavjud. Karbokationlarda ham xuddi shunday. Bu sof p -orbitalda radikallarda toq elektron joylashsa, karbokationlarda elektron bo'lmaydi. σ — σ tutashish tufayli radikallar va karbokationlarning barqarorligi oshadi.

Giperkonyugatsiya egik uchi o'tkir chiziqlar bilan ham ko'rsatiladi. Propilendagi σ — π tutashish ana shunday ifodalangan tuzilishlarni keltiramiz:



Giperkonyugatsiya alkil guruhlarining $+I$ ni kuchaytiradi, ya'ni giperkonyugatsiya ta'sirining $+I$ bilan yo'nalishi bir xil. Ammo alkil guruhlarining tarmoqlanishi ortishi bilan, ular ko'rsatadigan $+I$ optca, σ — π tutashish ta'siri esa kamayadi. Quyidagi qatorda — CH_3 — CH_2CH_3 , — $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, — $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ giperkonyugatsiya ta'siri

susayadi. Chunki alkil guruhlar soni ortishi bilan, $\sigma-\pi$ — tutashishda ishtirsk etuvchi C—H bog‘lar soni kamayadi Masalan, metil guruhida bu bog‘lar uchta, metilenda ikkita, metin (—CHR₂) guruhida esa bitta. Metin guruhidagi bitta C—H bog‘ ko‘rsatadigan ta’sir juda kuchsiz. Shuning uchun bu guruhning giperkonyugatsiya ta’siri hisobga olinmaydi. U bunday ta’sir ega emas deb qaraladi.

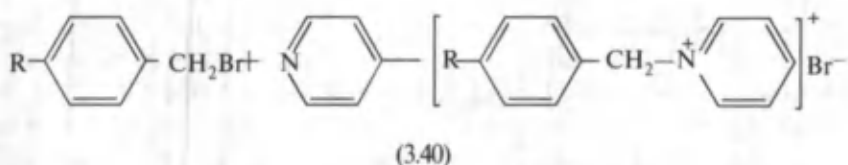
Ta’kidlanganidek, giperkonyugatsiya oz bo‘lsa-da, molekulani barqaror qiladi. Etilen molekulasiga kiritilgan har bir metil guruh gidrogenlanish issiqligini 8,36—10,46 kJ/molga kamaytiradi. Bu degan so‘z, propilen etilenga nisbatan shuncha energiyani kam tutadi demakdir. Yonish issiqligini o‘lchash bilan ham shunday xulosaga kelingan. Benzol halqasiga bitta metil radikali kiritilgan birikma toluolda ham sistema energiyasining taxminan 8,36—10,46 kJ/molga kamayishi aniqlangan. Giperkonyugatsiya tufayli molekula barqarorligining ortishi boshqa birikmalarda ham kuzatiladi (3.5-jadval). Jadval ma’lumotlari gidrogenlanish issiqliklari asosida hisoblab topilgan.

Jadvaldan butadiyen molekulasiga bitta metil guruh kiritilganda, u giperkonyugatsiya tufayli molekulaning rezonans energiyasining oshirishi ko‘rinadi. Giperkonyugatsiyaning moddalarning barqarorligiga, fizik va kimyoviy xususiyatlariga, shuningdek, organik reaksiyalarning kechish jarayoni ta’siriga doir boshqa misollar keltiramiz.

3.5-jadval

Birikma	Rezonans energiyasi, kJ/mol	Farqi	Birikma	Rezonans energiyasi, kJ/mol	Farqi
Butadiyen	14,64	0	Benzol	150,62	0
1-Metilbutadiyen	27,19	12,55	Etilbenzol	154,38	3,76
2,3-Dimetilbutadiyen	28,03	13,38	O-Ksilol	161,08	10,46
Tsiklopentadiyen	40,58	25,94	Mezitilen	159,82	9,20
Tsiklogeksadiyen-1,3	21,75	7,11			
Tsiklogeptadiyen-1,3	38,91	24,26			

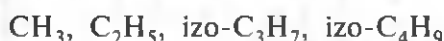
1. Paraalkilalmashingan benzilgalogenidlarning piridin bilan reaksiyalarida brom anion ko‘rinishida ajralgani uchun, brom anionining chiqib ketishini tezlashtiruvchi omillar ta’sirida reaksiya tezligi ortadi.



Bromning anion holida ajralishi uglerod atomidagi elektron zichlikka bog'liq. U qancha katta bo'lsa, ajralish shuncha tez boradi. Chunki anion ajralgandan keyin uglerod atomida hosil bo'ladigan musbat zaryad ko'proq kompensatsiyalanadi. Shuningdek, 3.40-tuzilishda CH_2 guruh elektronlarini musbat zaryad tomon siljitishi tufali azot atomidagi musbat zaryad kamayadi. Demak, benzol halqasidagi radikal R ning tarmoqlanishi bilan

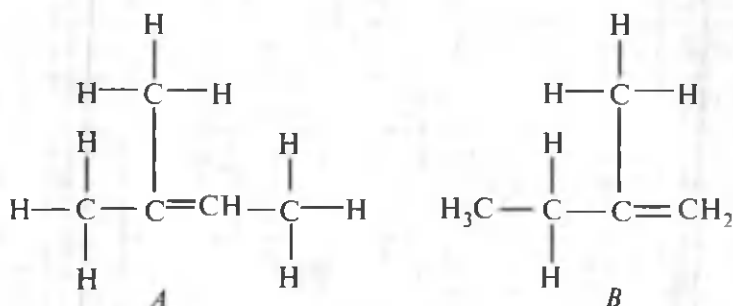


qatorda brom anionining ajralishi va muvofiq ravishda reaksiya tezligi ortadi. Bunga sabab giperkonyugatsiya ta'siridir. Yuqoridagi qatorda giperkonyugatsiya ta'siri kamayib, $+J$ esa ortadi. Giperkonyugatsiya ta'sir $+J$ ga nisbatan ko'proq o'zgaradi. Natijada



qatorda giperkonyugatsiya kamayadi va bromning anion holida ajralishi qiyinlashadi. Yuqorida ko'rilgan reaksiyalarni ilk bor J.Bayker va V.Natan o'rgangan va bu hodisani kuzatgan. Shu boisdan giperkonyugatsiyani $\sigma-\pi$ -tutashish yoki Bayker—Natan ta'siri deyiladi.

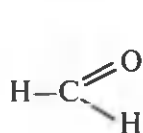
2. Qo'sh bog' molekulaning o'rtasida joylashgan alkenlar chetda joylashganlariga nisbatan barqaror:



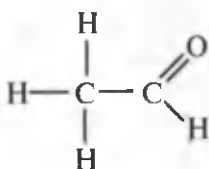
Chunki *A* birikmada giperkonyugatsiya beruvchi to'qqizta, *B* da beshta C—H bog'lar bor. Agar biron reaksiyada qo'sh bog' molekulaning o'rtasida, ham chetida joylashgan alken hosil bo'lishi ehti-

moli bo'lsa, qo'shbog' o'rtada bo'lgan alken asosiy mahsulot hisoblanadi. Buni Zayuv qoidasi deyilishi ma'lum hollarda qo'shbog'lar chekkada joylashgan birikmalarning izomerlanib, qo'shbog' o'rtada bo'lgan sistemalariga o'tishiga sabab ham ana shu.

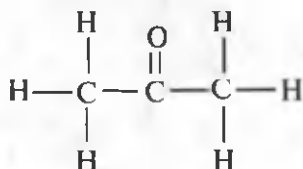
3. Birikmalarning dipol momentlari giperkonyugatsiyaga bog'liq ravishda o'zgaradi. Chumoli aldegid, sirka aldegid, atseton qatorida giperkonyugatsiyaning kuchayishi molekularning dipol momentlarini oshiradi:



$$\mu=2.27 \text{ D}$$

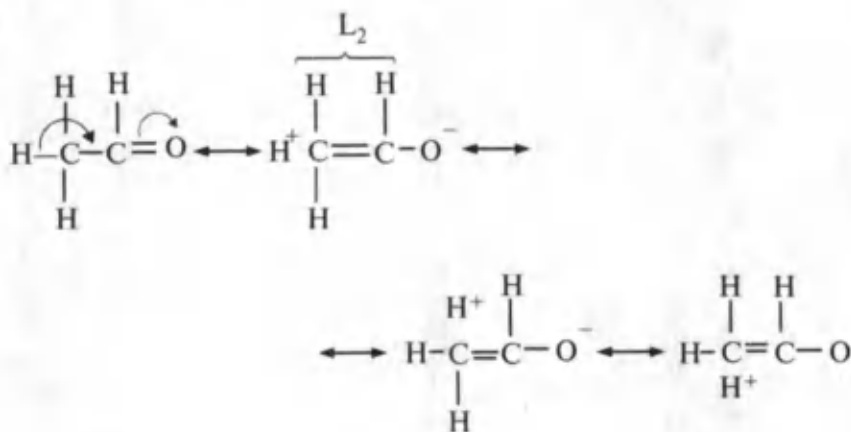
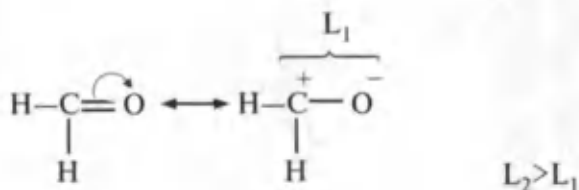


$$\mu=2.72 \text{ D}$$

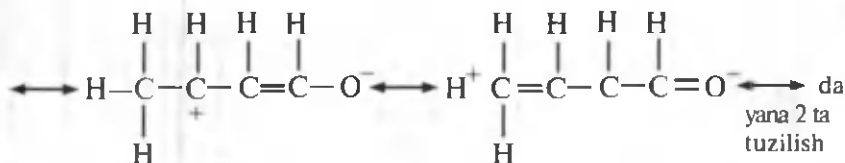
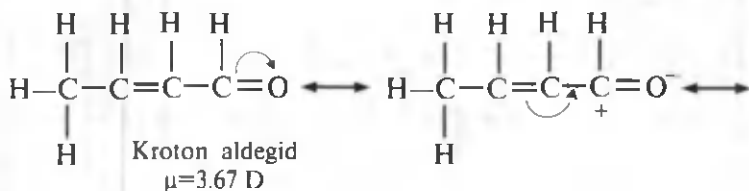
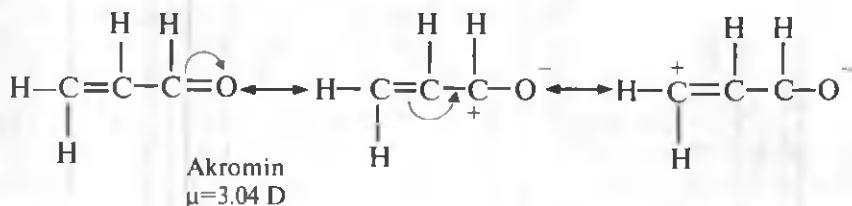


$$\mu=2.88 \text{ D}$$

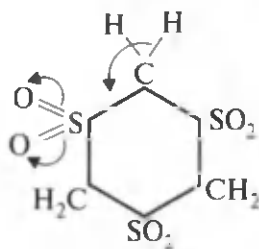
Lekin dipol momentlarining ortishida metil guruhlar $+J$ ning ham ta'siri bor. Ayni holda qayd etilgan ikkita ta'sir ham moddaning dipol momentini oshiradi. Shu bilan birga giperkonyugatsiya tufayli zaryadlar orasidagi masofa uzayadi.



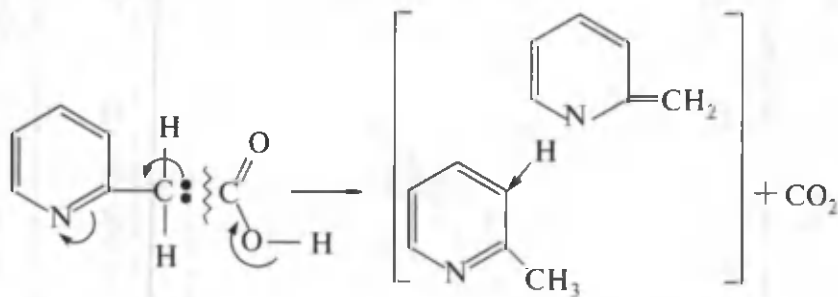
Natijada — dipol momenti ortadi. Misollar:

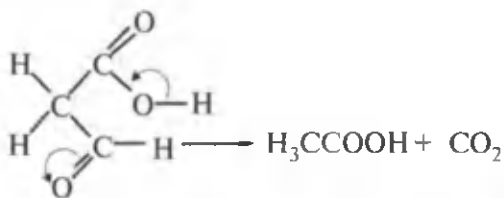


4. Halqasimon tuzilishli trimetiltrisulfonning kuchli kislota xossasini ham giperkonyugatsiya bilan tushuntiriladi. Tutashish tufayli metilen guruh vodorodlari ancha harakatchan bo'lib qoladi:



5. Karbon hamda dikarbon kislotalarning oson dekarboksil-lanishini ham giperkonyugatsiya bilan bog'lanadi:



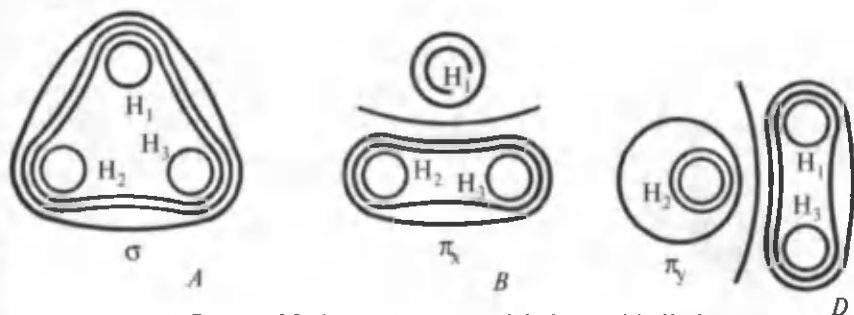


6. Alkillangan oniy asoslarning termik parchalanishida va allil tipidagi qayta guruhlanishlarda ham giperkonyugatsiya jarayonni tezlashtirishi kuzatiladi.

Giperkonyugatsiyaning kvant-mexanik asoslari

sp^3 -gibridlangan uglerod atomining C—H bog'lari bulutining qo'shbog' π -elektron buluti bilan qoplanishini qanday tasavvur qilish mumkin? C—H bog'lar tetraedrik joylashgani uchun qo'sh-bog' bulutidan uzoqda-ku, degan savol tug'iladi. Giperkonyugatsiyani kvant-mexanika nuqtayi nazaridan ko'rib chiqilganda metil guruhidagi bitta atom hosil qilgan ikkita oddiy bog'ni qo'shbog' ($\text{C}=\text{H}_2$) uchta oddiy bog'ni esa uchbog' ($-\text{C}=\text{H}_3$) deb qaraladi. $-\text{C}=\text{H}_3$ bog' kvazi - uch, $\text{C}=\text{H}_2$ bog' esa kvazi-qo'shbog' deb ataladi. Giperkonyugatsiya ta'sirini MOU bo'yicha tushuntirilganda esa metil guruhidagi barcha molekulyar orbitalar aniqlanadi. Shu usulda topilgan metil guruhining MO ning shakllari 3.7-rasmda ko'rsatilgan.

A molekulyar orbital simmetrik unda uglerod atomi uchta vodorod atomlarining o'rtasida turadi $\text{H}_3\text{C}-\text{C}$ bog' esa chizma tekisligiga perpendikulyar joylashgan. A chizma giperkonyugatsiya bo'lmagandagi metil guruhsining molekulyar orbitalini ifodalaydi Uning giperkonyugatsiyaga aloqasi yo'q. Har uchala MO ham metil guruhida bir vaqtning o'zida mavjud. Elektronlar bilan ularning faqat bitta, ikkita yoki uchulasi ham to'lgan bo'lishi mumkin. Gi-



3.7-rasm. Metil guruhining molekulyar orbitallari.

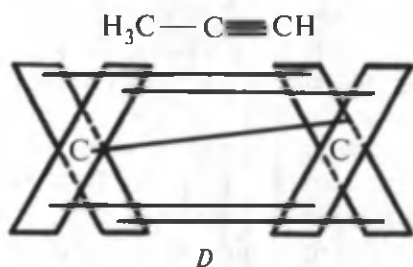
perkonyugatsiyaga *B* va *D* MO lar sababchidir. Ushbu tuzilishlarda elektron zichliklarning kam joyida metil guruh uglerodi turadi. $\text{H}_3\text{C}-\text{C}$ bog' esa *A* rasmdagidek chizma tekisligiga perpendikulyar joylashgan. *B* va *D* MO larning shakli qo'shbog'ning π -molekulyar orbitali — bir pallasi kichik gantelga o'xshaydi. *A*, *B*, *D* MO larda Pauli prinsipiga muvofiq (uchta $\text{C}-\text{H}$ bog'ning) ikkitadan hammasi bo'lib, oltita elektron joylashadi.

A molekulyar orbital giperkonyugatsiyaga hissa qo'shmasa ham, unda elektron mavjud. Chunki CH_3 guruhda giperkonyugatsiya to'la ustunlik qila olmaydi. Aks holda metil guruhida bitta qo'shbog'

$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}^+-\text{C}=\text{C}- \\ | \\ \text{H} \end{array}$ bo'lishi kerak edi. Lekin unday emas. Demak, metil

guruhi uglerodi tetraedrik konfiguratsiyasini to'la bo'lmasa ham muayyan darajada saqlab qolgan. Shu boisdan *A* molekulyar orbitalda ikkita elektron bo'ladi va u metil guruhidagi bog'ga o'z hissasini qo'shadi.

Metil guruh uchbog' uglerodi bilan bog'langan hollarda undagi bir-biriga perpendikulyar holatdagi *B* va *D* MO lar uch bog'ning xuddi shunday joylashgan



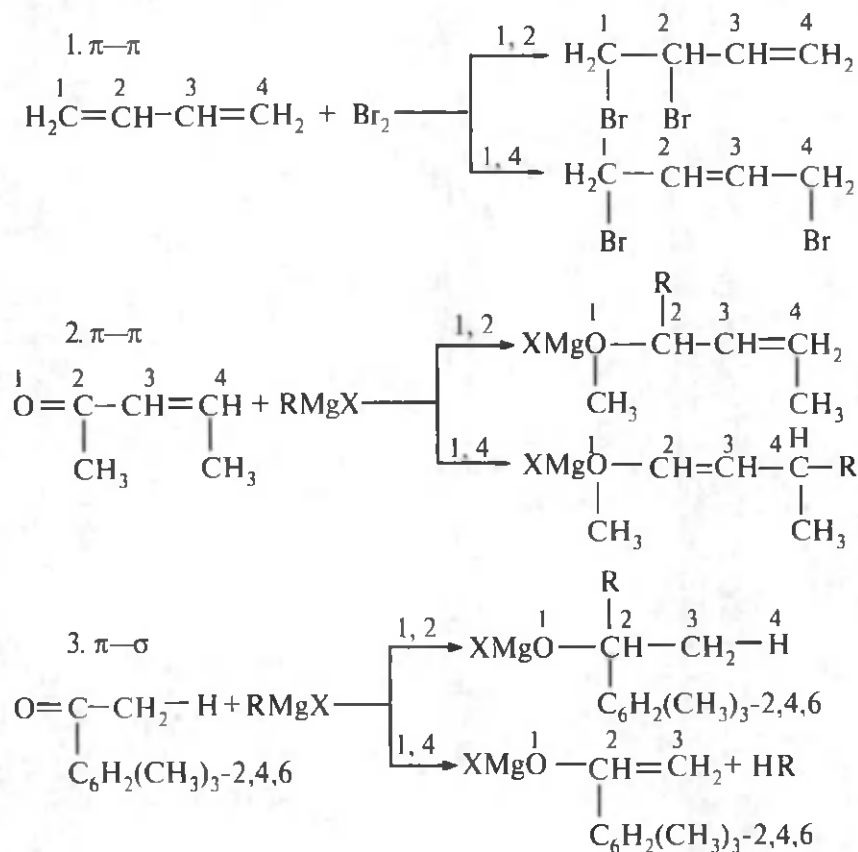
molekulyar orbitallari bilan qoplanadi (*E*). Bu asetilendagi uch bog' π -orbitallarning qoplanishiga o'xshaydi. Lekin ushbu holatda kuchsiz. Metilen >CH_2 guruhda *B* yoki *E* tipdagi MO dan bitta va bu MO qo'shbog'ning *p*-molekulyar orbitali bilan qoplanadi. Qoplanishda faqat bitta (*B* yoki *E*), metil guruhda esa ikkita MO (*B* va *E*) ishtirok etgani uchun keyingi qoplanish barqaror. ushbu holat giperkonyugatsiya metilendagiga nisbatan metil guruhda kuchli bo'lishiga sababchidir.

Metil va metilen guruhlarining giperkonyugatsiya ta'sirini yuqorida bayon qilinganidek tushuntirish birmuncha murakkab va ko'rgazmali emas. Uni gibridlanish nazariyasi asosida izohlash qulay. Metil guruhi uglerodi *sp*, metilendagi esa *sp*²-gibridlanishda

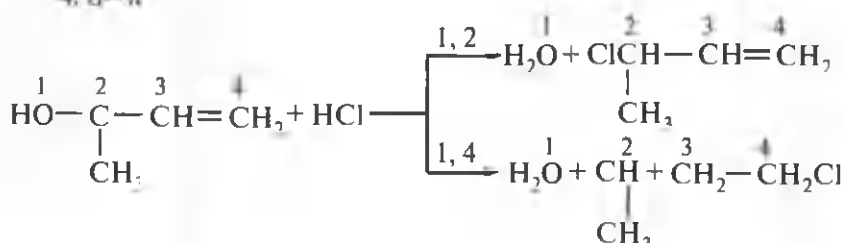
deb qaralsa, metil guruh uglerodida ikkita, metilen guruhinikida esa bitta sof p -orbital ortib qoladi. Bu orbitallar uch va qo'shbog'ning π -orbitallari bilan qoplanadi. Uglerod atomlari to'la sp - va sp^2 -gibridlanishga uchramagan. Chunki u holda metil hamda metilen guruhlarida kvazi-uch va kvazi-qo'shbog' emas, balki haqiqiy uch va qo'shbog' bo'lishi kerak edi. Shunga ko'ra, uglerod atomlari metil guruhda $sp+sp^3$, metilenda esa sp^2+sp^3 gibridlanishlarning qo'shilishidan hosil bo'ladigan oraliq gibridlanish holatida deb qaraladi.

A.N. Nesmeyanov va M.M. Kabachnik $\pi-\pi$, $\sigma-\sigma$, $p-\pi$ tutash sistemalar o'xshash kimyoviy xususiyatlarga ega degan xulosaga kelishdi. Buning isboti sifatida olimlar quyidagi reaksiyalarni keltirishadi.

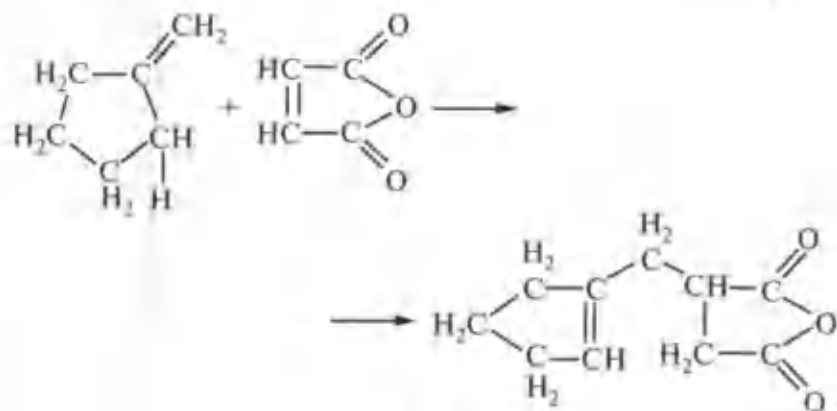
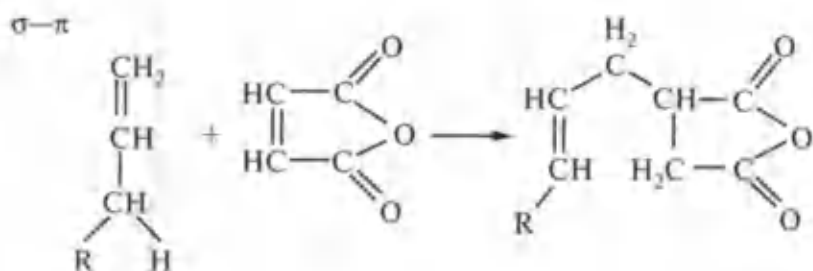
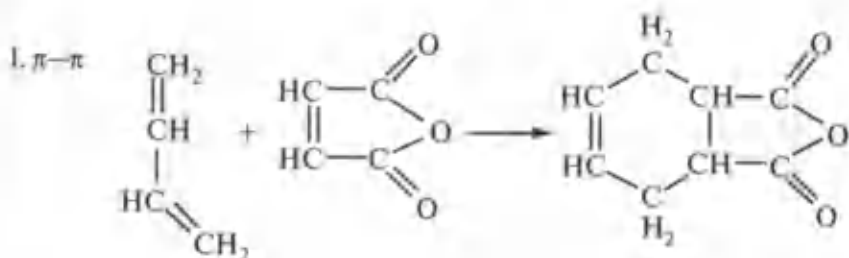
I. $\pi-\pi$ qo'shbog'lar tutuvchi diyenlar uchraydigan 1,2- va 1,4- birikish reaksiyalari $\sigma-\pi$ va $r-\pi$ tutash birikmalar uchun ham xos:

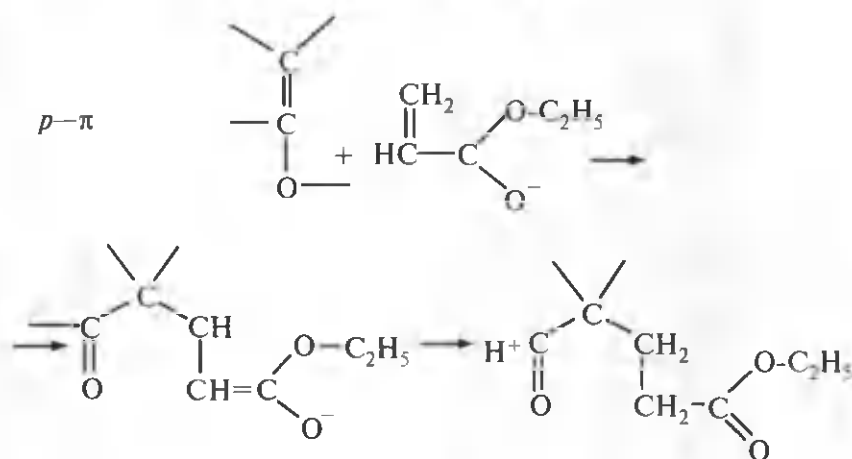
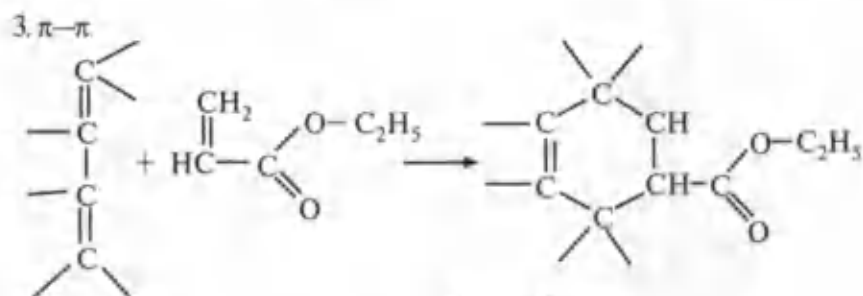
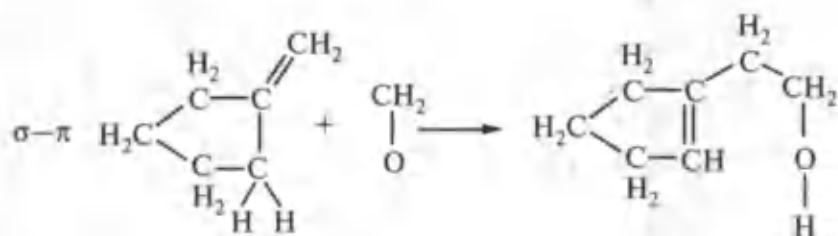
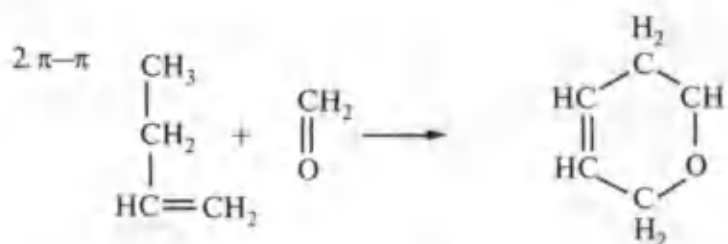


4, $\sigma-\pi$



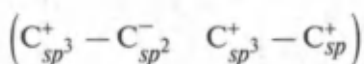
II. Diyen sintezi (1) va shunga o'xshash boshqa (2) reaksiyalar.





(Mixel reaksiyasi)

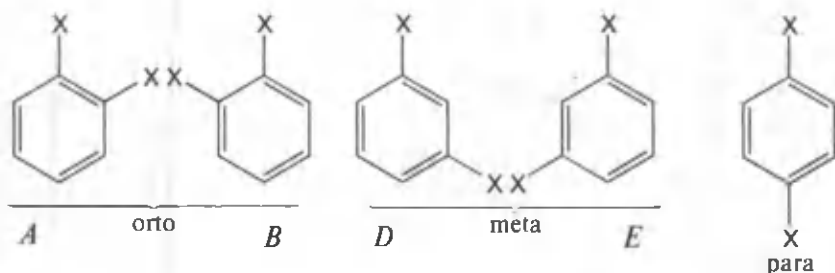
Giperkonyugatsiya hodisasi juda ko'p faktlarni tushuntirib bersa ham uning mohiyati va u bilan qator masalalarga hanuzgacha uzil-kesil oydinlik kiritilgan emas. Birikmalarning giperkonyugatsiya asosida ko'rib chiqilgan xossalarni gibridlanish bo'yicha tushuntirish ham mumkin. Masalan, propilen va metilatsetilen molekularidagi C—C oddiy bog'ning etandagiga nisbatan qisqaroq bo'lishiga sabab propilendagi C—C oddiy bog'ni turlicha gibridlangan uglerod atomlari $C_{sp^3}-C_{sp^2}$ hosil qilgan. Metilasetilendagi C—C oddiy bog' yanada qisqa bo'lishi zarur. Chunki uni $C_{sp^3}-C_{sp}$ atomlar vujudga keltiradi. Turlicha gibridlangan uglerod atomlari sabab molekula qutbli va dipol momentiga ega.



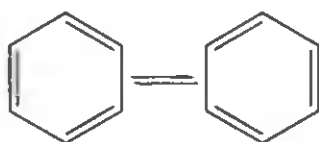
Bog' uzunligi qisqargani uchun propilen va metilasetilen $C_{sp^3}-C_{sp^3}$ kabi oddiy bog'lar tutuvchi birikmalarga qaraganda ancha barqaror. Shuni takidlash lozimki, qator fakt va hodisalarni gibridlanish asosida izohlash giperkonyugatsiya hodisasini butunlay inkor etish degani emas. EPR spektroskopiya yordamida o'tkazilgan guruh tadqiqotlar metil vinil xloriddagi galogenga o'xshab kuchsiz $+M$ ta'sir ko'rsatishini ma'lum bo'ladi. Shunday bo'lsa ham, giperkonyugatsiya birikmalarning g'alayonlangan holatlarida normal holatlariga nisbatan kuchliroq nomoyon bo'ladi deb hisoblaydilar. Qolaversa, giperkonyugatsiya hodisasi neytral molekulariga nisbatan karbokationlar, karbanionlar va radikallar uchun ahamiyatliroq deb qaraydilar (Ch.Koulson).

Induktiv va mezomer ta'sirning birgalikda namoyon bo'lish hollari. Induktiv ta'sir mezomer ta'sirdan farq qilib, elektron bulutlarining qoplanishini buzmaydi. Qoplanish simmetriyasini o'zgartiradi, xolos. Bundan tashqari, induktiv ta'sir zanjir uzayishi bilan susaysa, mezomer ta'sir esa zanjir bo'ylab uzoqqa beriladi. Har ikkala ta'sir asosiy holatda molekulaning qutbli bo'lishiga sababchi bo'ladi. Induktiv va mezomer ta'sirlarning molekuladagi yo'nalishi ha'zan bir xil, goho qarama-qarshi bo'lishi mumkin.

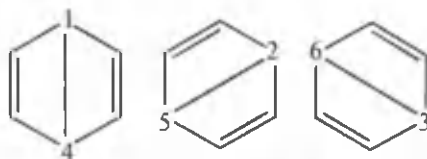
Galogenlar manfiy induktiv va musbat mezomer ta'sir namoyon qiladi. Masalan, vinil xlorid $CH_2=CH-Cl$ dagi xlor atomi uglerod atomlaridan galogen tomon yo'nalgan $-I$ xlor atomidan uglerod tomon siljuvchi $+M$ ta'sirga ega. Benzoldagi elektrofil o'rin olish reaksiyalarida halqaga ikkinchi va uchinchi o'rinbosarni kiritish unda azaldan mavjud bo'lgan o'rinbosarning $\pm I$ va $\pm M$ ta'sirlariga bog'liq.



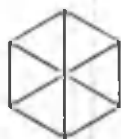
Orto-izomerlar ikkita bo'lib, bittasida (*A*) o'rinbosarlar qo'sh (*A*), ikkinchisida esa oddiy bog' (*B*) uglerodlari bilan bog'langan. Meta-izomerlar *D*, *E* esa ekvivalentdir. Lekin ko'p yillik izlanishlar dalmashingan izomerlar uchta orto-, meta- va para-ekanligini ko'rsatdi. Bu qarama -qarshilikni bartaraf qilish uchun Kekule benzolga yana bitta tuzilish muvofiq keladi, bu tuzilishlar bir-biriga juda tez o'tib turadi, ya'ni ossilyatsiya sodir bo'ladi deb hisobladi (1872- y):



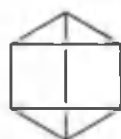
Kekuledan keyin benzol uchun tavsiya qilingan tuzilishlarni ko'rsatib o'tamiz. Hozir bular tarixiy ahamiyatga ega, xolos.



J. Dyar (1866- y)



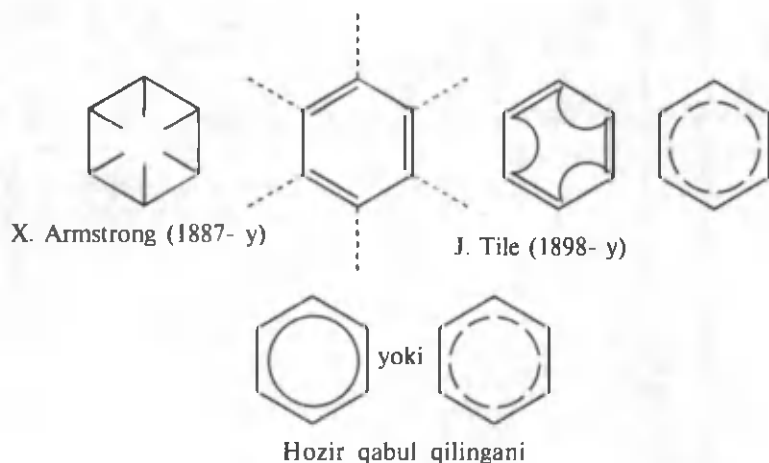
A. Klaus (1867- y)



A. Ladenburg (1869- y)



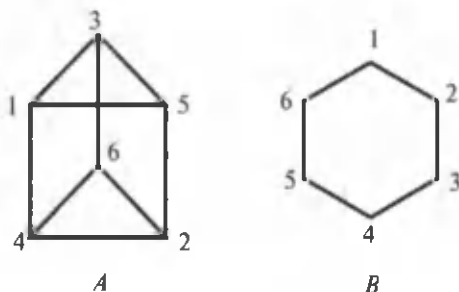
E. Xukkel



Dyuar tomonidan taklif etilgan tuzilishning kamchiligi shundaki, u halqadagi simmetriyani to'g'ri ifodalay olmaydi. Qolaversa, C_1C_4 ; C_2C_5 ; C_3C_6 atomlar bir-biridan C—C oddiy bog' hosil qila olmaydigan darajada uzoqda joylashgan.

Klaus tavsiya qilgan tuzilishga ko'ra, benzol halqasidagi orto- va para- holatlar o'rtasidagi bog'lar bir xil bo'lib, har bir uglerod atomi boshqasi bilan aynan bir xil uchta bog' orqali bog'langan. Bu fikr haqiqatdan yiroq.

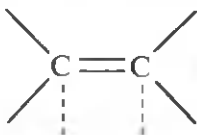
Ladenburgning prizmatga o'xshash tuzilishli formulasi:



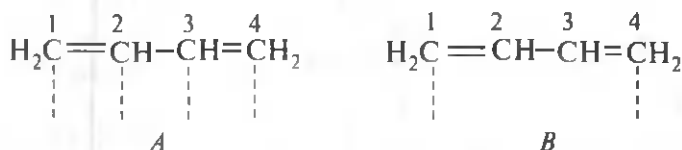
A dan ko'rinadiki, orto- holatlar olti, meta bitta, para- holat esa uch juftidir. Ladenburg tuzilishi benzolda faqat bitta mono- va uchta dalmashingan izomer mavjud bo'lishini to'g'ri ifodaladi. Unda meta- va para- holatlar bir-biri bilan bog'langan, orto- holatlar esa bunday emas. Bu holat halqadagi ifodalash (B) ga mutlaqo to'g'ri kelmaydi. Undan tashqari, Ladenburg tuzilishsiga binoan benzol molekulasi prizma shaklida. Aslida esa benzol halqasi yassi tuzilishli (K.Ingold 1938- y.).

Xyukkel va Armstronglar taklif etgan tuzilishlar ham benzolning ko'pgina xossalarini etarli darajada to'g'ri tushuntirib bera olmaydi. Jumladan, Armstrong formulasi halqadagi simmetriyani to'g'ri ifodalagan holda, uning barqarorligini tushuntirishga ojiz.

Tile tavsiya qilgan tuzilish bir qarashda hozir qabul qilinganiga o'xshab ketadi. Uning fikricha, qo'shbog' hosil bo'lishida atomlar o'z valentliklarini to'la sarflamasdan, qoldiq (partsiyal) valentlik tutadi. Bunday parsial valentlik mavjudligidan:



qo'shbog'ga birikish sodir bo'ladi. Misol uchun butadiyenni keltiramiz:



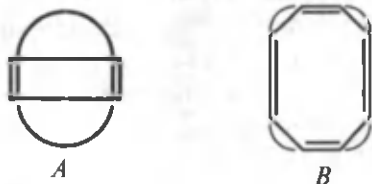
Butadiyendagi C_2 , C_3 qoldiq valentliklar o'zaro «to'yingan», chekka uglerod atomlarida esa bunday to'yinish yo'qligidan, ular birlashtirib olishga moyil (1,4-birikish).

2, 3 uglerod atomlari o'rtasida «to'yinish» tufayli hosil bo'lgan chala qo'shbog' 1,4- birikishda haqiqiy qo'shbog'ga aylanadi. Benzolning tuzilishi Tile nazariyasn bo'yicha quyidagicha ifodalanadi:

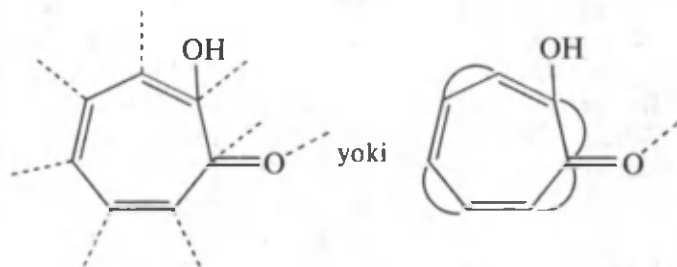


Uglerod atomlari *A* formulada besh valentli ekanligi, aslida bunday bo'laolmasligi hisobga olinsa, *A* formulada haqiqiy qo'shbog'lar mavjud emas degan xulosa kelib chiqadi. U holda benzol halqasini *B* kabi ifodalash maqsadga muvofiq. Tile *A* va *B* tuzilishlardagi halqa uglerodlari bir xil deb qaradi va, halqadagi simmetriya hodisasi, izomerlar soni va benzolning kimyoviy jihatdan inertligi sababini to'g'ri izohlab berdi. Biroq Tile nazariyasiga ko'ra, qoldiq valentliklar tsiklobutadiyen *A* va siklo-

oktatetrayen *B* da ham mavjud bo'lishi zarur. U holda ushbu uglevodorodlar ham



benzolga o'xshash xususiyatlarni namoyon qilishi, yani benzolning diklooktatetrayendan farqi bo'lmashligi zarur. Lekin ular bir-biriga o'xshamaydi. Tsiklooktatetrayen tipik to'yinmagan uglevodorodlarga xos birikish reaksiyasiga kirishadi. Tropolon uchun Tile nazariyasiga binoan quyidagi tuzilishni yozish mumkin:



Formuladan karbonilga nisbatan α - uglerod atomi va karbonil kislorodi qoldiq valentlik tutishi ko'rinib turibdi. Boshqa atomlarning qoldiq valentliklari o'zaro to'yingan. Demak, reaksiyalar shu holatlarda ketishi zarur. Tajribada bu xulosa tasdiqlanmaydi. Karbonil guruh unga xos reaksiyalarni bermaydi. O'rin olish reaksiyasi α - dan ko'ra γ - holatda oson boradi. Nihoyat, Tile nazariyasi halqadagi qo'shbog'larning uzilishi bilan boradigan jarayonlar, masalan, birikish reaksiyasida orto- va para- xinoidlar hosil bo'lishini tushuntira olmaydi. Buni faqat Kekule tavsiya etgan tuzilishlar asosidagina tushuntirish mumkin.

Benzol va deyterobenzolning IQ-spektrlarini sinchiklab o'rganish, benzol molekulasining yassi tuzilganligini tasdiqladi. Dialmashingan benzol hosilalarining dipol momentlarini o'lchash ham bu xulosaga mos keladi. Kristall holatdagi benzolning rentgen tuzilish tahlili halqa tomonlari teng yassi olti burchakli ko'rinishga ega ekanligini ko'rsatdi. Ilyy usul yordamida barcha bog'lar uzunliklari bir xil — 1,39 Å gatengligi ham aniqlandi.

Kvant — kimyoviy hisoblash natijalariga ko'ra, real tuzilishda Kekule tuzilishlari hissassi 80%, Dyurniki esa 20% ni tashkil etadi.

Demak, benzol uchun hozirgi paytda qo'llaniladigan tuzilish Kekule va Dyuar formulalarining gibrididir.

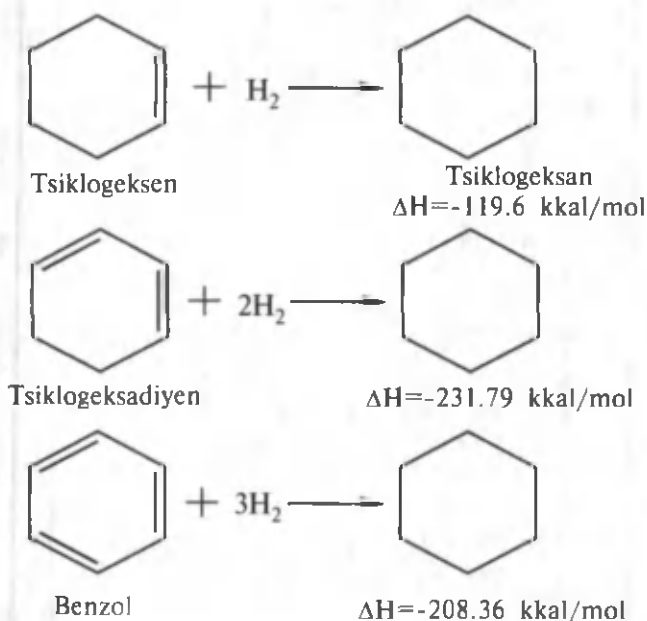
Aromatik uglevodorodlarning o'ziga xos xususiyatlari. Benzol to'yingan uglevodorodlarga o'xshaydi. Qo'shbog' uchun sifat reaksiya hisoblangan kaliy permanganatning ishqoriy eritmasini rangsizlantirmaydi. Bromli suv ham benzol ta'sirida o'z rangini o'zgartirmaydi. Benzol hosilasi, toluol oksidlanganda yon zanjir oksidlanib, yadro o'zgarishsiz qoladi:



Vodorod xlorid va bromidlar benzol bilan reaksiyaga kirishmaydi. Galogenlar, sulfat va nitrat kislotalar esa oson ta'sirlashadi. Bunda qo'shbog'ga birikish emas, halqa vodorodlarining o'rin almashish reaksiyasi boradi.

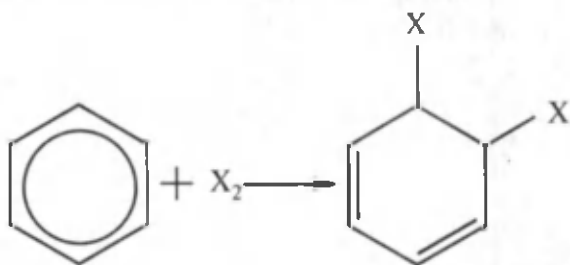
Fenollar alifatik spirtlarga nisbatan kuchli kislota hisoblanadi. H^+ ajratib oson dissotsiatsiyalanadi. Aromatik karbon kislotalarning xuddi shunday alifatiklarga nisbatan kislota xususiyati kuchli. Aromatik aminlar alifatik aminlarga nisbatan kuchsiz asos xossasini namoyon qiladi. Demak, aromatik yadro birikmaning kislotalik kuchini oshiradi.

Benzol yuqori harorat ta'siriga chidamli. 900°C gacha qizdirilganda ham parchalanmaydi. Quyidagi birikmalarda qo'shbog'larning gidrogenlanishi keltirilgan:



Ko'rinib turibdiki, tsiklogeksadiyen benzolga nisbatan 23,43 ($-208,36 - (-231,79) = 23,43$) kJ/mol energiyani ko'p tutadi. Bitta qo'shbog'ni gidrogenlab, uni tsiklogeksadiyenga aylantirish uchun 208,36 kJ energiyani 231,79 kJ/mol ga yetkazish kerak. Buning uchun 23,43 kJ/mol energiya talab qilinadi ($\Delta H = +23,43$ kJ/mol). Tsiklogeksadiyenni gidrogenlab benzolga aylantirishda esa, shuncha miqdor energiya ajraladi. Bunga sabab siklogeksadiyenda delokallanish tsiklogeksandagiday butunlay buzilmagan. Lekin benzoldagidek kuchli ham emas. Chunki delokallanishni to'rtta elektron vujudga keltiradi va u atigi to'rtta uglerod atomini o'rab olgan. Demak, benzolni tsiklogeksadiyenga aylantirish endotermik, uning aksi esa ekzotermik jarayondir.

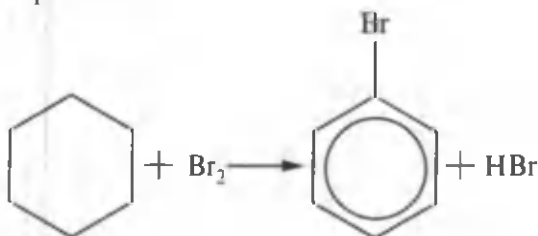
Benzoldagi ikkinchi qo'shbog' gidrogenlanganda 112,13 kJ/mol energiya ajraladi ($\Delta H = -112,13$ kJ/mol). Ikkinchi qo'shbog'ning gidrogenlanishida tsiklogeksadiyen $\rightarrow$ tsiklogeksen reaksiyani asos qilib olish mumkin. U holda $-231,79 - (-119,6) = -112,13$ kJ/mol. Shunday qilib, benzolning tsiklogeksenga $-112,13 + 23,04 = -88,70$ kJ/mol energiya chiqadi. Tsiklogeksen $\rightarrow$ tsiklogeksan o'tishda $-119,6$ kJ/mol energiya ajraladi. U holda benzolning tsiklogeksanga aylanishida $-88,70 + (-119,6) = -208,36$ kJ/mol energiya ajralib chiqadi ($\Delta H = -208,36$ kJ/mol). Xulosa qilib aytganda, aromatik sistemani buzish uchun energiya sarflash zarur. Teskari jarayon — biron moddaning aromatik holatga o'tishi energiya ajralishi bilan sodir bo'ladi. Misol uchun benzolga biror o'rinbosar (X) birikadigan reaksiyani ko'ramiz:



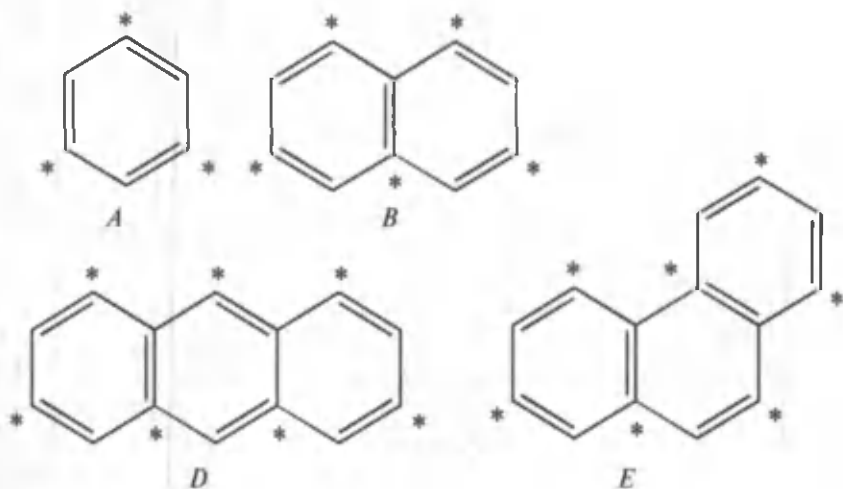
Hosil bo'ladigan (*B*) birikmada aromatik sistema buzilgan va butadiyendagidek sistema vujudga kelgan. Ma'lumki, butadiyen molekulasining rezonans energiyasi 14,64 kJ/mol ga teng. Bu miqdor benzolniki (150,62 kJ/mol) dan $150,62 - 14,64 = 135,98$ kJ ga kam. Benzolni diyen sistema *B* ga o'tkazish uchun unga 135,98 kJ energiya berish zarur. Bu hodisani benzol diyen sistemaga o'tganda 135,98 kJ/mol energiya yutqazadi deyiladi. Ushbu yutqazish C—X bog' vujudga kelganda ajralib chiqadigan energiya hisobiga qoplanadi.

Lekin ajralgan energiya hamma vaqt ham talab qilingan 135,98 kJ miqdorni qoplayvermaydi. Ko'pincha C—X bog' hosil bo'lishida juda kam miqdor energiya ajraladi va halqaga o'rinbosarning birikishi sodir bo'lmaydi. Energiyani ko'p tutuvchi erkin radikallar, karben va ozon ta'siridagina birikish amalga oshishi mumkin. Chunki, ushbu holda ajralib chiqadigan energiya aromatik sistema buzilganda yutqazilgan energiyani qoplaydi.

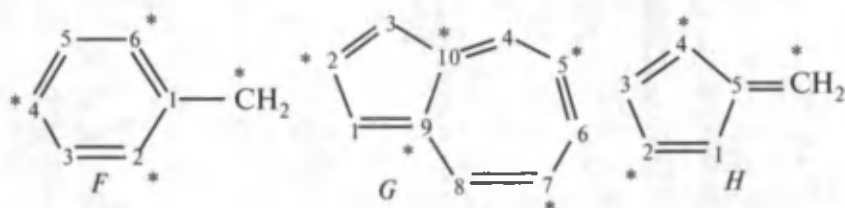
Kam energiya tutuvchi reagentlar ta'sirida esa o'rin olish reaksiyasi boradi. Bu jarayon alkanlardagi xuddi shunday o'rin olish reaksiyasiga nisbatan ancha engil sharoitlarda kechadi. Chunki bunda ko'p energiya sarflanmaydi va eng muhimi aromatik sistema o'zgarishsiz qoladi:



Alternant va noalternant uglevodorodlar, benzoid hamda nobenzoid sistemalar haqida tushuncha. Tutash bog'li birikmalar va aromatik uglevodorodlardagi uglerod atomlarini bittadan keyin yulduzchalar bilan belgilab chiqilsa, ikkita belgilangan yoki belgilanmagan uglerod atomlari yonma-yon tushishi va tushmasligi mumkin. Belgilashni sistemadagi qaysi uglerod atomidan boshlashning ahamiyati yo'q. Belgilangan

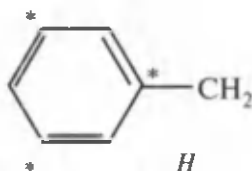


yoki belgilanmagan atomlar yonma-yon tushmaydigan *A*, *B*, *D*, *E*, *G* larni alternant uglevodorodlar (AU) deyiladi. Benzol *A*, naftalin *B*, antratsen *D*,



fenantren *E* molekularidagi uglerod atomlarining soni juft raqamga mos kelgani uchun (muvofig ravishda 6, 10, 14) ularni juft alternant uglevodorodlar (JAU) deb atash qabul qilingan. Benzil radikali, kationi, anionidagi uglerod atomlari soni toq *E* bo'lganligi sababli bu tip birikmalar, toq alternant uglevodorodlar (TAU) hisoblanadi. Azulen *G* va fulven *H* da belgilash qaysi uglerod atomidan boshlanishidan qat'iy nazar, ikkita belgilangan *G* yoki belgilanmagan *H* uglerod atomlari yonma-yon joylashadi. Ularni noalternant uglevodorodlar (NAU) deyiladi.

Demak, juft va toq AU lar bo'lishi mumkin. Juft AU ga butadiyen ham kiradi. Toq AU da uglerod atomlarini belgilashda belgilangan atomlar belgilanmaganlarga nisbatan ko'p bo'lishi zarur.



F birikmadan belgilashda ana shu qoida hisobga olingan. Chunki uni *H* kabi belgilash ham mumkin. Juft AU larda belgilangan va belgilanmagan uglerod atomlari soni o'zaro teng. Toq AU larda esa unday emas.

Alternant uglevodorodlar o'ziga xos belgilar va xususiyatlarga ega.

1. Ularda bog'lovchi va ajratuvchi molekulyar orbitallar soni bir-biriga teng va ular atom orbitallari energetik pog'onasiga nisbatan simmetrik joylashadi. Juft AU lar molekulasidagi MO lar $\alpha \pm E$ kabi ikki xil energiyali juft energetik pog'onalar hosil qiladi. Masalan, butadiyen uchun (2.6-jadval):

$$E_1 = E_4 = \psi_1 = \psi_4 = \alpha + 1,6180\beta \text{ ga teng. Shunga o'xshash}$$

$$E_2 = E_3 = \psi_2 = \psi_3 = \alpha \pm 0,6180\beta.$$

Benzolda bunday MO lar quyidagilardir (2.7-jadval):

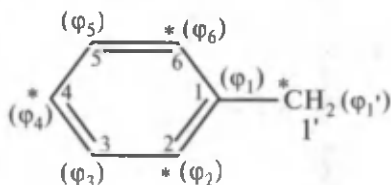
$$E_2 = E_3 = \psi_2 = \psi_3 = \alpha + \beta$$

$$E_4 = E_5 = \psi_4 = \psi_5 = \alpha - \beta$$

$$E_1 = E_6 = \psi_1 = \psi_6 = \alpha \pm 2\beta$$

Toq AU albatta radikal, kation yoki anion bo'ladi. Ularning molekulalarida bog'lovchi va ajratuvchi MO dan tashqari bog'lamaydigan ($E=0$) MO lar ham mavjud. Kationlarda bu MO bo'sh, radikallarda unda bitta, anionlarda esa ikkita elektron bo'ladi. Bog'lamaydigan MO «nolinchi» energetik pog'ona bilan bir xil energiyaga ega. Chunki radikal va aniondagi elektronlar «sof» p -atom orbitallarda harakatlanadi. Energiyasi nolga teng (α) bo'lgan bog'lamaydigan MO faqat yulduzchalar bilan belgilangan yoki belgilanmagan atomlar AO larining qo'shilishidan yuzaga keladi. Shu boisdan, bu MO ifodasida belgilangan yoki belgilanmagan atomlar hissasini ko'rsatuvchi koeffitsiyentlar bo'ladi. Benzil radikalining bog'lamaydigan MO ning ifodasini misol keltiramiz:

$$\psi_4 = E_0 = \frac{1}{\sqrt{7}}(2\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_4 - \varphi_6)$$



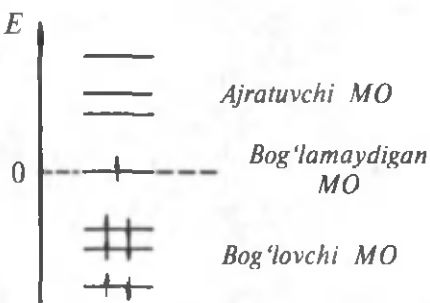
Quyidagi 3.8-rasmda toq AU - benzil radikali MO larining energiyalari ko'rsatilgan.

2. Juft AU larda π -elektronlar, toq AU larda esa radikal yoki anionning yagona elektroni barcha uglerod atomlarida baravar taqsimlanadi. Normal holatdagi uglevodorod atomlarining biriga muvofiq keluvchi π -elektronlar zaryadi zichligi birga teng (II-bob), ya'ni har bir uglerod atomi o'zi bilan bog'langan bitta π -elektronga ega (Koulson-Rashbruk teoremasi).

Toq AU anion bo'lganda uning i atomida elektron zichlikning taqsimlanishi $1 + \alpha_{oi}^2$ va kation toq AU da esa $1 - \alpha_{oi}^2$ ga teng. Formula 1-Koulson - Rashbruk teoremasiga binoan toq AU dagi har bir uglerod atomida π -elektron soni; α_{oi}^* - toq AU dagi bog'lamaydigan MO ifodasiga kiruvchi « i » atom orbitali oldidagi koeffitsiyent.

* α_{oi} ifoda «a nol i» deb o'qiladi.

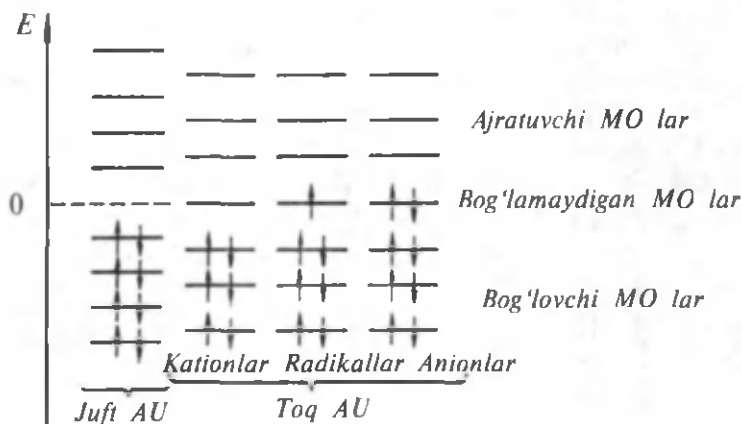
Benzil radikalida 7 ta uglerod atomi va shuncha π -elektron bor. Demak, har bir uglerod atomiga bittadan π -elektron muvofiq keladi. Benzil-anionda bo'lsa 8 ta elektron mavjud bo'lib, qo'shimcha bitta elektron bog'lamaydigan MO da joylashadi va uglerod atomlari o'rtasida taqsimlanadi. Taqsimlanish belgilangan yoki belgilanmagan misolimizda belgilangan atomlarda sodir bo'ladi. Boshqa atomlardagi toq elektron zichligi 0 ga teng.



3.8-rasm.

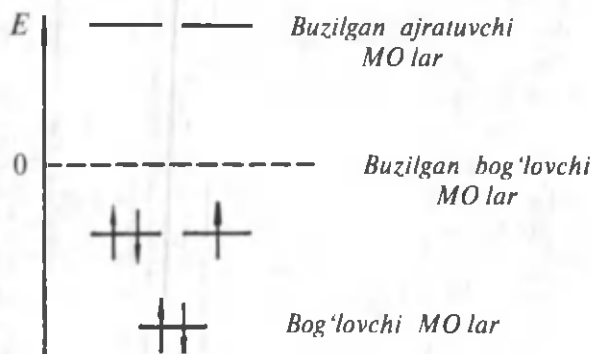
3. N ta atom tutuvchi juft AU da $\frac{N}{2}$ bog'lovchi, $\frac{N}{2}$ ajratuvchi MO mavjud. Benzol uchun $N=6$ ga teng. Bog'lovchi va ajratuvchi MO soni uchtdan bo'lgan ushbu uglevodorodlardagi N atomining har biri bittadan π -elektron beradi va bog'lovchi MO lar to'lgan. Sistemada elektronlar zichligi bir xilda taqsimlanganidan, unda reagentning hujum qilishi uchun musbat hamda manfiy zaryad mavjud emas va sistema tashqi ta'sirlarga barqaror.

4. Juft AU juft sondagi uglerod atomlarini tutadi va belgilangan soni (n^*) belgilanmagani (n) ga teng. Bog'lovchi va ajratuvchi MO lar simmetrik. Toq AU da uglerod atomlari soni toq va belgili atomlar belgisizidan bittaga ko'p, $n^*=n+1$. Bog'lamaydigan MO simmetrik bo'lib, bog'lovchi va ajratuvchi MO lar orasida joylashadi (3.9-rasm).



3.9-rasm. Juft va toq AU lar MO larining energetik pog'onalari.

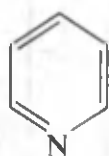
Noalternant uglevodorodlar molekulasidagi bog'lovchi va ajratuvchi MO lar nolinchi energetik pog'onaga nisbatan simmetrik emas (3.10-rasm).



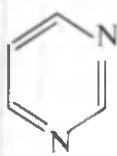
3.10-rasm. Tsiklopentadiyenil radikal MO lari energiyalari.

Noalternant uglevodorodlarda zaryad baravar taqsimlanmaydi. Molekulaning bir chetida zaryad zichligi kamayishi hisobiga ikkinchi qismida ortadi. Macalan, azulenda π -elektronlar etti a'zolidan besh a'zoli halqa tomon siljishidan tashqari, har qaysi halqada navbatlashib keladigan belgili yoki belgisiz atomlarda zaryad zichligi katta. Zaryadning notekis taqsimlanishi tufayli noalternant uglevodorodlar dipol momentiga ega.

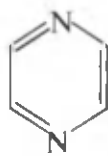
Alternant uglevodorodlarni benzoid, noalternantlarni esa nobenzoid birikmalar deyiladi. Umumiy holda tarkibida aromatik yadro tutuvchi, fizik va kimyoviy xossalari jihatidan benzolga yaqin turuvchi moddalar benzoid tipga kiradi. Benzoid birikmalarga benzol, naftalin, antratsen va fenantrendan tashqari, olti a'zoli geterosikllar – piridin (3.41), pirimidin (3.42), piridazin (3.43) hamda besh a'zoli tiofen (3.44), furan (3.45), pirrol (3.46), tiazol (3.47), pirazol (3.48), imidazol (3.49), tetrazol (3.50), izoksazol (3.51) va boshqalar kiradi. Besh a'zoli geterotsikllar aromatik yadrosi tutmasalar ham, ulardagi halqa aromatik tabiatga ega bo'lgani uchun benzoid sistemalarga kiritiladi.



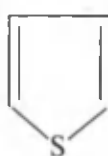
(3.41)



(3.42)



(3.43)



(3.44)



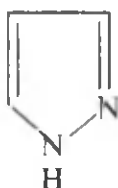
(3.45)



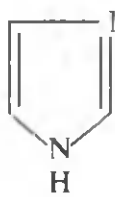
(3.46)



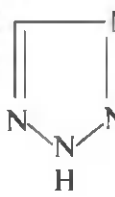
(3.47)



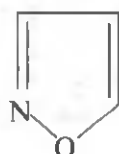
(3.48)



(3.49)



(3.50)



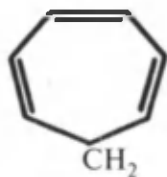
(3.51)

Benzoid halqalar o'ta barqaror. Birikish reaksiyalariga qiyin, o'rin olish reaksiyalariga esa oson kirishadi va oksidlovchilar ta'siriga chidamli. Ular aromatik xususiyatga ega. Fizik-kimyoviy xossalari yadro uglevodorodlarnikiga o'xshash. Molekulasida aromatik yadro tutmaydigan tutash bog'li birikmalar nobenzoid sistemalariga kiradi. Aromatik xossa namoyon etmaydigan nobenzoid tipdagi uglevodorodlarni psevdoaromatik birikmalar ham deyiladi. Chunki ular tarkibida benzoldagidek tutash qo'shbg'lar mavjud, lekin aromatik xossaga ega emas.

Moddalarining aromatiklik xususiyati. Dastavval aromatiklikning belgisi sifatida benzolning tajribada kuzatiladigan xossalari - molekulyar formulasiga ko'ra o'ta to'yinmaganlik; lekin biriktirib olish reaksiyasiga kirishmasligi, aksincha o'rin olish reaksiyalariga moyilligi, molekulaning o'ta barqarorligi — gidrogenlanish va yonish issiqligining kutilganidan kichikligi, halqasimon sistemaning yassi tuzilishi va unda uzluksiz tutashish mavjud bo'lish sharti asos qilib olinadi. Lekin asta-sekin bu xossalar aromatiklikning asosiy sharti bo'la olmasligi ma'lum bo'ldi. Masalan, halqadagi uzluksiz tutashish aromatiklik belgisi sifatida qabul qilinadigan bo'lsa,



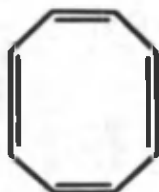
A



B



D



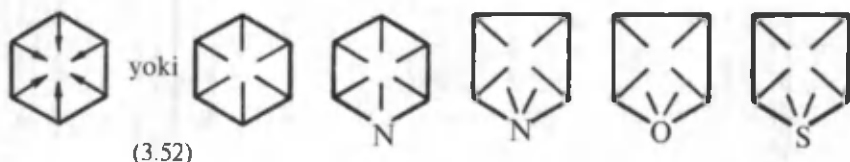
E

tsiklopentadiyen *A* va tsiklogeptatriyen *B* aromatik emas. Chunki *A* va *B* tuzilishlarda uzluksiz tutashish mavjud emas. Tutashish CH_2 guruh yonida uzilgan. Darhaqiqat, tsiklopentadiyen va tsiklogeptatriyen benzolga o'xshash xossalarni namoyon qilmaydi. Uzluksiz tutash tuzilishli tsiklobutadiyen *D* hamda tsiklooktatetrayen *E* aromatik xossaga ega bo'lishi zarur. Lekin amalda bu kuzatilmaydi.

Har ikkala uglevodorod uchun tipik alkenlar xususiyati xos. Aromatiklikning asosi qilib birikmaning benzolga o'xshab yuqori barqarorligi - delokallanish yoki rezonans energiyasining kattaligi olinsa, ushbu kriteriy ham asos bo'la olmaydi. Chunki karbon kislotalarning anioni va kislota amidlarining delokallanish energiyalari (83,68 kJ/mol) benzolnikiga yaqin bo'lishiga qaramasdan ularda aromatik xususiyat umuman kuzatilmaydi.

Nihoyat, aromatiklikning belgisi sifatida halqaning yassiligi qabul qilinsa, tsiklobutadiyen yassi tuzilishli bo'lishiga qaramay aromatik xossaga ega emas. Xullas, xilma-xil birikmalarning aromatik xususiyatini tushuntirib beruvchi, shuningdek, mavjud va hali kashf etilmagan moddalarning aromatik xossaga ega bo'lish-bo'lmasligini oldindan aytib bera oladigan mukammal nazariyaga zarurat tug'ildi. Uni E.Xyukkel yaratdi.

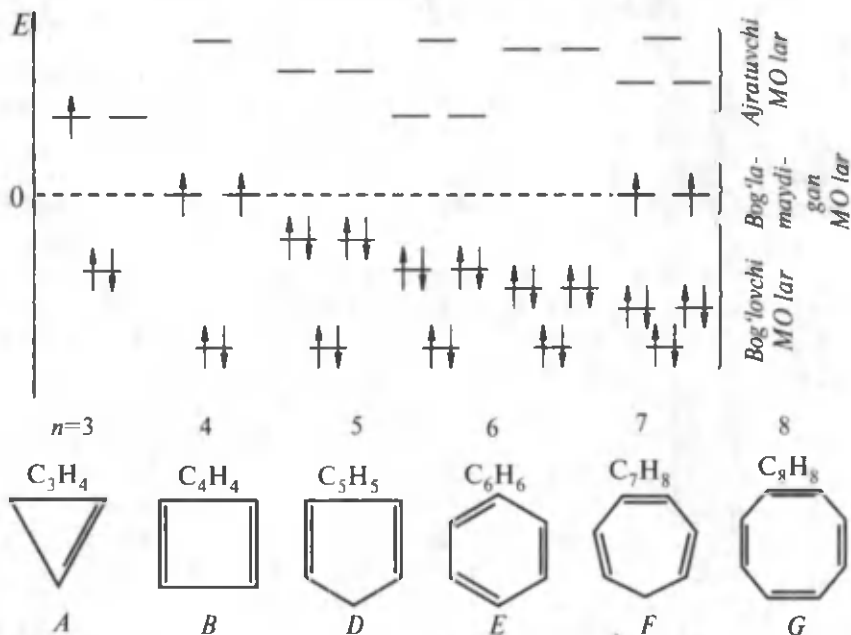
Xyukkelning aromatiklik qoidasi. 1892- yildayoq E.Bamberger halqasimon tuzilishli birikma aromatik bo'lishi uchun halqada oltita «potensial valentlik» tutishi zarur deb hisoblagan edi. Bu «potensial valentliklar» halqadagi uglerod atomlaridan halqa markaziga yo'nalgan bo'ladi:



Besh a'zoli halqasimon tuzilishli geterohalqali birikmalarda geteroatomlar (N, O, S) halqa markaziga ikkita «potensial valentlik» yo'naltiradn. Bamberger bo'yida ifodalangan benzolning tuzilishi (3.52) Armstrong tavsiya qilgan bilan o'xshash. (1925- y.) R.Robinson oltita «potensial valentlik»ni oltita π -elektron deb tushunish zarur, deb hisobladi. Ana shu «olti elektronli sistema» (aromatik sekstet) barqarorligi jihatdan inert gazlarning dublet yoki oktet qavatlariga o'xshaydi.

E.Xyukkel (1931- y.) birhalqali tutash sistemalarni MO asosida ko'rib chiqib, atomlarda 2, 8, 18, 32... elektron tutuvchi barqaror pog'onalar bo'lgani kabi molekulalarda ham muayyan sondagi elektronlarni tutuvchi barqaror molekulyar pog'onalar mavjud bo'lishi zarur degan xulosaga keldi. Biror organik modda barqaror bo'lishi uchun unda delokallanishning o'zigina kifoya qilmaydi. Shu delokallangan MO da muayyan sondagi elektronlar bo'lishi ham talab qilinadi. Ularning soni $4n+2$ ga muvofiq kelishi zarur. Buni Xyukkelning aromatiklik qoidasi deyiladi.

Formuladagi $n=0, 1, 2, 3, \dots$ bo'lishi mumkin. Agar $n=0$ bo'lsa, birhalqali sistemada $(4 \cdot 0 + 2)$ 2 ta, $n=1$ bo'lganda $(4 \cdot 1 + 2)$ 6 ta, $n=2$ $(4 \cdot 2 + 2)$ 10 ta, $n=3$ $(4 \cdot 3 + 2)$ 14 ta p-elektron bo'ladi. $n=3-8$ sondagi uglerod atomlarini tutuvchi birhalqali poliyenlar — C_nH_n ning molekulyar orbitallari va ularning energiyalari ko'rib chiqilsa, aromatikalikning mohiyati tushunarli bo'ladi (3.11-rasm).



3.11-rasm. Birhalqali poliyenlarning Xyukkel usulida hisoblab topilgan MO lari.

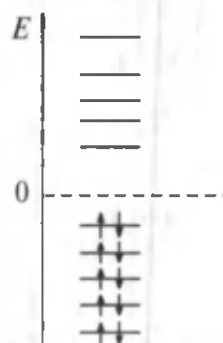
Ko'rinib turibdiki, ba'zi birikmalarning molekulyar orbitallarini band qilgan elektronlar soni ular molekulasidagi qo'shbo'g'larning π -elektronlari soniga to'g'ri kelmaydi. Tsiklopropen *A* π -elektronlar ikkita, MO larda uchta elektron; tsiklopentadiyen *D* π -elektronlar to'rtta, MO larda beshta elektron; tsiklogeptatriyen *E* muvofiq ravishda oltita va ettita. Bunga sabab MOM bo'yicha MO energiyalari hisoblanganda halqasimon tuzilishli sistemada har bir uglerod atomi halqaga bittadan elektron beradi, deb qaraladi. Ushbu holat birhalqali birikma MO larining π -elektronlar bilan to'lishini shu moddaning formulasi bilan taqqoslang, anglashilmovchilik tug'dirgandek bo'lib ko'rinadi. Masalan, tsiklopropenda 2 ta π -elektron bo'lgani holda energetik diagrammada uning MO lariga uchta elektron joylashtirilgan. Lekin ushbu anglashilmovchilikni alohida birikmalarning aromatikaligini aniqlashda delokallanish va gibridlanish

tushunchalariga asoslanib bartaraf qilish mumkin. Rasmda ko'rsatilgan birikmalarning har birini alohida ko'rib chiqamiz.

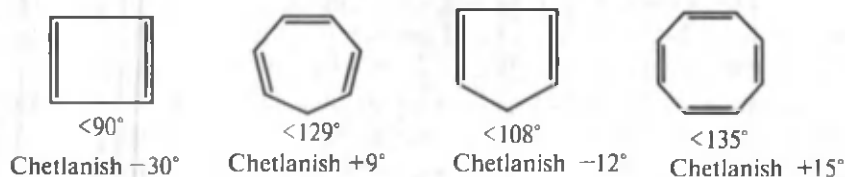
3.11-rasmdan benzoldagi barcha bog'lovchi MO lar elektronlar bilan to'lganligi ko'rinib turibdi. Molekuladagi mavjud bog'lovchi MO larni elektronlar to'la band qilishi aromatiklikning va sistema barqarorligining eng muhim shartidir. Benzoldagi energiyalari bir xil ikkita MO ni ikki marta «buzilgan» bitta energetik pog'ona MO deb qaraladi. Juft uglerod atomlari tutuvchi uglevodoroddagi energiyasi eng katta ajratuvchi MO «buzilmagan» hisoblanadi. Xyukkel formulasi $4n+2$ dagi n π - elektronlar bilan to'lgan ikki marta «buzilgan» bog'lovchi hamda ajratuvchi MO lar sonini bildiradi. Benzolning «buzilgan» ajratuvchi MO da elektron bo'lmaganidan $n=1$ ga teng. n butunlay to'lgan «buzilgan» bog'lovchi va ajratuvchi MO lar sonini bildiradi deb qabul qilish rasmdagi C=5, 7, 8 ga teng bo'lgan sistemalar uchun ham o'rinli bo'lib, biroq ikkitalahqali va uchhalqali birikmalar naftalin va antrasen uchun to'g'ri kelmaydi. Chunki, naftalin va antratsenning MO lari «buzilgan» emas (3.12-rasm).

Benzol molekulası yassiligi, halqadagi C—C bog'lar 120° burchak ostida joylashganligi ma'lum. Bu ikki omil p -orbitallarning ideal qoplanishini va π -elektronlarning kuchli delokallashtirishini ta'minlaydi. Qolaversa, 120° to'g'ri olti burchakning normal burchagi hamda, sp^2 -gibridlanish holatidagi uglerod atomining valent burchagi hamdir. Ushbu muvofiqlik tufayli benzol halqasida kuchlanishi mavjud emas. Darhaqiqat, C_6 dan kichik va katta birhalqali poliyenlarda halqadagi kuchlanish birikmaning barqarorligiga juda katta ta'sir ko'rsatadi.

$4n+2=6$ bo'lgan sistemalar ko'p uchraydi. Sababi, aromatik halqa atomlari ular sp^2 -gibridlanishga uchragani va halqa yassi tuzilgan. C_6 dan kichik va katta halqali birikmalarda p -orbitallarning parallel joylashishi qiyin va qoplanish to'la bo'lmaydi. Qolaversa, bu birikmalardagi halqa kuchlanishi tufayli sistema



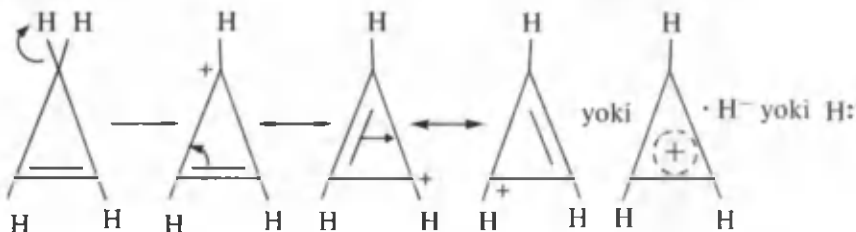
3.12-rasm. Naftalin molekulası MO larining energetik pog'onaları



3.13-rasm.

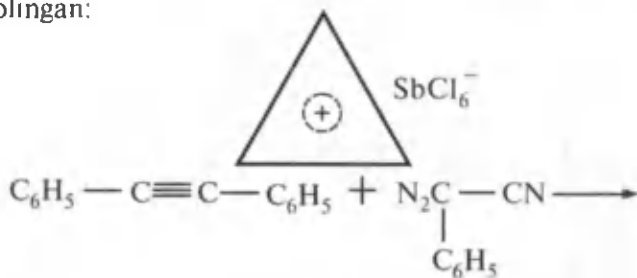
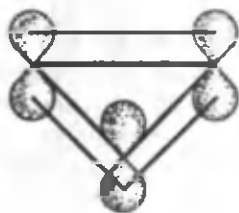
beqaror. 3.13-rasmda ba'zi birikmalardagi valent burchaklar va uning kutilganidan chetlanishlari keltirilgan.

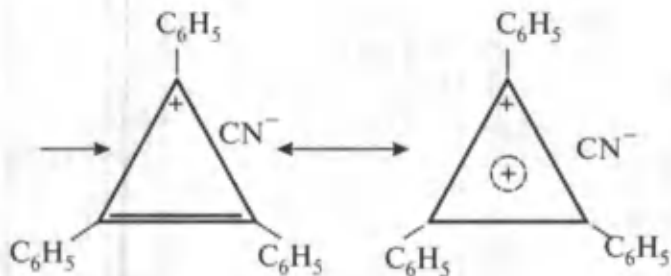
Tsiklopropen. MOM dan foydalanib bajarilgan kvant-mexanik hisoblashlar $4n+2$ formulaga binoan, eng kam sondagi elektron tutuvchi aromatik sistema $n=0$ ga muvofiq keladi. Tsiklopropen ana shunday sistemadir. Tsiklopropenning MO energetik pog'onasida uchta elektronning ikkitasi bog'lovchi, bittasi ajratuvchi MO da joylashadi va keyingi elektron molekulani beqaror qiladi. Shu boisdan tsiklopropen bitta elektron chaqirib, barqaror holatga o'tadi. Toq elektron gidrid ion ko'rinishida ajraladi.



Tsiklopropeniliy-kation

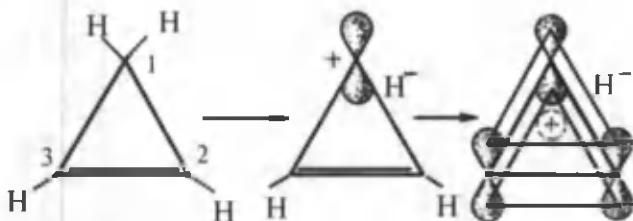
Tsiklopropeniliy — kationdan farq qilib, tsiklopropen aromatik xossaga ega emas. Kationdagi uchala uglerod atomi ham — sp^2 -gibridlangan. Har bir uglerod atomida bittadan p -orbital mavjud. Ikkita elektron ana shu uchta orbitalning o'zaro qoplanishidan hosil bo'ladigan yaxlit elektron bulut-bog'lovchi MO da harakatlanadi — ikkita elektron uchta uglerod atomida delokallangan. Haqiqatan ham halqadagi uchala uglerod atomining ekvivalentligi aniqlangan. Tsiklopropeniliy-kation barqaror. U hatto suvning gidroksil anioni bilan ham qiyin ta'sirlashadi. Ayniqsa, halqadagi musbat zaryadni kamaytiruvchi o'rinbosarlar tutgan kation juda barqaror. 1957- yilda R. Breslou ana shunday kation — trifenilsikl s-propeniliy ni sintez qildi. Musbat zaryad uchta fenil halqalarida delokallangan. Tsiklopropenning tuzi ham ajratib olingan:





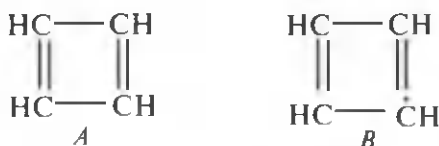
Tsiklopropeniliy-kationda o‘rin olish reaksiyalariga moyillik kuchli.

Tsiklopropenda C_1-C_2 va C_1-C_3 atomlar o‘rtasida tutashish mavjud emas. Qo‘shbog‘ elektronlari butun halqada delokal-lanmagan (A). Chunki C_1 atom sp^3 -gibridlangan. Unda C_1 , C_3 atom-



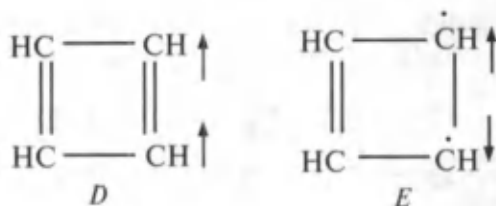
larning p -orbitallari bilan parallel joylashgan va ular bilan qopla-naoladigan p -orbital yo‘q. Ushbu orbital C_1 atomda u sp^2 -gibridlanishga o‘tsa, vujudga keladi. Buning uchun C_1 atomdan gidrid ion ajralishi zarur. Proton (H^+) ajralmaydi. Chunki bunda sistemadagi elektronlar soni 4 ga teng bo‘ladi va $4n+2$ formula qanoatlanmaydi.

Tsiklobutadiyen. Molekuladagi π -elektronlar soni 4 ta. Shuning uchun u aromatilik namoyon qilmaydi, chunki $4n+2$ formula qanoatlanmaydi. Tsiklobutadiyen uchun ikki xil tuzilish — A va B tavsiya qilish mumkin:

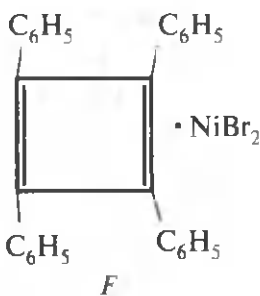


Bitta qo‘shbog‘li B tuzilishning o‘zi triplet D va singlet E holatda* bo‘lishi mumkin va ular quyidagilardir:

* Triplet va singlet holatlar haqida VI bobga, radikallar mavzusiga qarang.

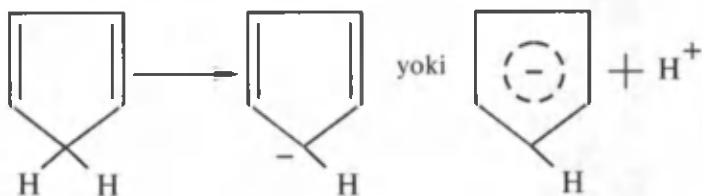


MOU bo'yicha hisoblashlar ikkita elektronning bog'lamaydigan orbitalda biradikal – triplet holatda joylashishi ko'rsatdi (3.11-rasm, *B*). Biradikal *D* kabi tuzilish tsiklobutadiyenning nikel bromid bilan hosil qilgan kompleksi *E* ning xossalarini o'rganish asosida isbotlangan. (Fridman, 1962- y.)



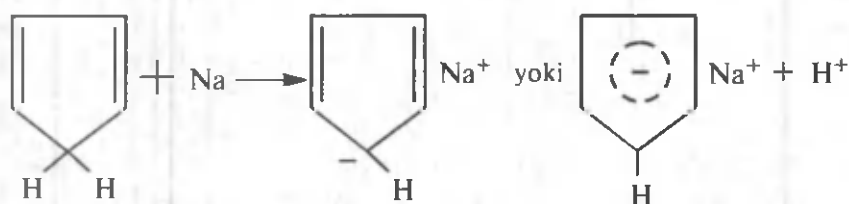
Molekula biradikal holatda faol bo'lgani uchun tsiklobutadiyen juda beqaror. Bundan tashqari, tsiklobutadiyen uglerodlari sp^2 -gibridlanish holatida va bu molekulaning yassi shaklini taqozo etadi. Yassi tuzilish udagi C—C valent bog'larning «egilishiga», ya'ni halqadagi kuchlanishga sababchi bo'ladi. Valent burchak $< 90^\circ$, uning 120° bo'lishi qulay. (3.13-rasm). Tsiklobutadiyen halqasidagi kuchlanish (-30°) molekulani o'ta beqaror qiladi.

Tsiklopentadiyen. 3.11-rasm, *D* dan ayonki, tsiklopentadiyen aromatik xossaga ega emas. Chunki u 5 ta elektron tutadi. Lekin bitta elektron qabul qilib, barqaror aromatik sistemaga aylanishi mumkin. Bu proton ajratish bilan amalga oshadi. Reaksiya natriy metalli ishtirokida olib boriladi.



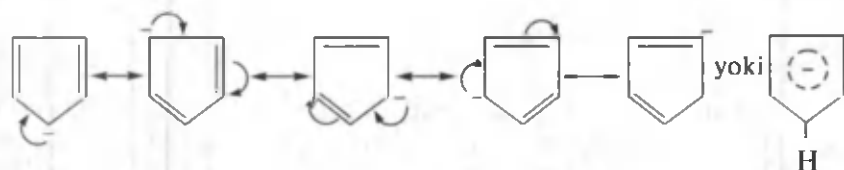
Tsiklopentadienil - anion

Natriy ajralayotgan proton N^+ ga elektron berib, uni atomar vodorodga aylantiradi va o'zi kation holatiga o'tadi:



Proton ajralgach, oltita elektronli sekstet hosil bo'ladi. Kvant-mexanik hisoblashlar natijasida tsiklopentadiyenil-anionning delokallanish energiyasi 167,36 kJ/molga baravar ekanligi aniqlandi. Tsiklopentadiyen uchun bu qiymat 12,13 kJ/molga teng. Demak, tsiklopentadiyenil — sistema juda barqaror va tsiklopentadiyen proton ajratib, unga o'tishga intiladi. Tsiklopentadiyenning kuchli kislotalik xossasi $K_{\text{diss}} = 10^{-15}$ bunga dalildir.

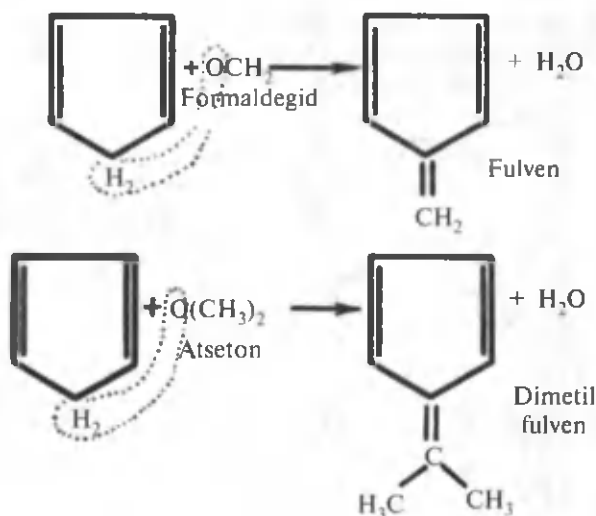
Tsiklopentadiyenil-anion uchun beshta rezonans tuzilish yozish mumkin:



Aniondagi barcha uglerod atomlarining ekvivalentligi deyteronishon yordamida isbotlangan.

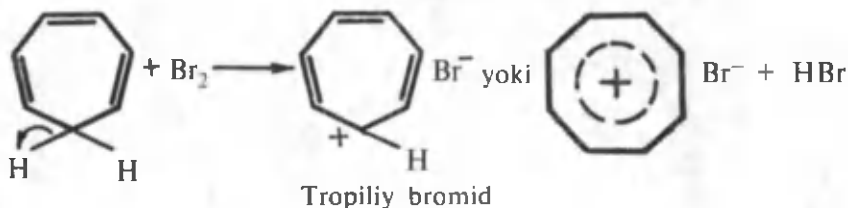
Tsiklopentadiyenil-anion molekulasida to'g'ri besh burchakli yassi tuzilishga ega. C—C bog'lar orasidagi burchak 108° (3.13-rasm) ga teng bo'lib, trigonal gibridlangan uglerod atomining valentliklari yo'nalishi hisoblangan 120° dan bir oz farq qiladi (3.13-rasm). Bog'larning bunday «egilishi» — halqa kuchlanishi *p*-orbitalarning benzoldagidek to'la qoplanganligini va molekulaning unga nisbatan beqarorligi ko'rsatadi. Shunday qilib, tsiklopentadiyenil-anionning barqarorligi valent bog'lar nazariyasiga ko'ra uning rezonans tuzilishlari bilan, MOM ga binoan esa delokallanish va Xyukkel qoidasiga muvofiq keluvchi aromatik sekstet tutishi bilan tushuntiriladi.

Tsiklopentadiyen aldegid va ketonlar bilan asoslar ishtirokida ta'sirlashib, fulvenlar deb ataluvchi rangli birikmalar hosil qiladi:



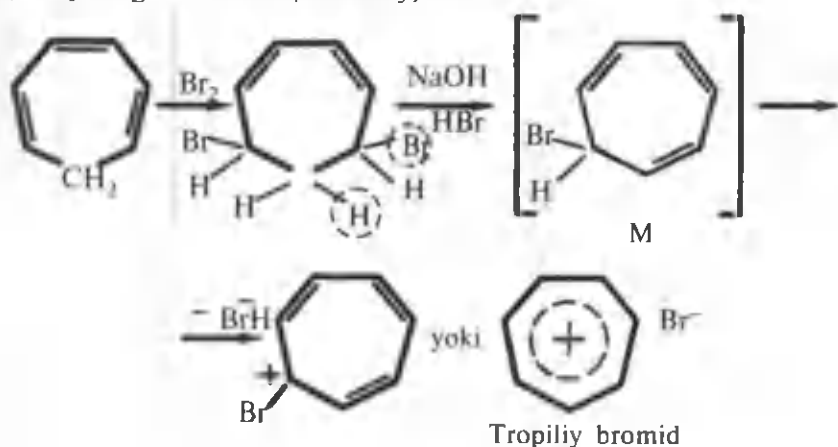
Fulven birikmalarni dastlab Tile sintez qilgan. Tsiklopenta-diyenil-anionni ham birinchi bo'lib Tile olgan va bu anion aromatik xossaga ega bo'lishi kerak degan fikrni bildirgan (1900- y.).

Tsiklogeptatriyen (tropiliden). Energetik diagrammadan ko'rinadiki (3.11-rasm, *D*) tsiklogeptatriyen tsiklopentadiyenga qarama-qarshi tuzilishli birikmadir. Birinchida bitta elektron ortiq, keyingisida esa bitta elektron aromatik sekstet hosil qilish uchun etishmaydi. Tsiklogeptatriyen aromatik xossaga ega emas. Uning yonish issiqligini o'lchash asosida topilgan rezonans energiyasi benzoilnikiga nisbatan kamligi 27,03 kJ/mol ham bu xulosani tasdiqlaydi. Ajratuvchi MO da bitta elektronning bo'lishi molekulaning muayan darajada beqaror qiladi. Sistema bitta elektron chiqarib, aromatik sekstet hosil qilishga va barqaror holatga o'tishga intiladi. Bu xuddi tsiklopropendagidek bitta elektronni gidrid-ion ko'rinishida ajratish bilan amalga oshadi. Jarayon gidrid-ionni bog'lovchi moddalar ishtirokida olib boriladi:

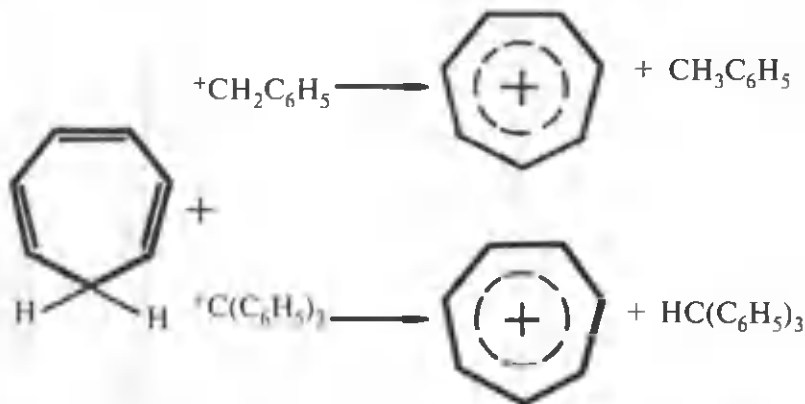


Tropiliy bromid suvda yaxshi eriydi. Eritmaga kumush nitrat ta'sir ettirilsa AgBr cho'kmaga tushadi. Bu hodisa tropiliy bromidning ion bog'li tuzilganligini ko'rsatadi. Tropiliy bromid hosil

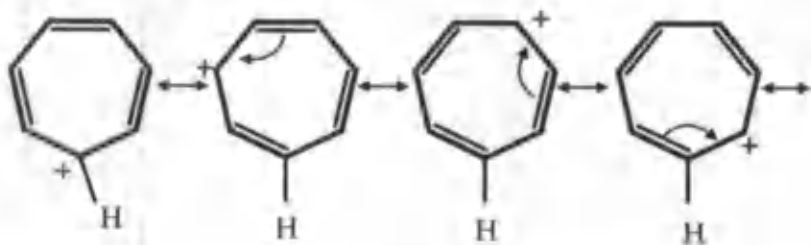
bo'lish reaksiyasida dastlab qo'shbo'g'ga brom molekulasini birikadi. Keyin esa oraliq mahsulot (M) dan brom anioni ajraladi (V.Dyoring va L.Noks, 1954- y).

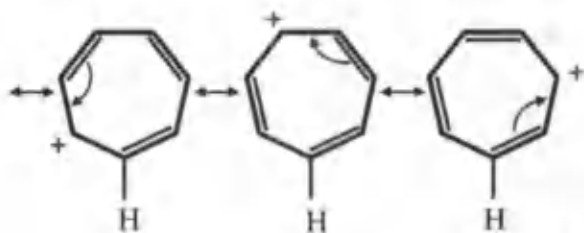


Gidrid ionni kuchli tortib oluvchi karkbokationlar ishtirokida reaksiya ancha tezlashadi (L.N. Kursanov, M.E. Volpin, J. Dauben).

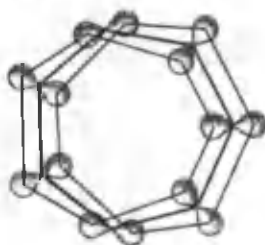


Tropiliy kation juda barqaror. VBN ga ko'ra uning barqarorligi rezonans tuzilishlarning mavjudligi bilan tushuntirildi: MOU



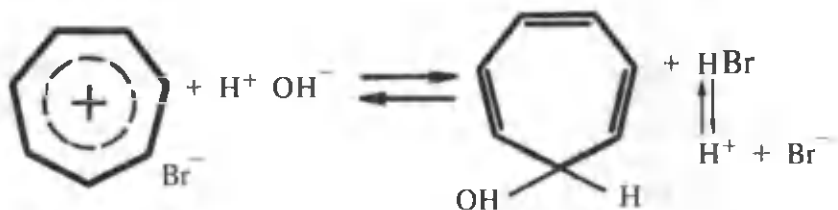


esa, tropiliy-kationning barqarorligiga sabab, undagi barcha uglerod atomlarining sp^2 -gibridlanganligi tufayli molekulaning yassi tuzilganligi, p -orbitallarning ancha kuchli qoplanishi hamda bu MO da Xyukkel hoidasiga muvofiq keluvchi sondagi 6 ta elektronning mavjudligidir (3.14-rasm).

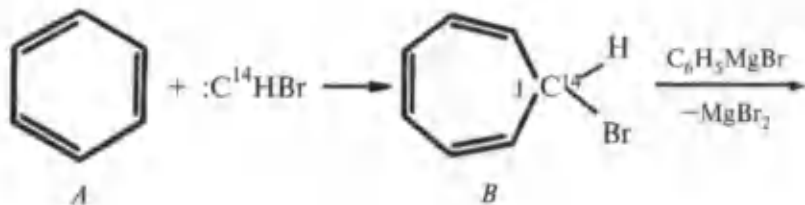


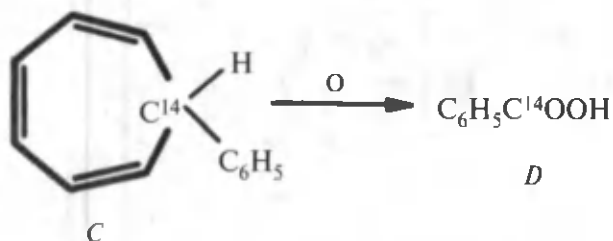
3.14-rasm. Tropiliy-kationing elektron tuzilishi.

Tropiliy-kation suv bilan juda sekin ta'sirlashib, undan OH^- ionini tortib oladi va reaksiya muvozanat holatiga keladi:



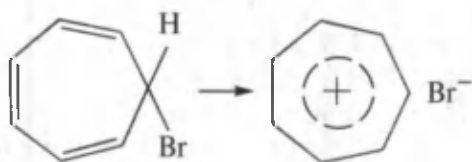
Tropiliy-kation kislota xossasiga ega. Uning kuchi sirka kislotaniki bilan deyarli baravar. Tropiliy tuzlari anioni kuchli kislotalar qoldig'i — Cl^- , Br^- , J^- , HSO_4^- bo'lganda muvozanat o'ngga, kuchsiz organik kislotalar qoldig'idan tashkil topganda esa (CH_3COO^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$) chapga siljiydi. Tropiliy-kationdagi barcha uglerod atomlarining ekvivalentligi IQ-spektr oskopiya va kimyoviy usullar bilan isbotlangan. (V.Fetli, E.Lippinkot, 1955- y).



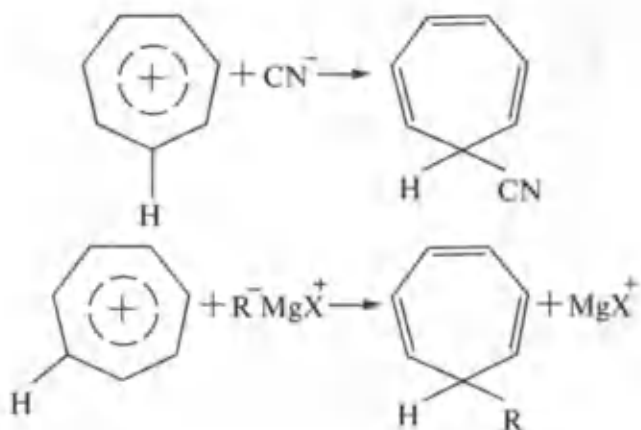


Benzoldan va nishonli monobromkarben (*A*) dan brosiklogeptatriyen *B* hosil qilinib, unga fenilmagniy bromid ta'sir ettirilgasa, fenilsiklogeptatriyen (*C*) hosil bo'ladi va u oksidlanganda benzoy kislota *G* ga aylanadi.

Monobromtsiklogeptatriyen *B* dagi galogen atomi C_1 holatda joylashgan bo'lsa, nishonli ^{14}C atomlarning barchasi (*C*) fenilli hosilaning oksidlanishidan yuzaga keladigan benzoy kislota *D* da topilishi kerak edi. Benzoy kislota tarkibidagi ^{14}C ning miqdori, tropiliy bromid *B* radiofaolligining $1/7$ qismiga teng bo'lib chiqdi (D.N. Kursanov, 1958- y). Demak, *B* tuzilishda brom atomining halqadagi ettita uglerod atomlarida joylashish ehtimolligi ham baravar va ularga fenilmagniy bromidning hujum qilish ehtimolligi bir xil. Boshqacha aytganda, *B* tuzilishdagi C_1 holatda kutganidek, jami izotop miqdorining $1/7$ qismi joylashgan. Izotopning $6/7$ qismi esa halqadagi boshqa uglerod atomlariga teng taqsimlangan. Brom-tsiklogeptatriyenil *B* dagi barcha uglerod atomlari ekvivalent, ya'ni u tropiliy bromid bilan bir xil tuzilishli bo'lgandagina shunday bo'lishi mumkin:



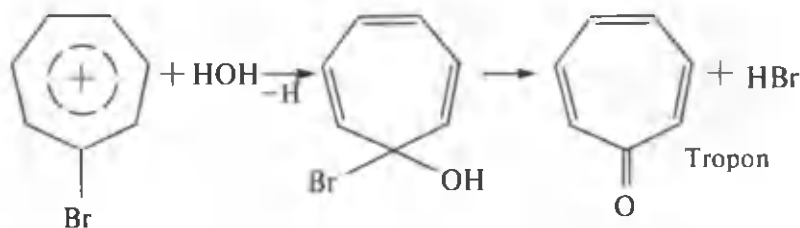
Tropiliy-kation barqarorlik jihatdan benzolga o'xshasa ham, kimyoviy xususiyatlari bilan undan farq qiladi. Kation elektrofil ta'siriga befarq, nukleofil hujumiga esa juda sezgir. Unda benzoldagidek elektrofil o'rin olish reaksiyalari umuman bormaydi. Nukleofillar ta'sirida esa birikish reaksiyasi ketadi va tropiliy kationdagi aromatik sekstet buzilib, u geptatriyen sistemasiga o'tadi. Kationning tipik nukleofillar — anion X^- hamda Grinyar reaktivi R^-MgX^+ bilan ta'sirlashishi ushbu reaksiyalarga misoldir:



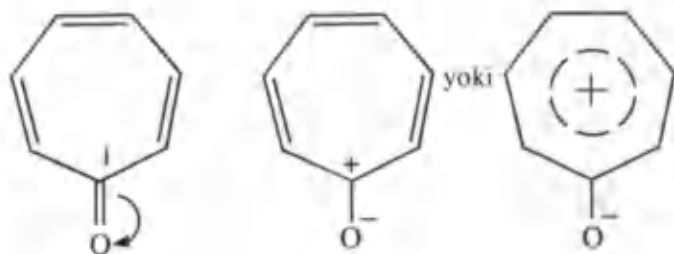
Tsiklogeptatriyen tuzilishidan ko'rinadiki, molekula bitta elektron chiqarmasa ham undagi uchta qo'shbo'g' sistemaga aromatiklik xususiyatini berishi zarur. Lekin C_7 atomda tutashish uzilganligi uchun aromatik xossaga mavjud emas. Delokallanish sodir bo'lishi uchun C_7 atomi sp^2 -gibridlanishga o'tishi zarur. Bu gidrid-ion ajratish bilan amalga oshadi.



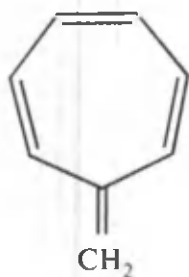
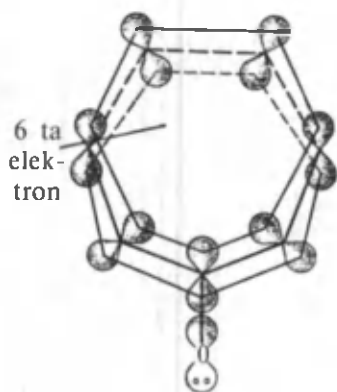
Tropon va tropolon. Tsiklogeptatriyenning hosilasi siklogeptatriyenon keton yoki tropon bromtropiliy-kationni gidrolizlab olinadi va aromatik xususiyatga ega:



Tropon juda katta (4,3 D) dipol momentiga ega. Chunki kislorod atomining elektrmanfiyligi bois molekula bipolyar ion tuzilishli:



Troponning aromatik xususiyatini *A* tuzilish tushuntirib bera olmaydi. *A* da sp^2 -gibridlangan C_1 atomning p -orbitali qo'sh-bog'larning π - va kislorodning p -orbitalari bilan qoplanishi zarur. $C=O$ bog'ning ikkita π -elektroni C_1 hamda O ning p -molekulyar orbitalida harakatlangani va bu ikkita elektronning hech bo'lmaganda bittasi C_1 atomga taalluqli bo'lganidan, halqadagi elektronlar seksteti buziladi. Ushbu tuzilishda esa buning aksi.



(3.53)

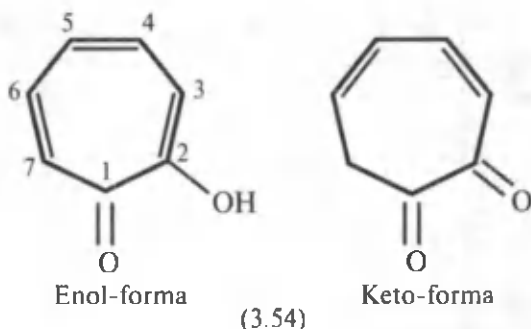
Halqadagi barcha uglerod atomlari sp^2 -gibridlanish holatida. C_1 atomning p -orbitali bo'sh va halqada 6 ta elektron harakatlanadi. Kislorodning p -orbitalida esa ikkita elektron joylashadi:

Tropondagi kislorod atomi metilen guruhiga almashtirilsa, geptafulven (3.53) hosil bo'ladi. Geptafulvenning mavjud bo'la olishi, xossalari B. Pyulman va A. Pyulmanlar tomonidan nazariy jihatdan asoslanib berildi (1952- y).

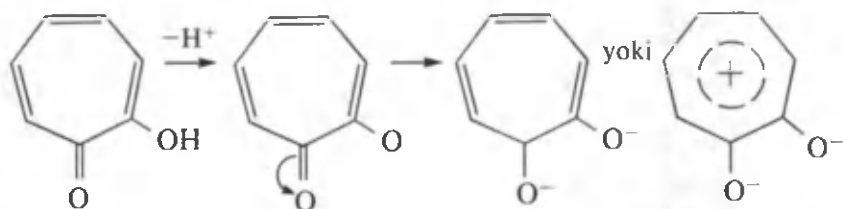
Geptafulvenni 1954 yilda D.Uili sintez qildi. Lekin uni erkin holda ajratib olishning imkonini bo'lmagan. Chunki eritmani hatto -80°C da bug'lantirilganda ham geptafulven polimerlanib qolaverdi. Uning eritmada spektrlari va gidrogenlanish, Dils-Alder reaksiyasi, vodorod bromid bilan tuz hosil qilish reaksiyalari o'rganilgan. Geptafulvenning kimyoviy xossalari va o'ta beqarorligi unda aromatik xususiyat mavjud emasligini ko'rsatadi.

Geptafulvenning tuzilishi troponniki (*A*) ga o'xshaydi. Kislorod atomining elektrmanfiyligi tufayli tropon *B* tuzilishga o'tishi va aromatik sistema hosil qilishi mumkin. Geptafulvenda esa bu amalga oshmaydi.

Troponning oksid hosilasi — tropolon (3.54) o'ta barqarorligi, o'rin olish reaksiyalariga moyilligi bilan benzolga o'xshaydi. Uning rezonans energiyasi ham benzolniki bilan bir xil bo'lib, 27,03 kJ/mol.



Elektronlar va rentgen nurlari difraksiyasi bilan o'tkazilgan tadqiqotlar tropolon molekulasining yassiligini, C—C bog'lapning uzunligi benzoldagidek 1,39 Å gatengligini ko'rsatdi. Unda elektrofил o'rin olish reaksiyalari oson boradi. Bu reaksiyalar halqaning 3, 5, 7 holatlarida ketadi. Umuman, u benzol uchun xos barcha reaksiyalarni beradi, Fridel-Krafts bo'yicha alkillaanmaydi xolos. Tropolon fenollarga xos xususiyatlarni ham namoyon qiladi. Temir xlorid bilan rangli birikma, anhidridlar va xloranidridlar bilan murakkab efirlar hosil qiladi. Lekin tropolon fenolga nisbatan kuchsiz kislota xossiga ega:

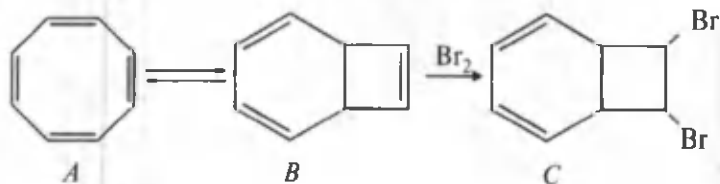


G. Merling tropiliy bromid sintezini 1891-yilda amalga oshirgan bo'lsa ham, qanday modda sintez qilganligini aniqlay olmadi.

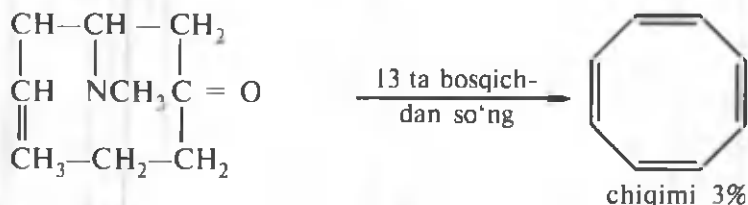
Tropiliy-kation, siklopentadiyenil-anion va benzol halqada oltita π -elektron tutuvchi izohalqali aromatik sistemalaridir. Ularni «izo p -elektron sistemalar» ham deyiladi.

Tsiklooktatetrayen. Tsiklooktatetrayen molekulası biradikal-triplet tuzilishga ega (3.11-rasm, *E*). Uning reaksiyaga kirishish qobiliyati juda yuqori. Ammo tsiklooktatetrayen o'rin olish reaksiyasiga moyil emas. U tipik to'yinmagan birikma xususiyatlariga ega. Keltirilgan dalillar tsiklooktatetrayen aromatik xossaga ega emasligini ko'rsatadi. $4n+2$ qoidaga ko'ra u aromatik bo'lmasligi zarur. Chunki π -elektronlar soni 8 ta. Tsiklooktatetrayen vodorod, galogenlar, vodorod bromidni biriktiradi. Reaksiyalar natijasida siklooktan va uning hosilalari olinadi. Alkenlarga o'xshab kaliy permanganat

ta'sirida oson oksidlanadi va diyen sintezini ham beradi. Reaksiyalarda u izomer ikkitahalqali shakl *B* ga o'xshab ta'sirlashadi:

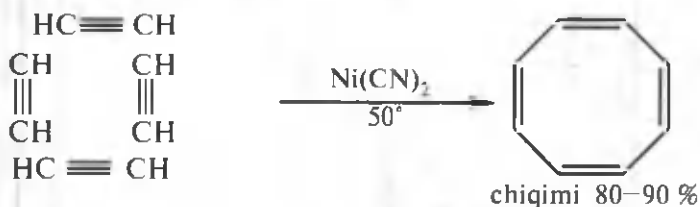


Tsiklooktatetrayenning birinchi sintezini R.Vilshtetter (1911 y.) amalga oshirgan:

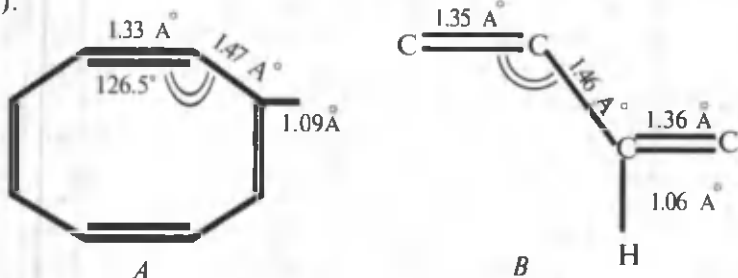


Psevdopel'terin

Keyinchalik tsiklooktatetrayen sintez qilishning ancha qulay usul topildi (V.Reppe, 1945 y):



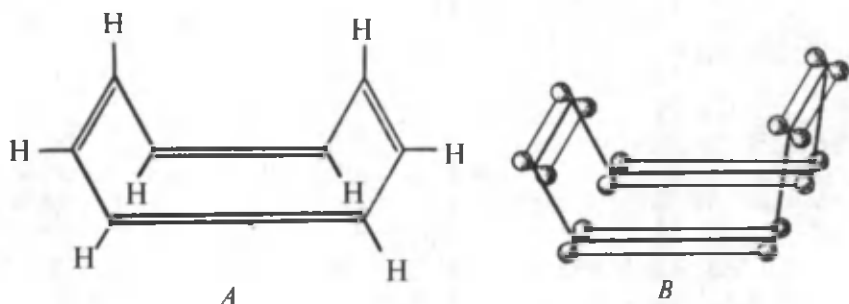
Tsiklooktatetrayen yassi tuzilishli deb qabul qilinsa, C—C bog'lar 135° burchak ostida joylashadi (3.13-rasm). Elektronlar difraksiyasi usuli yordamida tsiklooktatetrayendagi C—C, C=C, C—H bog'lar uzunligi va valent burchaklar aniqlandi (3.15-rasm, A).



3.15-rasm.

Bu qiymatlar butadiyendagi xuddi shunday bog'lar uzunligi va valent burchakka juda yaqin (3.15-rasm, *B*). Shu bilan birga topilgan bog' uzunliklari etandagi oddiy, etilendagi qo'sh bog'lar uzunligiga hamda sp^2 -uglerod atomining normal valent burchagi 120° dan uncha katta farq qilmaydi. Olingan ma'lumotlar tsiklooktatetrayendagi bog'lar «egilmagan» ligini, va molekulada halqa kuchlanishi mavjud emasligini ko'rsatadi. Bunday holat molekula «vanna» tuzilishi ega bo'lgandagina amalga oshadi.

Rentgentuzilish tahlil ma'lumotlari tsiklooktatetrayen molekulasining «vanna» shaklida tuzilganligini tasdiqladi. Tsiklooktatetrayenning atom — orbital modeli (elektron tuzilishi)

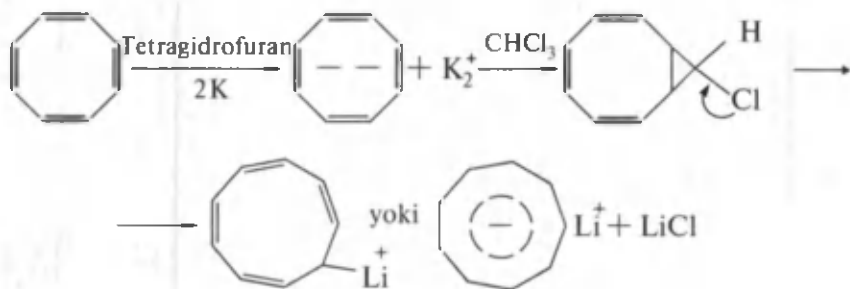


3.16-rasm. Siklooktatetrayenning «vanna» tuzilishi (*A*) va uning atom-orbital modeli (*B*).

3.16-rasm, *B* dan ko'rinadiki, molekuladagi π -bog'lar tutashmagan. Har qaysi qo'shbog' o'z individualligini saqlab qolgan. Tajribada topilgan delokallanish energiyasining juda kichik qiymati 20,92 kJ/mol bu xulosani tasdiqlaydi. «Vanna» shaklidagi molekulada p -orbitallar o'zaro qoplangan olmaydi yoki juda kuchsiz qoplanadi. Qoplanish benzoldagi kabi kuchli qoplanish amalga oshishi va sistema barqaror bo'lishi uchun tsiklooktatetrayen yassi tuzilishga o'tishi zarur. Lekin yassi tuzilishda halqa va sistema barqaror emas. Demak, tsiklooktatetrayenda molekula kuchlanish yo'qligi tufayli ega bo'ladigan energiya delokallanish energiyasidan kichik. U holda delokallanish energiyasi halqa kuchlanishi energiyasini kompensatsiyalay olmaydi.

Tsiklooktatetrayen molekulasi ikkita elektron qabul qilsa $4n+2$ qoidaga binoan ($n=2$) aromatik xossa namoyon qilishi zarur. Lekin kaliy atomidan ikkita elektron tortib olish natijasida hosil bo'ladigan tsiklooktatetrayen dianioni (3.55) dek aromatik xossa kuzatilmaydi. Aftidan, molekula p -orbitallarning to'la qoplanishini ta'minlaydigan darajada yassi tuzilgan emas. Dianion ikkita elektron chiqarib, yana

tsiklooktatetrayenga o'tishi mumkin. Elektronlar halqaga uglerod atomi bilan birga kiritilsa, ya'ni — halqa bir a'zoga kengaysa aromatiklik vujudga keladi. Bunday birikma (3.56) olingan va u benzolga o'xshab tipik aromatik xossaga ega. Uning sintezi quyidagicha amalga oshirilgan:



UB- va YaMR-spektr ma'lumotlari tsiklononatetrayenil — anion (3.56) dagi to'qqizta uglerod atomi ham ekvivalent ekanini ko'rsatdi. (3.56) tuzilishda manfiy zaryad halqada delokallanishi uchun halqa yassi tuzilishli bo'lishi zarur.

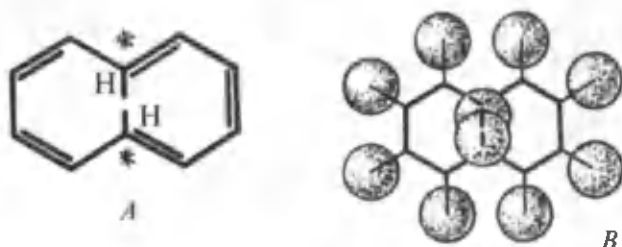
Ta'kidlash lozimki, halqada beshta qo'shboq' tutuvchi tsiklooktatetrayenning yuqori analogi siklopentadekayen ham aromatik xossaga ega emas. π -elektronlar soni (10) $4n+2$ formulani qanoatlantirsa ham, molekula yassi tuzilishli bo'lmaganidan aromatiklik mavjud emas.

Xulosa qilib aytganda, sistema aromatik xossa namoyon qilishi uchun benzolniki kabi kimyoviy xossalarga ega bo'lishi, delokallanish yuzaga kelishi uchun molekula yassi tuzilgan, delokallangan MO da $4n+2$ formulani qanoatlantiradigan sondagi elektronlar harakatlanishi, molekula etarli darajada barqaror va delokallanish energiyasi benzolniki 150,62 kJ/molga yaqin yoki undan katta bo'lishi talab qilinadi.

Yuqori yoki makromonotsikllar. $4n+2$ formulaga asoslanib xulosa chiqarilsa, 10($n=2$), 14($n=3$), 18($n=4$), 22($n=5$), 26($n=6$), 30($n=7$) ta elektron va shuncha uglerod atomlarini tutuvchi birhalqali yoki ko'phalqali sistemalar aromatik xossaga ega bo'lishi zarur. Bu tipdagi barcha birhalqali poliyenlar (ko'p qo'shboq'li sistemalar) larni umumiy nom bilan «annulenlar» deb atash qabul qilingan. Ularni nomlash uchun katta qavs ichiga halqadagi uglerod atomlari soni yozilib, davomiga «annulen» so'zi qo'shiladi va chiziqcha yordamida ajratiladi. Ushbu nomenklaturaga ko'ra benzolni [6]-annulen deb nomlanadi.

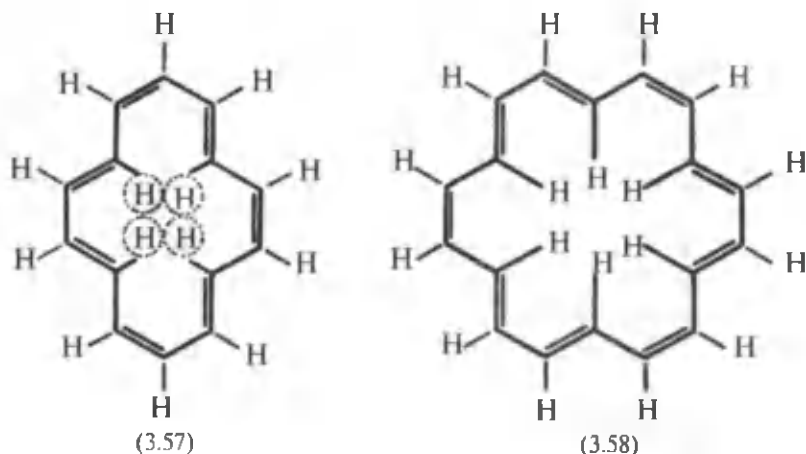
Yuqori annulenlar aromatik xususiyat namoyon qilishi uchun

ular molekulari yassi tuzilishli va C—C bog'lar orasidagi burchak 120° atrofida bo'lishi zarur. Ammo bunda halqa ichida joylashgan vodorod atomlari tushadi «ustma-ust» yoki bir-biriga juda yaqin joylashadi. O'zaro bog'lanmagan vodorod atomlarining kuchli itarilishi, tufayli yassi tuzilishli molekula yassimas tuzilishga o'tishi zarur. Bunday o'tish natijasida halqada kuchlanish paydo bo'ladi. Tadqiqotlar natijasida annulenlarning yassi tuzilishli ekanligi isbotlangan. Demak, yassimas tuzilishdagi halqa kuchlanishi yassi sistemadagi fazoviy ta'sirlashishga nisbatan annulenlar molekulasini ko'proq beqaror qiladi. Ayniqsa, halqalar kichik — C_{10} , C_{14} , C_{18} bo'lganda halqa ichidagi vodorod atomlari o'zaro yaqin joylashadi va ularning bir biridan itarilishi juda kuchli. Bunday ta'sirlashish hatto halqasi katta bo'lgan [30]-annulenda ham mavjud. Yassi tuzilishli [10]-annulen — tsiklodekapentayen (3.17-rasm, A) juda beqaror va hozirgacha sintez qilinmagan. [10]-annulendagi yulduzcha bilan belgilangan uglerod atomlariga bog'langan va halqa ichida joylashgan vodorod atomlari bir-birining ustiga tushadi (3.17-rasm, B).



3.17-rasm.

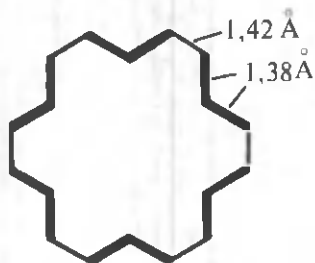
[14]-annulen (3.57) sintez qilingan, u juda beqaror, qoramtir-sarg'ish tusli 135°C da suyuqlanadigan kristall modda.



YaMR spektroskopiya yordamida [14]-annulenning -60°C da yassi, xona haroratida yassimas tuzilishli ekanligi aniqlangan. [18]-annulen (3.58) esa, aksincha, xona haroratida yassi -60°C da yassimas tuzilishli. Demak, [18]-annulen, [14]-annulenga nisbatan barqaror. [18]-annulen ham, C_{10} va C_{14} ga o'xshab Xyukkel formulasi $4n+2$ ni qanoatlantiradi: 9 ta qo'shbo'g', 18 ta π -elektron; $n=4$; $4 \cdot 4+2=18$.

[18]-annulen (suyuqlanish harorati 192°) bo'lgan jigarrang moda. Oson gidrogenlanib, tsikloalkanga aylanadi. [18]-annulenning yonish issiqligi asosida topilgan delokallanish energiyasi $41,84 \text{ kJ/mol}$. Muayyan sharoitlarda aromatik birikmalarga o'xshab nitrolash, atsillash reaksiyalariga kirishadi. Lekin o'rin olish reaksiyalarining borishiga benzoldagidek aromatik xususiyat emas, halqa ichidagi vodorod atomlarining fazoviy itarilish tufayli chiqib ketishga moyilligining kuchliligi sababchidir. Rentgen tuzilish tadqiqotlar, [18]-annulen molekulasining yassiligini C—C bo'g'lar uzunligining o'ziga xos navbatlashuvi — alternasiyani, jumladan, oltita «qavariq» xuddi shunday bo'g'lar uzunligi $1,42 \text{ \AA}$, o'n ikkita «botiq» C—

C bo'g'lar uzunligi esa $1,38 \text{ \AA}$ ga tengligini ko'rsatdi (3.18-rasm). «Qavariq» C—C bo'g'lardagi (12 ta) vodorod atomlari sis-, «botiq» C—C bo'g'lar bilan bog'langan vodorod atomlari esa trans-konfiguratsiyaga ega. YaMR — spektroskopik tadqiqotlar, vodorod atomlarining ushbu joylashishini tasdiqlaydi. Halqa tashqarisidagi o'n ikkita proton benzol vodorodlariga o'xshab kuchsiz maydonda signal beradi. Halqa ichidagi oltita vodorod atomi esa kuchli maydonda energiya yutadi.

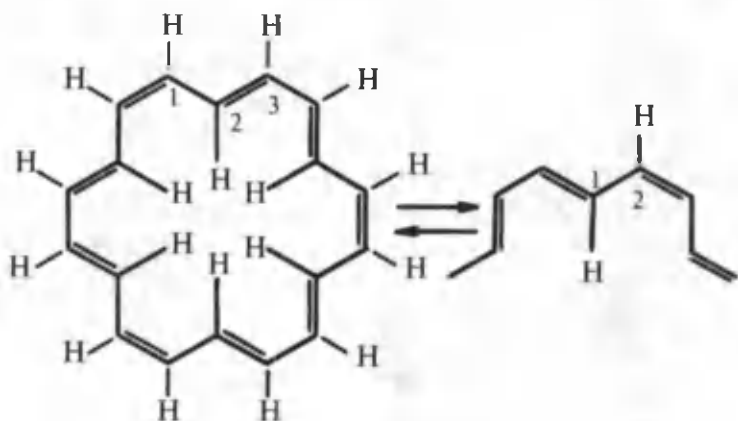


3.18-rasm. $\text{C}_{18}\text{H}_{18}$ makrosikldagi bo'g'lar alternatsiyasi.

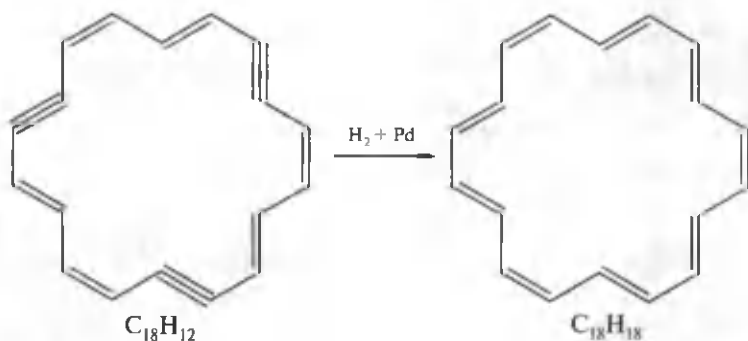
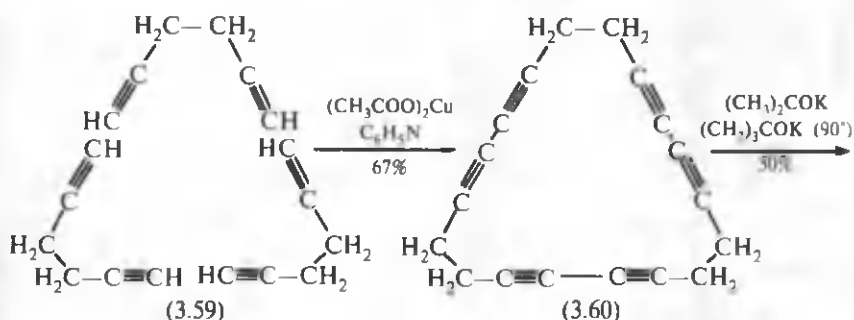
Alkanlarda vodorod atomlari o'rtasidagi eng yaqin masofa $2,50 \text{ \AA}$ ga teng. [18]-annulenda esa halqa ichidagi vodorod atomlari o'rtasidagi shu masofa $1,72 \text{ \AA}$ ni tashkil etadi. Bu annulendagi halqa ichidagi vodorod atomlari bir-biridan kuchli itariladi degan xulosani tasdiqlaydi. Molekuladagi C—C bo'g'lar alternatsiyasi ushbu ta'sirni kamaytiradi. C—C bo'g'lar alternatsiyasi faqat [18]-annulen uchun emas, barcha yuqori poliyenlarga xos. Bu annulenlar molekulasining yassi tuzilishi natijasida vujudga keladigan fazoviy qiyinchilikni bartaraf etishning va shu bilan yassi tuzilishni saqlab qolishning bir yo'li hisoblanadi. Ikkinchi usuli, sistemaning trans-konfiguratsiyada bo'lishi va eng muhimi,

agar imkon bo'lsa kondensirlangan ikkita halqali birikmaga o'tishdir.

[18]-annulen molekulasida fazoviy itarilishni kamaytiruvchi dinamik izomeriya mavjudligi aniqlangan. Uni kriptommer o'tish ham deyiladi:



Boshqa yuqori annulenlarning sintezini F. Zondxaymer va uning shogirdlari quyidagicha amalga oshirishga muvaffaq bo'lishgan:



Geksadiin-1,5 (3.59) ni mis atsetat ishtirokida piridinda polimerlab halqasimon tuzilishli trimer (3.60) olinadi. Uni uchlamchi butil spirtida eritilib, uchlamchi – kaliy butilat bilan qizdirilsa, $C_{18}H_{12}$ ga aylanadi. Keyingi moddani palladiy katalizatori ishtirokida gidrogenlansa, $C_{16}H_{18}$ hosil bo'ladi. Har ikkala annulen $C_{16}H_{12}$, va $C_{18}H_{18}$ ham Xyukkelning aromatikklik qoidasi $4n+2$ ni qanoatlantiradi. π -elektronlar soni muvofiq ravishda 22 va 18 ga teng.

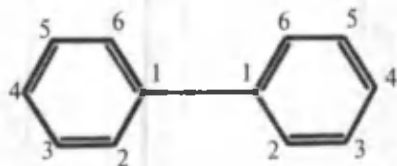
[30]-annulen ($C_{30}H_{30}$) kristall modda, tarkibida o'n beshta qo'shbog' tutadi va elektronlar soni $4n+2$ qoidaga muvofiq keladi ($n=7$). Ammo u [18]-annulenga qaraganda nisbatan beqaror. Ko'rib o'tilgan makrobirhalqali sistemalarning barchasi qizdirilganda ikkita halqali birikmalarga aylanadi. Bu ularning ikkita halqali birikmalarga nisbatan barqaror emasligini ko'rsatadi.

Ko'p halqali birikmalar

Ko'p halqali birikmalar ikki tipga bo'linadi:

1. Ikki yoki undan ortiq halqa bir-biri bilan oddiy yoki qo'shbog'lar orqali bog'langan, ya'ni tutashmas halqali sistemalar. Tutashmas halqali birikmalarning o'zi ham ikkita sinfga ajraladi:

a) Halqalar bir-biri bilan oddiy yoki qo'shbog'lar orqali bog'langan sistemalar:



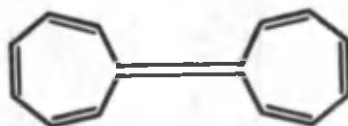
Difenil



Fulvalen

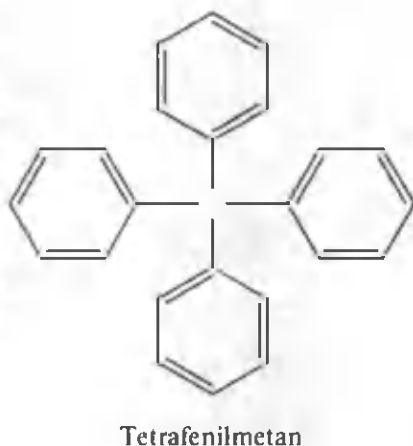
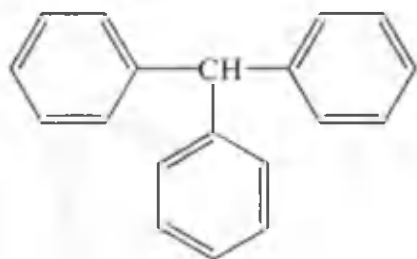
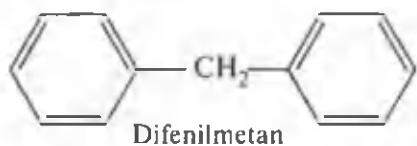


Seskvifulvalen



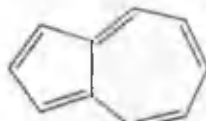
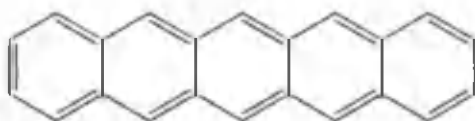
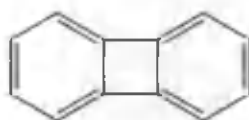
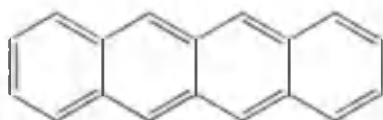
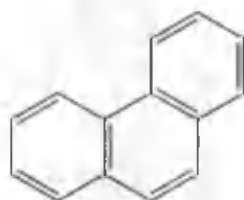
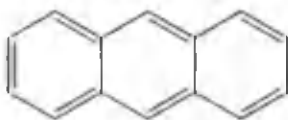
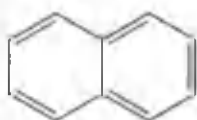
Geptafulvalen

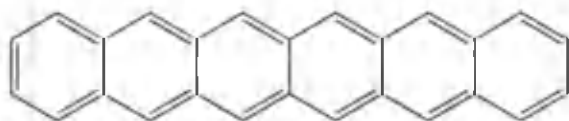
b) Halqalar uglerod yoki boshqa atomlar vositasida bog'langan birikmalar (Difenilmetan, trifenilmetan va ularga o'xshash tuzilishli moddalar):



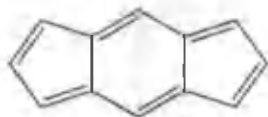
2. Ikkita atom ikki yoki undan ortiq halqa uchun umumiy bo'lgan- kondensirlangan halqali sistemalar. Bularning o'zi ikki tipga ajratiladi:

a) Ikkita halqa uchun ham umumiy atom tutuvchi chiziqsimon yoki angulyar kondensirlangan sistemalar yoki atsenlar «Angulyar» — burchakli degan ma'noni anglatadi.





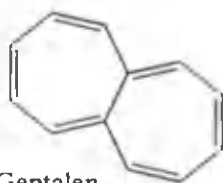
Geksatsen



Benzodipentadien

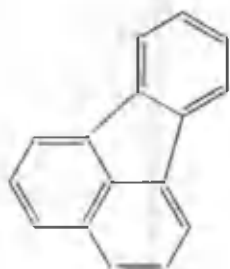


Pentalen



Geptalen

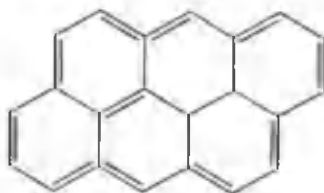
b) Uchta va undan ortiq halqa uchun umumiy bo'lgan atomlar tutuvchi —(perikondensirlangan birikmalar) sistemalar:



Fluoranten



Piren



Antantren



Koronen



Ovalen

Ushbu uglevodorodlar ham aromatik birikmalarga o'xshab yassi tuzilishli. Yassi halqalar bir-birining ustida qavat-qavat bo'lib joylashgan. Qavatlar orasidagi masofa bog' uzunliklariga nisbatan uzoq —3,35 Å. Ularni Van-der-Vaals kuchlari tutib turadi.

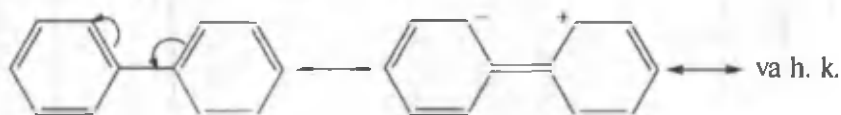
Xyukkelning aromatiklik qoidasi, bir halqali birikmalar uchun tavsiya qilingan bo'lsa ham, uni ko'p halqali sistemalar qo'llash

mumkin. Bunda ba'zi cheklashlarni hisobga olish talab qilinadi. Molekula yassi yoki unga yaqinroq tuzilishli va tarkibida faqat ikkita halqa uchun umumiy atomlar tutsa, unga $4n+2$ qoidani qo'llash mumkin. Ikkitadan ortiq halqalar uchun umumiy atomlar tutuvchi ko'p halqali sistemalar Xyukkel qoidasini tadbiiq etib bo'lmaydi. Lekin bunday sistemalarda π -elektronlar sistemasini molekulaning chetida bo'lsa, ya'ni chetki π -elektronlar soni $4n+2$ formulani qanoatlantirsa, aromatiklik qoidasini qo'llasa bo'ladi. Chunki aromatiklik qoidasi molekulaning chetida tutash p-bog'lar tutuvchi sistemalar uchun yaratilgan. Ushbu molekular yassi yoki deyarli yassi tuzilganligidan, p-orbitallarning to'la qoplanishi uchun imkoniyat mavjud. Bundan tashqari, molekula tekisligida joylashgan bitta oddiy C—C bog'. Ushbu sistemalaridagi molekula tekisligiga perpendikulyar joylashgan tutash π -elektronlar sistemasini buzmaydi. Ikkinchi tip birikmalar uchun Xyukkel qoidasini qo'llab bo'lmasligiga sabab, qiyinchiligi shundan ular yassi tuzilganligi bilan, elektronlar soni $4n+2$ formulani qanoatlantirmaydi. Aksincha, elektronlar soni muvofiq kelsa, delokallanish energiyasi juda kichik.

Organik birikmalarda antiaromatiklik hodisasi. Hisoblash va kuzatishlar $4n$ sondagi π -elektronlar tutuvchi tutash yopiq halqa, aromatik sistemasining aksincha, juda beqaror ekanini ko'rsatadi. Ushbu hodisani antiaromatiklik deyiladi. Tsiklopropenil-anion ($n=1$) tipik antiaromatik sistema hisoblanadi. Sistemadagi p-elektronlari uning MO lariga joylashtirib chiqilsa, antiaromatiklikning sababi ayon bo'ladi (3.11-rasm). Antiaromatik birikmalarning barchasi asosiy holatda biradikal-triplet tuzilishli. $4n$ qoida ham ikkitadan ortiq halqa uchun umumiy atomlar tutuvchi perikondensirlangan sistemalar nisbatan qo'llanilganda molekulaning chetidagi tutash p-sistemagina hisobga olinadi.

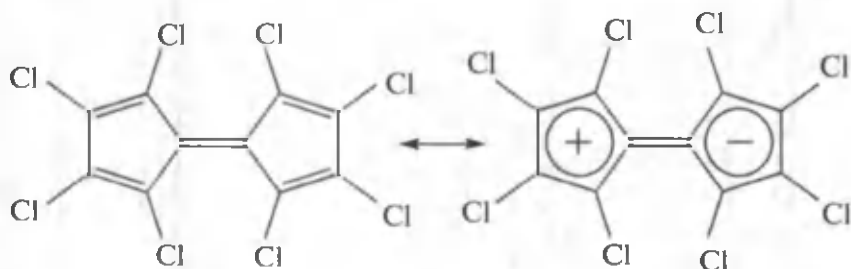
Difenil. Ikkita halqani qo'shib hisoblaganda elektronlar soni -12 ta $4n+2$ formulani qanoatlantirmaydi. Lekin difenilning rezonans energiyasi ikkita benzol halqasidagi (150,62·2) yaqin bo'lib, 299,15 kJ/mol (3.4-jadval) ga teng. Difenil tipik aromatik uglevodorodlarga xos kimyoviy xususiyatlarni namoyon qiladi. Nitrolash, xlorlash, sulfolash kabi elektrofil o'rin olish reaksiyalariga kirishadi. Elektronlar va rentgen nurlari difraksiyasi yordamida difenildagi benzol halqalari kristall holatidagi difenilda bitta tekislikda, gazsimon molekulada esa o'zaro 45° burchak ostida joylashganligi aniqlandi (O. Bastiansen). Demak, kristall holatdagi difenilda delokallanish kuchli. Gazsimon difenilda esa u zaif. Halqalarning tutashishi deganda C_1-C_1 , tutashish tushuniladi. C_1-C_1 bog' uzunligi

1.48 Ågacha. U oddiy C—C bogʻ uzunligidan qisqa. Ushbu omil ikkita fenil halqalari oʻrtasida haqiqatan ham tutashish mavjudligini koʻrsatadi. Difenildagi $C_1 - C_1'$ bogʻining qoʻshbogʻ tabiatini koʻrsatuvchi rezonans tuzilishlar yozish mumkin



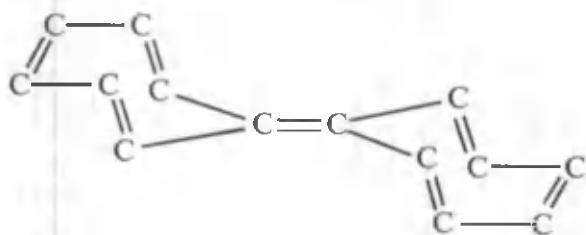
Difenil uchun $4n+2$ qoida muvofiq kelmasligiga sabab, undagi benzol halqalari oʻz individualligini saqlab qolgan. U holda alohida halqalar uchun bu qoida oʻrinli ($n+1$).

Fulvalenlar. Fulvalen va geptafulvalen juda beqaror. Fulvalendagi vodorod atomlari xlorga almashingan — oktaxlorfulvalen sintez qilindi va uni rentgen nurlari difraksiyasi tahlil (rentgen) qilinganda ikkita halqa bitta tekislikda yotmasligi aniqlandi. Shunga asoslanib, u bipolyar-ion koʻrinishida ham boʻlishi mumkin degan xulosaga kelindi.



Geptafulvalen molekulasini rentgen nurlari difraksiyasi tahlil qilinganda uning noyassi tuzilganligi maʼlum boʻldi (3.19-rasm). Ushbu tip birikmalar aromatiklik qoidasi ($4n+2$) ni qanoatlantiradi. Ularning tuzilishi haqidagi maʼlumotlar etarli emas.

Fenilmetanlar. Fenilmetan tipidagi uglevodorodlar molekularidagi halqalarni bogʻlovchi uglerod atomlari

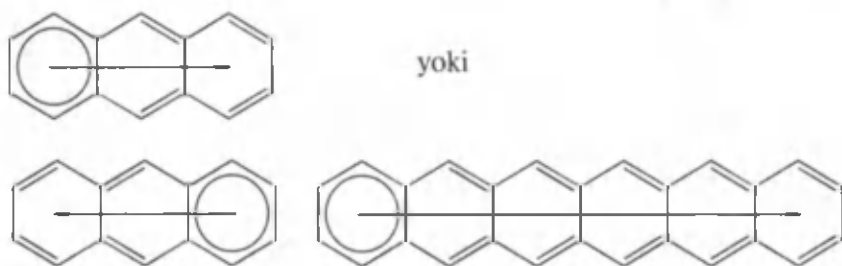


3.19-rasm. Geptafulvalen molekulasining tuzilishi.

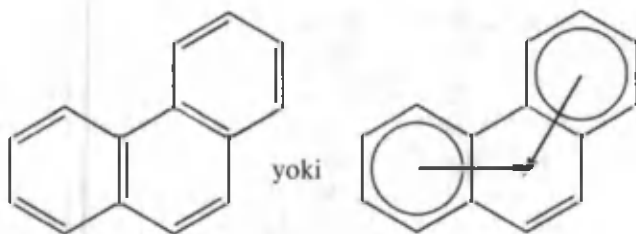
sp^3 -gibridlanganligidan halqalarda tutashish bo'lmashligi kerak. Lekin uglerod atomi sp^2 -gibridlanishga o'tsa, halqalar tekisliklarining yassi joylashish darajasiga qarab kuchli yoki zaif tutashish yuzaga keldi. sp^2 -gibridlanishga o'tish gidrid-ion yoki proton ajratish bilan amalga oshadi. Birinchi holda polifenilmetil-kationlar, ikkinchisida esa polifenilmetil-anionlar hosil bo'ladi. Anion hamda kationlarda manfiy va musbat zaryad fenil halqalarida delokallasishi mumkin bo'lganidan, ular barqaror. Ayniqsa, trifenilmetil-kation barqaror. Polifenilmetil-kation va anionlarda halqalar bir-biriga qiya burchak ostida joylashgan. Natijada halqalarning p -orbitallari kation yoki anionning p -orbitali bilan kuchli qoplanganmaydi.

Chiziqsimon va angulyar kondensirlangan birikmalardan naphthalin, antrasen, fenantren, tetrasen, pentasen va geksasenlar aromatik xususiyatga ega. Ular benzol kabi o'rin olish reaksiyalariga oson kirishadi. Lekin halqalar soni ortishi bilan uglevodorodlarning barqarorligi va aromatik xususiyati susayib, alkenlarga o'xshab birlashtirib olish reaksiyalariga moyilligi kuchayadi. Chunki ularning barchasida benzolnikiga o'xshash aromatik sekstet tutuvchi bittagina halqa bo'ladi. Lekin atsenlar molekulasini simmetrik — halqalardagi uglerod atomlari ekvivalentdir.

Bu qarama-qarshilik shunday izohlanadi. Yagona aromatik sekstetning ikkita elektroni atsenlar molekulasining u chetidan bu chetiga harakatlanib turadi:

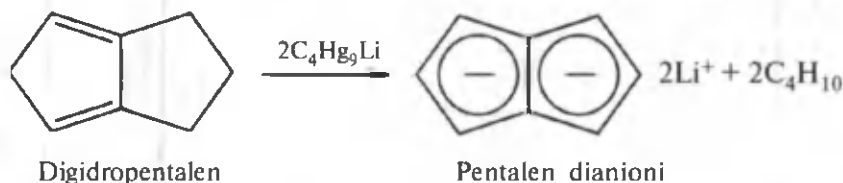


Halqa uzayishi bilan ikkita π -elektron zichligi butun halqalarda kamaygani va halqalar o'z zaryadini sekstetga etkazish uchun kam miqdor zaryad olganidan sistema barqarorligi kamayadi. Angulyar kondensirlangan birikmalarda fenantrendan boshlab aromatik sekstet tutuvchi halqalar soni ortadi va ularning noaromatik halqaga elektronlarni siljitishi kuchayadi. Fenantrenda bunday halqalar soni ikkita:



Shu boisdan angulyar tuzilishli atsenlarning barqarorligi va aromatikklik xossasi chiziqsimon kondensirlanganlarga nisbatan kuchli ifodalangan. Chiziqsimon va angulyar atsenlar molekulari yassi tuzilgan. Molekuladagi elektronlar soni $4n+2$ qoidaga muvofiq keladi. Naftalin: 10 ta elektron, $n=2$; antratsen: 14 ta elektron, $n=3$; fenantrenda ham shunday; tetratsen: 18 elektron, $n=4$; pentasen: 22 elektron, $n=5$; geksatsen: 26 elektron, $n=6$.

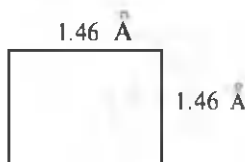
Pentalen, geptalen va benzodipentadiyenlarning molekularidagi har ikkala sistemaning ham $4n+2$ emas, $4n$ tipga kirishi — antiaromatikkligi ko'rinadi. Ular juda beqaror. Pentalen haligacha sintez qilinganicha yo'q. Pentalenning manfiy ikki zaryadli ionini Kats 1962-yilda sintez qilishga muvaffaq bo'ldi. Anionning barqarorligi sababi ayon:



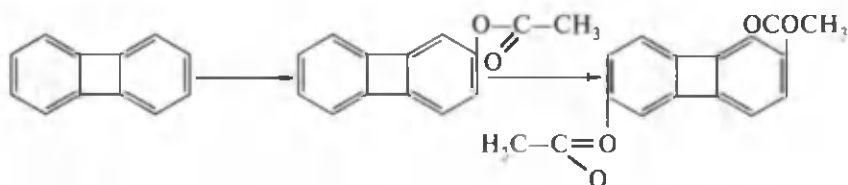
Halqalar siklopentadiyenil-anionlaridan tuzilgan.

Geptalen nihoyatda beqaror modda. Aromatik xususiyatga ega emas. Hosil bo'lishi bilan polimerlanadi. Geptalen noyassi tuzilishli. Benzodipentadiyen hanuzgacha sintez qilinmagan.

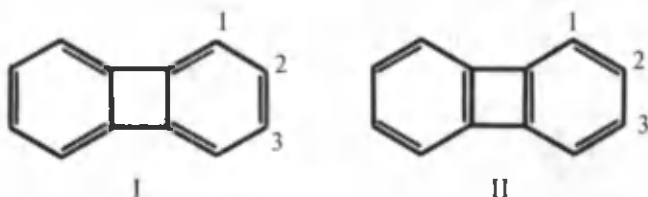
Difenilen. Elektronlar hamda rentgen nurlari difraksiyasi usuli vositasida difenilen molekulasining yassi tuzilganligi isbotlangan. Siklobutadiyen halqasidagi bog'lar uzunligi quyidagicha:



Ikkita halqani bog'lovchi oddiy bog'lar qisman qo'shbog' tabiatiga ega. Beshta rezonans tuzilishning (o'zingiz yozib ko'ring) faqat bittasida ularning qo'shbog' bo'lishi, benzol halqalarining tutashishi kuchli emasligini ko'rsatadi. Difenilen juda barqaror modda. Reaksiyalarda tipik aromatik birikma xossasini namoyon qiladi. Nitrolash, galogenlash, sulfolash va Fridel-Krafts reaksiyalariga kirishadi. Atsillashda atsillovchi reagent C_2 holatga hujum qiladi. Reagentdan ko'proq olinsa, ikkinchi atsetil guruh ikkinchi halqaning C_6 holatiga hujum qiladi. Ushbu fakt difenilenda benzol halqalari bir-biriga ta'sir ko'rsatishi, ularning tutashganligidan dalolat beradi. Halqalar o'zaro ta'sirlashmasa, difenilda kuzatilganidek o'z individualligini saqlab qolganda, ikkinchi asil guruh ham birinchi halqaga hujum qilgan bo'lardi:

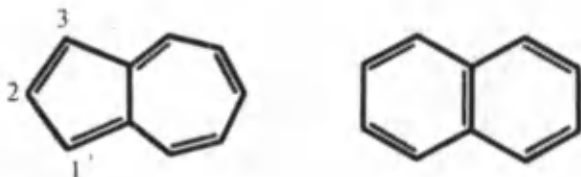


Difenil uchun ikki xil tuzilish formulasi yozish mumkin:

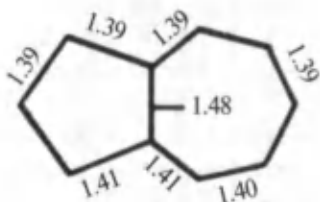


Elektrofil o'rin olish hamda azobirikish reaksiyalarining C_2 yoki C_3 atomlarda borishi hisobga olinsa, I formula difenilenning tuzilishini to'g'ri ifodalaydi. Chunki unda C_2-C_3 qo'shbog'. II tuzilishda esa oddiy bog'dir. Difenilen benzolga o'xshab tetrasianetilen bilan π -kompleks hosil qiladi.

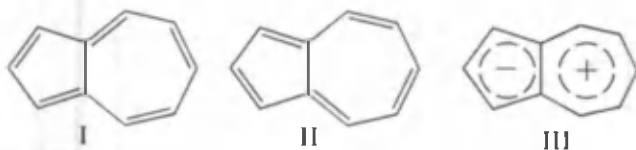
Azulen. Molekulaning tuzilishidan qaralsa azulen naftalinning izomeri ekanligi ko'rinadi:



Naftalin alternant, azulen esa noalternant uglevodorod hisoblanadi. 350°C dan yuqori haroratda qizdirilganda azulen naftalinga aylanadi. Bu azulenning naftalinga nisbatan beqaror ekanligidan dalolatdir. Azulen molekulasidagi bog'lar uzunliklari (Å) quyidagicha rentgen-tuzilish tahlil yordamida aniqlangan:

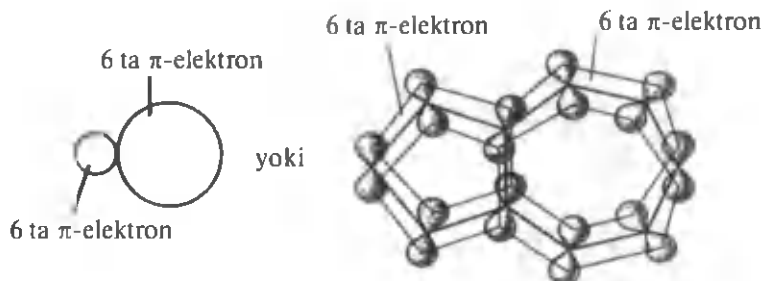


Bog'larning o'rtachauzunligi 1,40 Å benzoldagi 1,39 Å gaaqin. Azulen uchun benzolning Kekule tuzilishlariga o'xshagan ikki xil tuzilishni yozish mumkin:



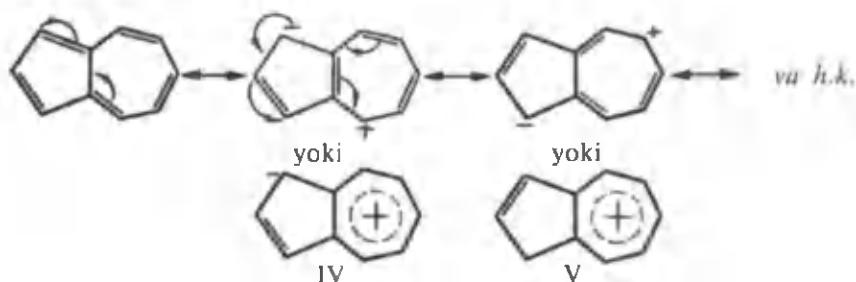
Lekin azulenda dipol momentining mavjudligini ($\mu=1,0$ D) na I va na II tuzilish bilan tushuntirib bo'lmaydi. Shu boisdan, uning tuzilishini III formula to'g'ri ifodalanadi. Ushbu tuzilish etti a'zolidan bitta elektronning besh a'zoli halqaga berilishidan hosil bo'ladi. Natijada kondensirlangan siklopentadiyenil-anion va tropiliy-kation halqalaridan iborat sistema vujudga keladi. Har qaysi halqada oltitadan elektron harakatlanadi. Azulen molekulasi yassi tuzilganligi aniqlangan. Barcha uglerod atomlari sp^2 -gibridlangan holatida va har bir uglerod atomida bittadan p-elektron mavjud. Demak, etti a'zoli halqaga ettita, besh a'zoliga esa beshta π -elektron muvofiq keladi. O'zaro birikish uchun har qaysi halqa bittadan elektron sarflagan. U holda ikkita elektron ikkala halqa uchun ham umumiydir. Elektronlar taqsimlanganda har qaysi halqaga bittadan elektron mos keladi. Etti a'zolidan besh a'zoli halqaga bitta elektron o'tgach, ikkala halqaning yaxlit elektron bulutida ham, oltitadan elektron harakatlanadi (3.20-rasm).

Azulen tipik aromatik birikma hisoblanadi. U pikrilxlorid bilan π -kompleks beradi. Nitrolash, galogenlash, sulfolash, azobirikish, Fridel-Krafts bo'yicha asillash elektrofil o'rin olish reaksiyalariga kabi kirishadi. Reaksiyalar-siklopentadiyenil – halqasida boradi. O'rin olish ham doimo C_1 va C_3 atomlarda ketadi. Buning sababi



3.20-rasm. Azulen molekulasidagi delokallanish.

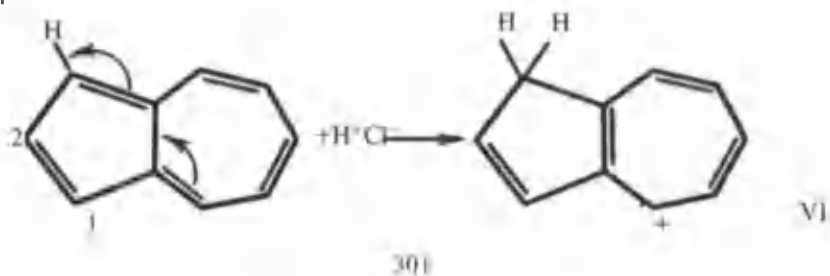
azulenni manfiy zaryadlar besh a'zoli halqa uglerodida lokallangan rezonans tuzilishlar ko'rinishida yozilsa ayon bo'ladi:

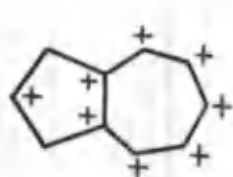
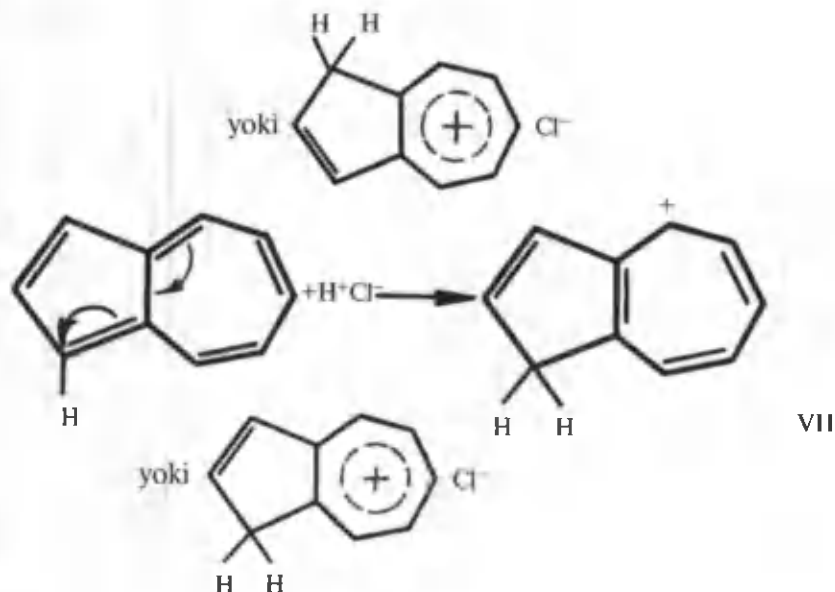


III tuzilish azulendagi elektrofil o'rin olish reaksiylarining oson borish sababini yaxshi ifodalaydi va molekulaning dipol momenti tajribada topilgan 1,0 D dan katta bo'lishini taqozo qiladi. Ikkinchidan, azulennning rezonans energiyasi 138,07 kJga teng bo'lib, azulen qo'shbo'g'larda tutashish bo'lmagan I yoki II gipotetik tuzilishdan shuncha energiyaga barqaror. Real tuzilish ko'proq I va II ga o'xshaydi, ya'ni gibrid tuzilishda zaryadsiz tuzilishlarning hisyasi katta.

Azulen molekulasidagi π -elektronlar soni (10) Xyukkelning aromatiklik qoidasi $4n+2$ ni qanoatlantiradi ($n=2$).

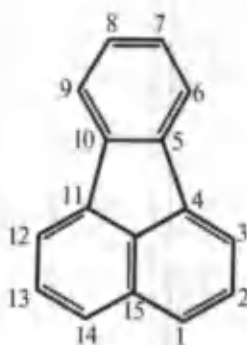
Azuleniy-kation. Azulen asos tabiatiga ega. U mineral kislotalar bilan reaksiyaga kirishib, azuleniyy-kation tuzi VI yoki VII ni hosil qiladi:





Azulenning asos xossasini namoyon etish sababi IV va V tuzilishlardan ko'rinib turibdi. Ulardagi C_1 va C_3 atomlar elektron jufti tutganidan proton kelib birikishi mumkin. Azuleniy-kation juda barqaror. Chunki sakkizta rezonans tuzilishning gibrididir.

Perikondensirlangan sistemalar. Ta'kidlanganidek, bu sistemalar aromatiklik qoidasi tatbiq etilganda molekulaning chetidagi tutash sistema hisobga olinadi. U holda fluorantendagi sirtqi (15 ta) π -elektronlar Xyukkel formulasini qanoatlantirmaydi.

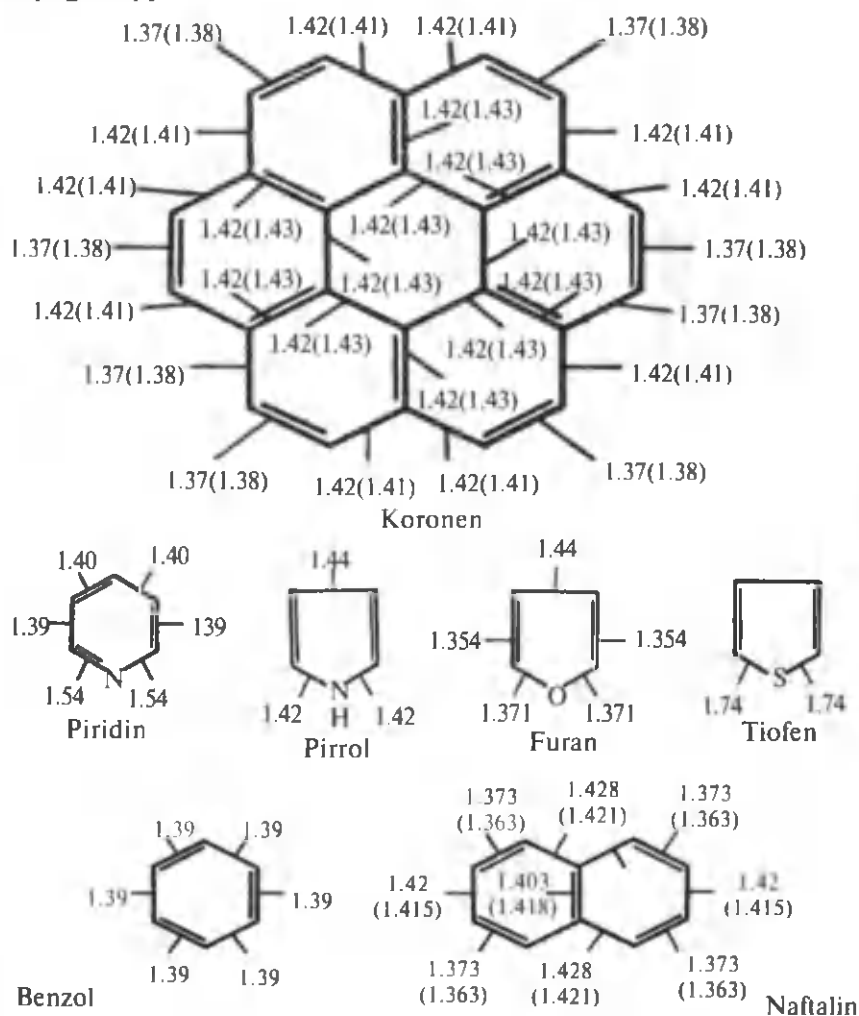


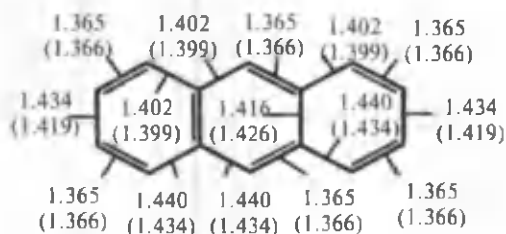
Fluorantenning kimyoviy xossalari tipik aromatik birikmalarnikiga o'xshaydi. Bu qarama-qarshilikni bartaraf etish maqsadida fluorantenni bir-biri bilan ikkita oddiy bog' orqali bog'langan alohida perimetrik aromatik sistema 5, 6, 7, 8, 9, 10, 5 va 1, 2, 3, 4, 5, 10, 11, 12, 13, 14, 15 dan tuzilgan deb qarash zarur. Birinchisida 6 ta, ikkinchisida aromatik sistemada esa 10 ta elektron bo'ladi.

Piren, antantren, koronen va ovalenlarning kimyoviy xususiyatlari aromatik birikmalarnikiga o'xshash bo'lib, elektrofil o'rin olish reaksiyasiga kirishadilar. Molekulalarning chetlaridagi uglerod atomlari soni π -elektronlar soniga teng bo'lib, pirenda 14 C atomi

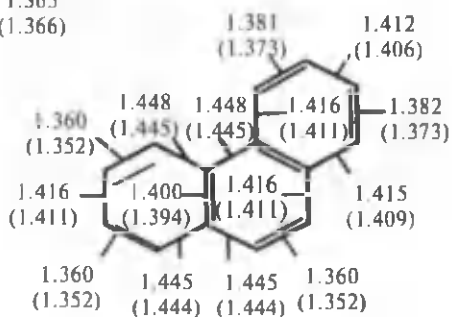
7 ta elektron, antantrenda 18 C 9 ta; koronenda 18 C, 9 ta, ovalenda 22 C, 11 ta qo'shbo'g'lar mavjud. To'rtala uglevodoroddagi p-elektronlar soni ham $4n+2$ formulani qanoatlantiradi. Piren $n=3$, antantren $n=4$, koronen $n=4$, ovalen $n=5$.

Perikondensirlangan sistemalarda halqalar soni ortib borishi bilan molekula ichkarisidagi halqalarning aromatik xususiyati susayadi. Ammo molekula chetlaridagi π -bog'lar uzunliklari deyarli o'zgarmaydi va aromatik xossa saqlanadi. Bu xulosa rentgen tuzilish tahlil ma'lumotlariga asoslanadi. Quyida ba'zi halqasimon tuzilishli aromatik birikmalardagi bog' uzunliklari keltirilgan. Qavs ichidagi raqamlar tajriba ma'lumotlari, qavssiz raqamlar esa hisoblab topilgan qiymatlardir:

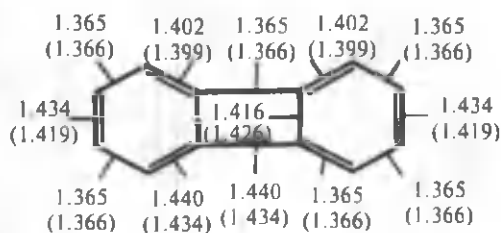




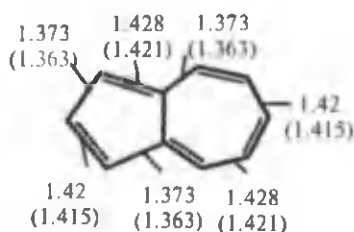
Acricene



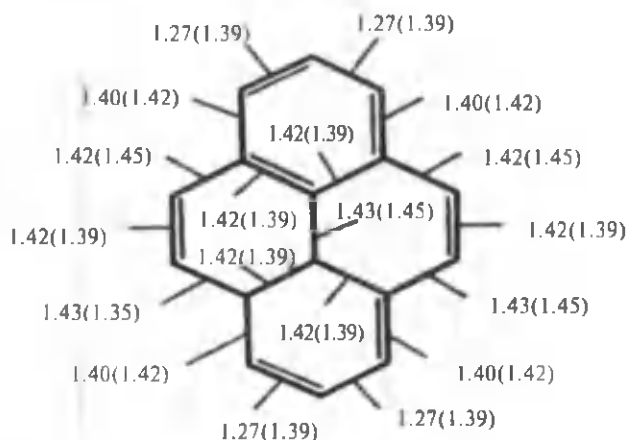
Phenanthrene



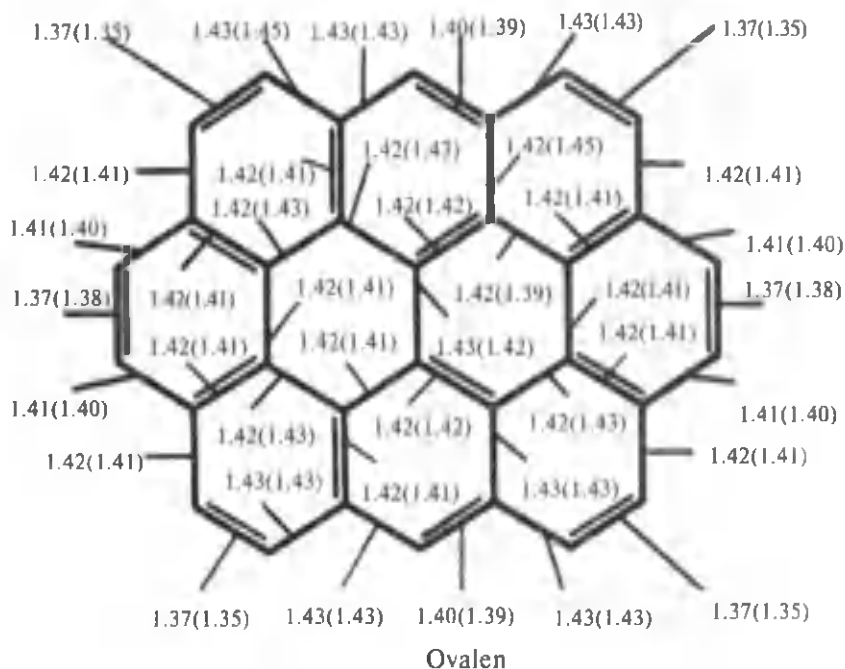
Difluorene



Azulene

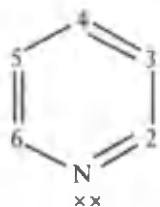


Perylene

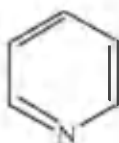


Geterotsiklik birikmalar

Geterotsiklik birikmalardan piridin, pirrol, tiofen, furanni ko'rib o'tamiz:



Piridin



Pirrol

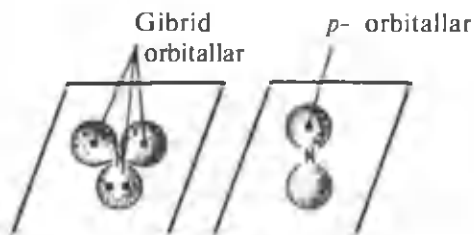


Furan



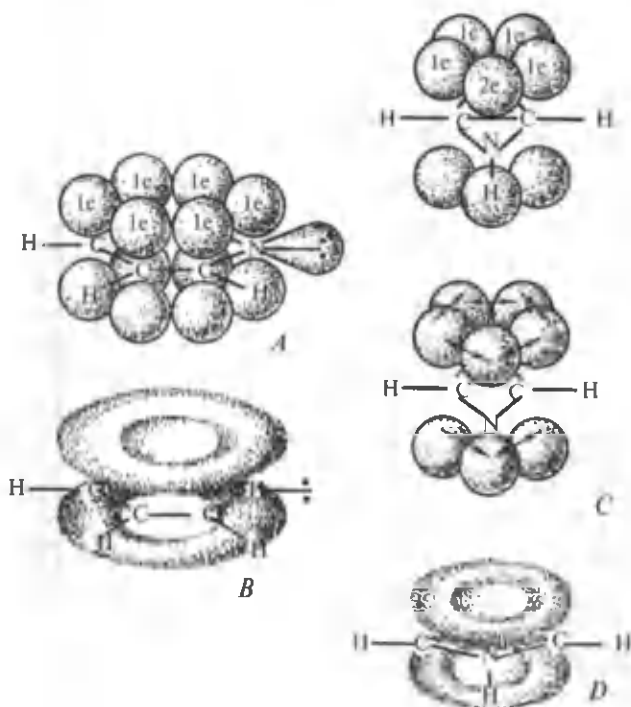
Tiofen

Keltirilgan birikmalardan faqat piridin aromatiklik namoyon qiladi. Chunki halqa aromatik sekstet tutadi. Sekstetga azot atomi halqadagi uglerod atomlariga o'xshab o'zining bitta elektroni bilan hissa qo'shadi. U trigonal gibridlanish holatida bo'lib, gibrid orbitalning ikkitasi qo'shni uglerod atomlari bilan σ -bog'lar hosil qiladi. Uchinchi gibrid orbitalda esa azot atomining bo'linmagan elektron jufti joylashadi:

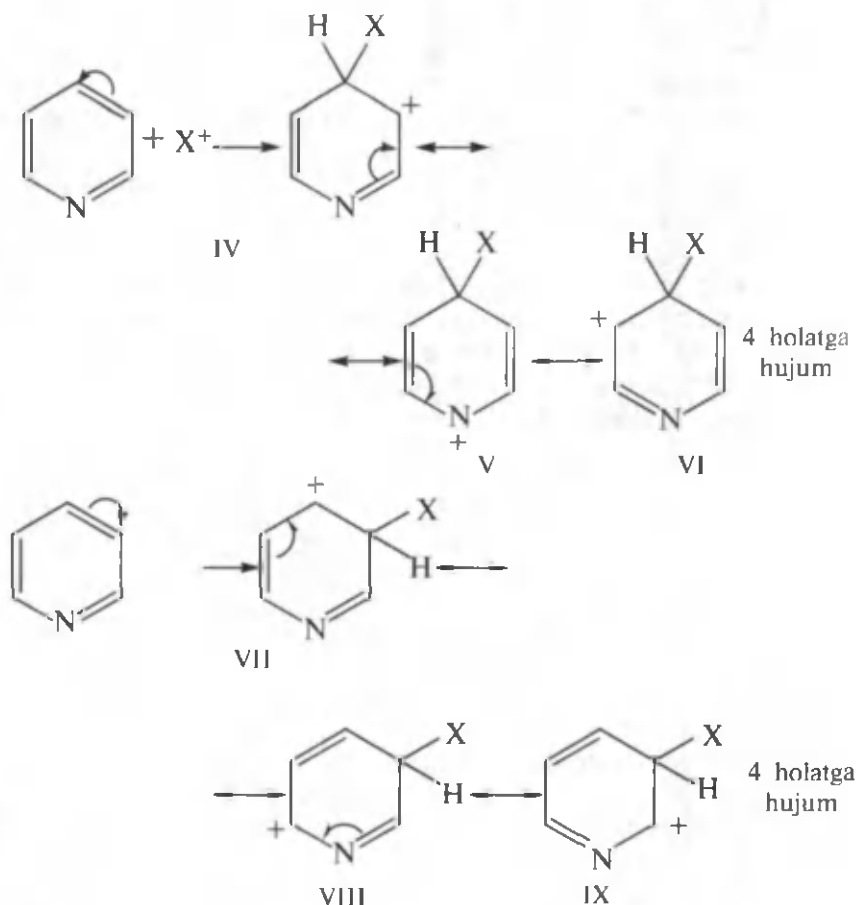


Azot atomidagi bitta «sof» p -orbital halqadagi uglerod atomlarining p -orbitallari bilan qoplanib, xuddi benzoldagidek yaxlit elektron bulut hosil qiladi (3.21-rasm, *A* va *B*).

Piridindagi π -elektronlarning delokallashtirishi molekulani barqaror qiladi. Haqiqatan ham, piridinda birikish reaksiyalariga moyillik yo'q. O'rin olish reaksiyalari esa oson, lekin benzoldagiga nisbatan qiyin boradi. Fridel-Krafts reaksiyalariga umuman kirishmaydi. Sababi, azot uglerodga nisbatan elektronakseptor bo'lganligidan halqadagi p -sistema bulutini o'ziga tortadi va unda elektron zichlik benzoldagiga nisbatan kamayib, elektrofilning hujumi qiyinlashadi.



3.21- rasm. Piridin *A*, *B* hamda pirrol *C*, *D* molekularining elektron tuzilishi.

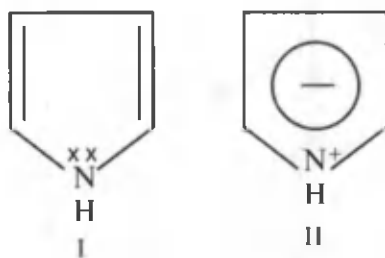


Azot atomining elektrmanfiyligi sababli IV, VI, VI–IX tuzilishlardagi musbat zaryad yana ham ortadi. Karbokationning barqarorligi kamayadi va uning hosil bo'lishi qiyinlashadi. Elektrofiling C_4 ga hujumi tufayli yuzaga keladigan V karbokationdagi azot atomi atrofida oltita elektron tutadi va u elektronga juda o'ch bo'lganidan beqaror. Shu boisdan piridinda elektrofil o'rin olish reaksiyalari 3 holatda boradi. C_2 holatga hujum ham C_4 dagi bilan bir xil natija beradi.

Piridinning V tuzilishidan farq qilib, pirrolning shunga o'xshash tuzilishi II nisbatan barqaror. Chunki uni elektronlar oktet o'rab olgan va oktetning ikkita elektroni halqaga umumlashgan. Elektrmanfny elementlar elektron berishdan ko'ra uni umumlashtirishga moyil bo'lganidan, piridinning II tuzilishi IV–IX larga qaraganda ancha barqaror. Pirrolida elektrofil o'rin olishning piridinga

nisbatan oson borishining boisi ham ana shunda. Ikkinchidan, pirrol halqasidagi elektron zichlik katta. Bu II tuzilishdan yaqqol ko'rinib turibdi. Rezonans energiyasi 96,23 kJ/mol ning xuddi shunday benzolnikidan kichikligi piridinda delokallanish benzoldagiga nisbatan kuchsizligini bildiradi. Piridin bo'linmagan elektron juft tutgani uchun asos xossasiga ega. Alifatik aminlarga nisbatan u kuchsiz asos sanaladi. Piridindan ham pirrolning asosligi deyarli 10 marta zaif.

Pirrolida piridinga nisbatan o'rin olish reaksiyalariga moyillikning kuchliligini pirroldagi azot atomi bo'linmagan elektron juftini halqaga berib, barqaror aromatik sekstet vujudga kelishi bilan tushuntirish mumkin (3.21-rasm, C, D). Natijada siklopentadiyenil-anionga o'xshagan yopiq π -sistema hosil bo'ladi:



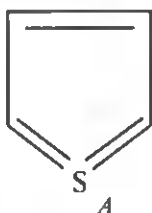
Umumlashmagan elektron juftini sarf qilib qo'rganidan, pirrol asos xususiyatini namoyon qila olmaydi yoki bu xossa nisbatan juda kuchsiz. Pirrol nitrozirlanish, azobirikish reaksiyalariga kirishadi, Elektrofil o'rin olishga moyillik pirrolida benzoldagiga nisbatan kuchli.

Tiofen va furan ham pirrolga o'xshab o'rin olish reaksiyalariga kirishadi. Bu ular halqasida pirroldagidek (3.21-rasm, C, D) aromatik sistema mavjudligidan dalolat beradi. Aromatik sistema oltingugurt hamda kislorod atomlarining ikkita bo'linmagan elektron juftlaridan bittasining halqaga berilishidan yuzaga keladi. U holda bu atomlar sp^2 -gibridlanish holatida bo'ladi. Oltingugurt va kislorodning ikkinchi bo'linmagan elektron jufti piridindagi azotning juftiga o'xshab sp^2 -gibrid orbitalni egallaydi:

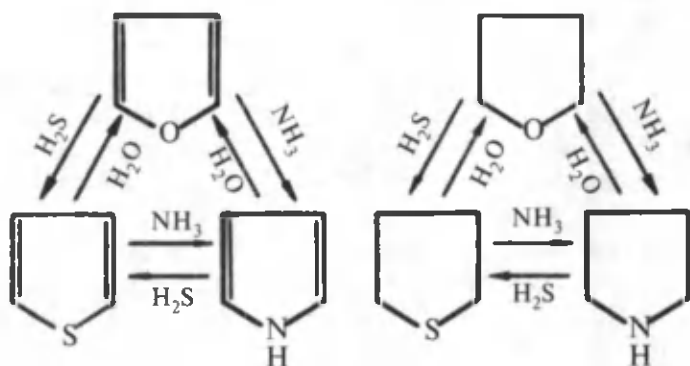


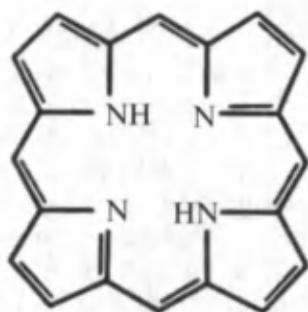
S, O, N qatorda elektrmanfiylik ortib borganidan va halqa bulutini tortish kuchayganidan furanda aromatik xususiyat pirrolga nisbatan kuchsiz, tiofenda esa kuchli. Darhaqiqat, rezonans energiyalari tiofenda 120,08 kJ/mol; pirrolida 88,70 kJ/mol; furanda 66,90 kJ/molga teng. Furan elektrofil o'rin olishga nisbatan biriktirib olish reaksiyasiga ko'proq moyil birikma. U malein anhidrid bilan diyen sinteziga kirishadi. Bu reaksiyani pirrol va tiofen bermaydi. Barqarorligi nisbatan kamligiga qaramay, furanda nitrolash, sulfolash, galogenlash, Fridel-Krafts bo'yicha asillash reaksiyalari juda qiyin bo'lsa-da, muayyan sharoitlarda boradi.

Tiofenda elektrofil o'rin olish reaksiyalari oson va yumshoq sharoitlarda amalga oshadi. Ushbu reaksiyalarda tiofen benzolga nisbatan ham faollik ko'rsatadi. Benzol, furan, pirrollardan farq qilib, tiofen sovuqda sulfolanadi. Past harorat da katalizatorsiz galogenlanadi va oksidlovchilar ta'siriga chidamli. Tiofenning nisbatan barqarorligini oltingugurtning kislorod va azotga nisbatan aromatik sistemaga bo'linmagan elektron juftini oson berishi bilangina emas, unda (A) zaryadsiz rezonans tuzilish mavjudligi bilan ham tushuntiriladi. Bunday tuzilishni pirrol ham, furan ham hosil qilmaydi:



Pirrol, tiofen, furanning hamda ularning gidrogenlangan hosilalarining bir-biriga o'tish reaksiyasini Yu.K.Yurev (1936- y.) amalga oshirgan. (Al_2O_3 , $t=400^\circ\text{C}$).





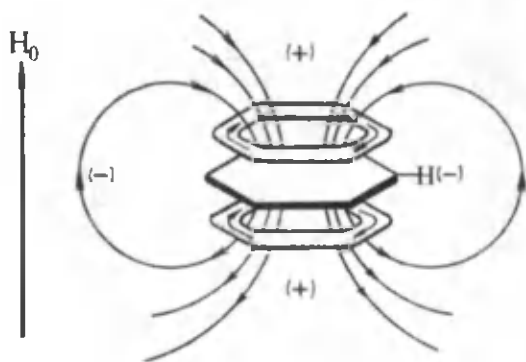
Porfirin

Pirrol yadrosi porfirin halqasi ko'rinishida juda muhim tabiiy birikmalar — gemoglobin, xlorofill va vitamin B₁₂ tarkibiga kiradi.

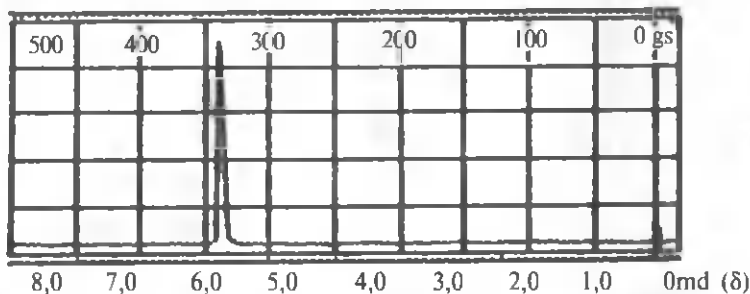
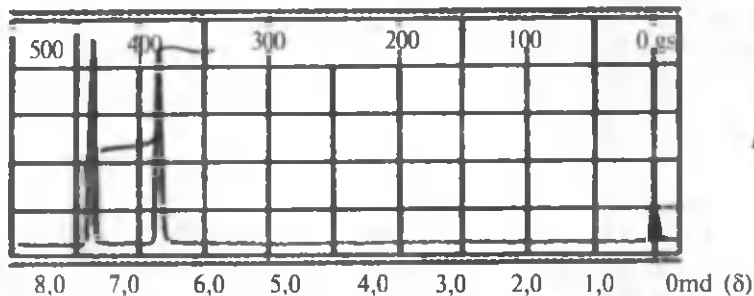
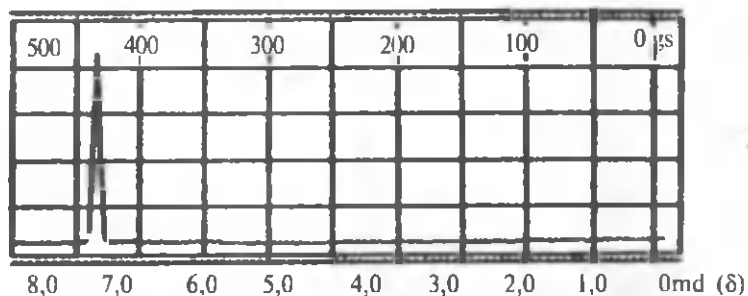
Moddalarning aromatikligini aniqlash

Moddaning aromatikligi an'anaviy usullar - uning reaksiyaga kirishish qobiliyatini, yonish yoki gidrogenlanish issiqligini tajribada o'lchash bilan aniqlanadi. Reaksiyaga kirisha olishlik aromatiklikning asosiy belgisi bo'la olmaydi. Yonish va gidrogenlanish issiqligini o'lchash aniq natijalar beradi. Biroq bu usul juda ko'p vaqt oladi va sermashaqqat hisoblanadi. Shuning uchun keyingi yillarda shu maqsadda tadqiqotning fizik usullaridan YaMR-spektroskopiya ko'p qo'llanilmoqda. Aromatiklikni aniqlashda YaMR-spektroskopiya foydalanish shunga asoslanadiki, tipik aromatik birikma benzol YaMR-spektrda bitta pik beradi. Chunki undagi oltita vodorod atomlari — protonlar ekvivalentdir. Muhimi, bu signal alkenlardagi vodorod atomlarining signaliga nisbatan kuchsiz maydon — (7,37 δ) da kuzatiladi.

Bu hodisa barcha aromatik birikmalar protonlari uchun xos. Chunki aromatik molekula tashqi magnit maydoni H_0 ga kiritilganda, undagi π -elektronlar aromatik halqa bo'ylab harakatlana boshlaydi va «halqa toki» vujudga keladi. Ushbu tok o'z atrofida magnit maydoni hosil qiladi. Uning yo'nalishi benzol halqasi ichidagi tashqi maydon H_0 yo'nalishiga qarama-qarshi, halqa tashqarisida, vodorod atomlari joylashgan holatlarda esa tashqi maydon yo'nalishi bilan bir xil bo'ladi (3.22-rasm). Tashqi maydon halqadagi tok hosil qilgan magnit maydoni ta'sirida kuchayganligi uchun vodorod atomlari protonlar kuchsiz maydonda energiya yutadi. Noaromatik birikmalarning protonlari esa nisbatan kuchli maydonda rezonans beradi. 3.23-rasm ma'lumotlari buni yaqqol tasdiqlaydi.

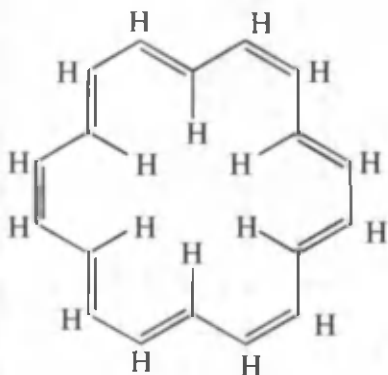


3.22-rasm. Aromatiklikni YaMR-spektroskopiya yordamida aniqlash.



3.23-rasm. Aromatik birikmalar – benzol A, furan B va noaromatik siklooktatetrayen C ning YaMR-spektrlari.

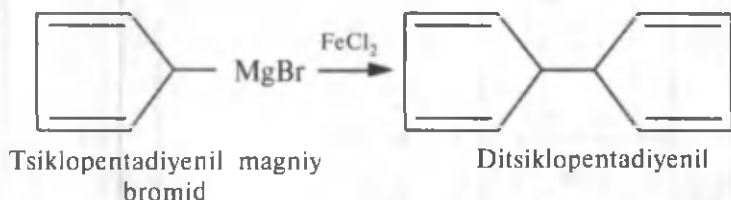
[18]-annulenning YaMR-spektri xususida ham to'xtalib o'tamiz. Ushbu birikmaning o'n ikkita protoni halqa tashqarisida, oltitasi esa uning ichkarisida joylashgan. U holda, [18]-annulen protonlari YaMR-spektrda ikki xil – kuchli va kuchsiz maydonda signal beradi. O'n ikkita proton nisbatan kuchsiz, oltitasi esa kuchli maydonda rezonansga uchraydi. Bundan [18]-annulen aromatik xossaga ega degan xulosa kelib chiqadi.



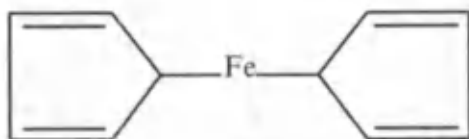
Antiaromatik birikmalarning YaMR-spektrida teskari qonuniyat kuzatiladi. Halqa ichidagi protonlar signali spektrda kuchsiz, tashqi protonlar signali esa kuchli maydon tomon siljiydi. Demak, YaMR-spektroskopiya organik moddalarning antiaromatik xususiyatini aniqlashga imkon beradi.

Metallotsenlar

Birinchi metallotsen birikma – ferrosenni T.Kili va L.Poson 1951- yili sintez qilishgan. Kashfiyot tasodifan sodir bo'lgan. Tadqiqotchilar ikkita tsiklopentadiyen halqasini bir-biriga bog'lab, ditsiklopentadiyenil olmoqchi bo'lishgan Reaksiyada katalizator sifatida temir tuzlaridan foydalanilgan.



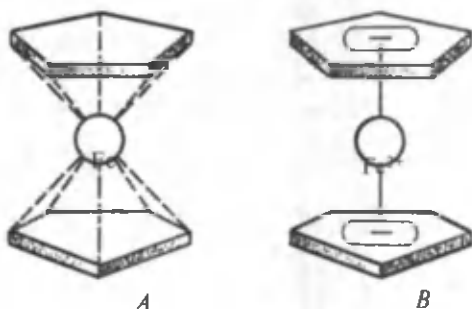
Tajriba natijalari o'rganilganda hosil qilingan modda tarkibida temir borligi ma'lum bo'ldi. Shunga asoslanib, ular birikma uchun quyidagi tuzilishni tavsiya etishdi:



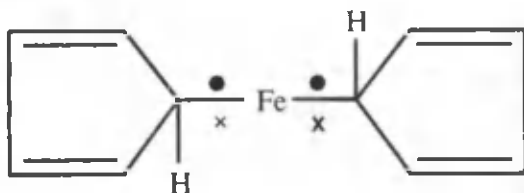
Temir siklopentadiyenil

Lekin ushbu tuzilish olingan moddaning ko'p xossalarini tushuntirib bera olmaydi. Modda tarkibida qo'shbog'lar bo'lgani uchun siklopentadiyenga o'xshab biriktirib olish reaksiyalariga kirishishi kerak edi. Aksincha, u o'rin olish reaksiyalariga moyil. Tuzilishiga ko'ra, u element organik birikma bo'lishi lozim. Ma'lumki, metalloorganik birikmalardagi C—Me bog' qizdirishga va kislotalar ta'siriga chidamsiz. Temir disiklopentadiyenil 470°C gacha qizdirilganda va kislota hamda asoslar bilan qo'shib qaynatilganda ham o'zgarmaydi. Ana shularni hisobga olib, hamda temir disiklopentadiyenilni rentgen nurlari difraksiyasini tahlili natijasida deyarli bir vaqtning o'zida E. Fisher (Germaniya), G. Uilkinson (Angliya) va R. Vudvord xodimlari bilan (AQSh) 1952 yilda yangi tuzilish formulasini tavsiya etishdi (3.24-rasm). Shuningdek, ular temir-disiklopentadiyenilni «ferrosen» deb atashni taklif qildilar. Ferrosenning tuzilishidan ko'rinadiki, temir halqalardagi barcha uglerod atomlari bilan bog'langan. Halqalar yassi tuzilishli va temir atomi halqalarning o'rtasida joylashadi. Ular «sendvich»* birikmalar ham deyiladi.

Atomning sirtqi qavatidagi ikkita 4s-elektronlar hisobiga temir halqalardagi uglerod atomlari bilan kovalent bog' hosil qiladi. Temir atomining elektronlari krest bilan ko'rsatilgan:



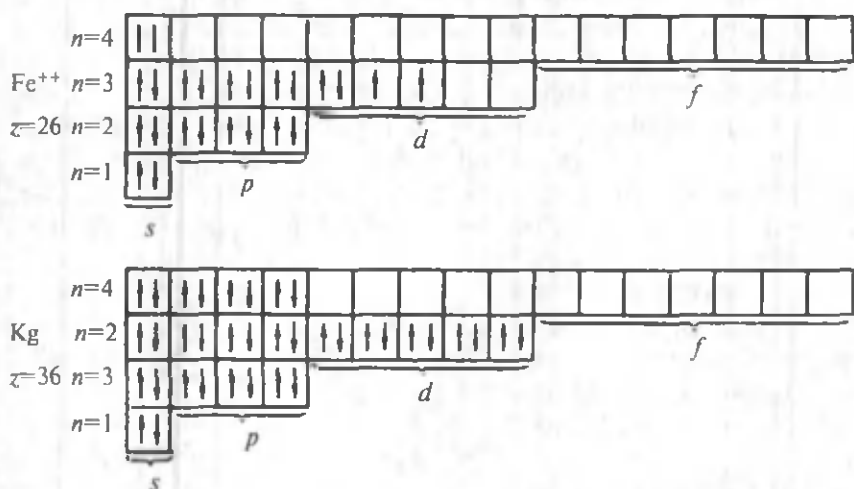
3.24-rasm. Ferrosen molekulasining tuzilishi (A, B).



* Sendvich — inglizcha «buterbrod» degan ma'noni bildiradi.

Fe va C atomlarining elektrmanfiyliklari biri-biriga yaqin bo'lganidan, bog' ionli bo'la olmaydi. Keyinchalik sinchiklab o'tkazilgan rentgen-tuzilish tahlil va elektronlar difraktsiyasi yordamida o'tkazilgan keyingi tadqiqotlar har ikkala halqadagi C—C bog'lar uzunligi bir xilligini va 1,41 Å ga tengligini ko'rsatadi. Halqalar temir atomidan baravar (2,03 Å) uzoqlikda joylashgan. Ferrosen tipik aromatik birikmalarga xos kimyoviy xususiyatlarni namoyon qiladi.

Ferrotsenni π -kompleks deb qaraydilar**. π -komplekslar hosil bo'lishida qo'shbog' yoki aromatik sistema tutuvchi birikma addend yoki ligand rolini o'ynaydi. Ligandning π -elektronlari kompleks hosil qiluvchiga beriladi. Temir o'tuvchan element bo'lganligidan ikkitadan bo'sh va yarim bo'sh d -orbitallar tutadi:



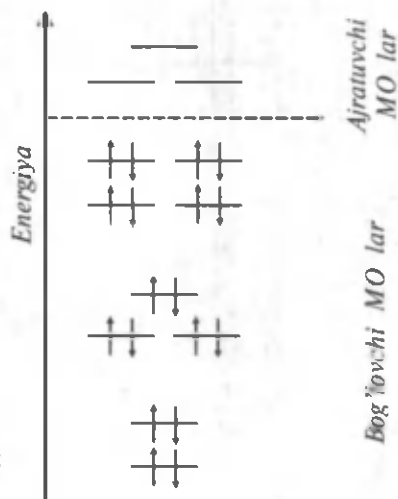
Temir sirtqi qavat elektronlarini inert gazlarnikiday sakkiztaga yetkazib, barqaror oktet qobiq hosil qilishga va krypton konfiguratsiyasiga o'tishga intiladi. Buning uchun Fe^{++} ionida o'n ikkita elektron etishmaydi. Tsiklopentadienil halqalarida esa xuddi shuncha sondagi 12 ta π -elektron mavjud. Ushbu elektronlar temir atomining bo'sh $3d$ - va $4p$ -orbitallarini band qiladi va halqalar hamda temir atomi uchun umumiydir. Boshqacha aytganda, halqalarning 12 ta π -elektronlari va metallning $3d$, $4s$, $4p$ -orbitallari o'rtasida donor-akseptor tipdagi oltita kovalent bog' yuzaga keladi. Darhaqiqat, temir atomi paramagnit bo'lgani holda ferrosen diamagnitdir. Elektronlarni spinlari qarama-qarshi, chunki ular juftlashgan. π -elektronlar va metall o'rtasida vujudga keladigan bu

** π -komplekslar haqida VI bobga qarang.

bog' 3.24-rasm, *A* da uzoq-uzoq chiziqlar bilan ifodalangan. Uni *B* kabi ifodalash ham mumkin. *A* va *B* tuzilishlar ekvivalentdir. *A* tuzilishdagi uzuk-uzuk chiziqlarni temir atomining halqa uglerodlari bilan hosil qilgan kovalent bog'lari deb tushunmaslik lozim. Chiziqlar metallning butun halqa bilan bog'langanligini ifodalaydi. Temir atomi bitta elektronini halqaga, halqa esa π -elektronlarini temir atomiga beradi. Har ikki tomon elektron berishi bilan hosil bo'ladigan bu tip bog' dativ bog', jarayon esa teskari elektron berish deyiladi.

MOU nuqtayi nazaridan ferrosen hosil bo'lishida temir atomining bitta elektroni tsiklopentadiyenning bog'lovchi molekulyar orbitaliga o'tadi (3.11-rasm, *C*). Chizmadagi uchta bog'lovchi MO ning bittasiga elektron qo'shiladi va barcha MO lar to'ladi. O'tish tufayli barqaror aromatik sistema vujudga keladi. Aromatik sistema elektron bulutining temir atomining $3d$ hamda $4p$ -orbitallari bilan qoplanishi natijasida halqalar va temir atomini o'rab oluvchi, elektron zichligi ular o'rtasida katta bo'lgan bog'lovchi MO lar hosil bo'ladi. Qoplanish asosan d -orbitallar bilan amalga oshadi. Chunki $4p$ -orbitallarning $3d$ -ga nisbatan energiyasi katta bo'lganidan, p -orbitallarning qoplanishi kuchsiz va $4r$ -orbitallar bog'lovchi MO lar hosil bo'lishida kam hissa qo'shadi. Bog' hosil qilishda ishtirok etuvchi elektronlar soni 18 ta bo'lib, $3d$ -orbitallarda 10, $4s$ -orbitalda 2, $4p$ -orbitallarda esa 6 ta va Pauli prinsipiga muvofiq bog'lovchi MO lar to'qqizta bo'lishi zarur.

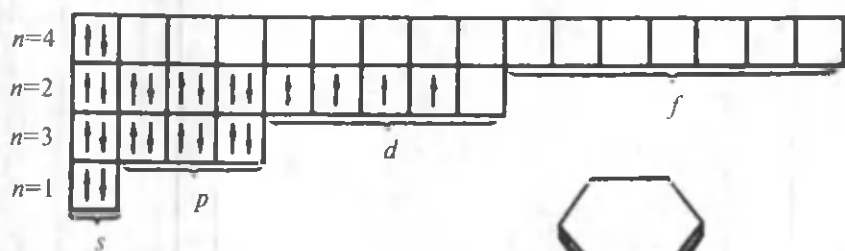
MOU bo'yicha qilingan hisoblashlar bog'lovchi MO lar haqiqatan ham 9 ta, ajratuvchi MO lar esa uchta ekanini tasdiqlaydi (3.25-rasm). Ferrotsendagi yuqori band va quyi bo'sh MO



3.25-rasm. Ferrotsen tipidagi π -komplekslar MO larining energetik pog'onalari.

larning ikki marta «buzilgan» ligi ko'rinib turibdi. Agar ferrotsen hosil bo'lishida biz ko'rgan mexanizm to'g'ri bo'lsa, halqalarni bog'lab turuvchi metall zaryadli bo'lishi shart emas. Halqalar metallning yarim bo'sh va bo'sh $3d$ - hamda p -orbitallarini to'ldira oladigan uni 18 elektronli inert gaz kripton konfiguratsiyasiga o'tkaza oladigan miqdorda p -elektronlar tutsa, ferrosen tipidagi π -komplekslar hosil bo'laverishi zarur. MOU nuqtai nazardan aytganda, p -komplekslardagi barcha bog'lovchi MO larni to'ldira oladigan sondagi elektron bo'lishi talab qilinadi. Haqiqatan ham, E. Fisher 1955- yilda ikkita benzol halqasi neytral xrom atomlari orqali bog'langan ferrosenning analogi — dibenzolxromni sintez qildi. Bu p -kompleks hosil bo'lishida ikkita benzol halqasi oltitadan o'n ikkita elektronini xrom atomiga beradi va sirtqi qavati 18 elektronli kripton konfiguratsiyasiga o'tadi. Jami elektronlar kripton-dagidek 36 ta.

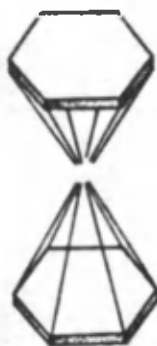
Dibenzolxrom ferrotsenchalik barqaror emas va aromatik xususiyat ham namoyon qilmaydi. Dibenzolxrom molekulasining tuzilishi ferrosenni ikkita anion o'rtasidagi kation deb emas, dibenzolxromga o'xshash neytral qismlardan iborat sistema deb qarashga imkon beradi. Haqiqatan ham, kvant- kimyoviy hisoblashlar va spektroskopik tadqiqotlar siklopentadiyenil halqalarining har birida bittadan elektron zaryadi emas, uning 0,35 qismi, temir atomida esa $+2$ o'rniga atigi $+0,7$ musbat zaryad mavjudligini ko'rsatdi. (M.E. Dyatkina, E.M. Shustorovich).



Cr

$Z=24$

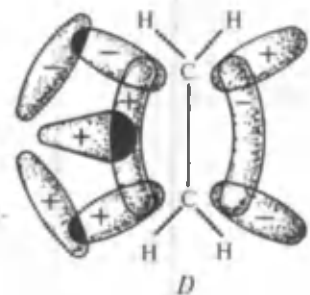
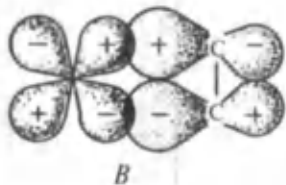
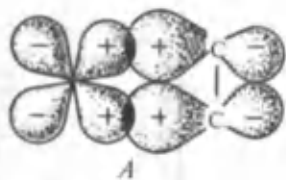
$24+12=36$ elektron



Dibenzolxrom

U holda ferrotsen molekulasida ionlar mavjud emas deyish o'rinli. Buni tushunish qiyin emas. Ikkita siklopentadiyenil - anion temir II kationiga oltitadan, tsiklopentadiyen halqalari esa neytral temir atomiga beshtadan elektron beradi degan so'zlar ekvivalent bo'lib, bir xil ma'noni anglatadi. Unutmaslik kerakki, metall-ligand tipdagi π -komplekslar hosil bo'lishida metall sirtqi qavatini oktetga to'ldiradi degan qoida mutlaq talab qilinadigan shart emas. Oktetdan yoki kriptondagiday oltitadan kam elektron tutuvchi o'tuvchan metallar π -komplekslari ham ko'p uchraydi. Masalan, ferrotsen va dibenzolxrom oksidlanganda bitta elektron oksidlovchiga berib, ferrotsiniy $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ va xromotsiniy $[\text{Cr}(\text{S}_6\text{N}_6)_2]^+$ kationga aylanadi. Ushbu jarayonda elektronni halqalar chiqaradi. Markaziy atomlar Fe, Cr zaryadi esa o'zgarmaydi. Har ikkala kationning ham sirtqi qavatida beshtadan jami 35 ta elektron bo'ladi. Shunga o'xshash, ferrotsenning analogi hisoblangan kobaltotsenda o'ttiz ettita elektron mavjud. Ularning tuzilishini barqaror oktet qavat yuzaga kelishi bilan tushuntirib bo'lmaydi. MOU ga asoslanib muammoni oson hal etish mumkin. Ferrotsiniy-kationda yuqori band bog'lovchi MO larning birida bittagina elektron, kobaltotsenda quyi bo'sh ajratuvchi MO da ham toq elektron joylashadi (3.25-rasm). Xromotsiniy-kation va dibenzolxrom uchun bu chizma to'g'ri kelmaydi. Chunki hisoblashlar natijasida ulardagi yuqori band bog'lovchi MO lar «buzilmagan» ligi aniqlangan. Chizmada bir qatorda yotgan yuqori band MO lar biri ikkinchisining ostida joylashgan. Ferrotsiniy-kation va kobaltotsen MO larining elektronlar bilan to'lishi ularning tajribada kuzatiladigan paramagnit xossasiga muvofiq keladi. Ma'lumki, ferrotsen diamagnit xossaga ega. Elektron bulutlarning qoplanishi nuqtai nazaridan qaralganda, qoplanish tufayli vujudga keladigan yaxlit elektron bulut (MO) da ferrosiniy-kationda 17 ta, kobaltosenda esa 19 ta elektron harakatlanaadi.

O'tuvchan metallarning π -sistemalar bilan π -komplekslar hosil qilishidagi eng o'ziga xos jihat metall d -orbitallarining qo'shbog'ning bog'lovchi hamda ajratuvchi molekulyar orbitallari bilan qoplanishi, deb hisoblanadi. Metall d -orbitallarining qo'shbog'ning ajratuvchi MO lari bilan qoplanishini qanday tasavvur qilish mumkin degan savol tug'iladi. Ko'rgazmalilik uchun eng oddiy π -sistema-alkenlardagi bog'lovchi va ajratuvchi π -MO larning metall d -orbitallari bilan qoplanishini ko'rsatamiz (3.26-rasm). Qoplanish paytida bog'lovchi va ajratuvchi MO lar deformasiyalanadi. Qoplanish sodir bo'ladigan tomonda bulut xajmi kattalashib, ikkinchi tomonda kichiklashadi va orbitallar maksimal qoplanadi (3.26-rasm, A).



3.26-rasm. *A*-qo'shbog'ning bog'lovchi π - va metall d -orbitalining; *B*-qo'shbog'ning ajratuvchi hamda metall d -orbitalining; *D*-qo'shbog'ning bog'lovchi va ajratuvchi MO larining metallning d - hamda p - orbitallari bilan qoplanishlari.

Rasmdan π -sistemaning ajratuvchi MO lari bilan d -orbitalning qoplanishi metall-alken bog'ni kuchaytirishi ko'rinib turibdi. Har ikkala usulda hosil bo'ladigan bog'lovchi molekulyar orbitallar - *A*, *B*, *D* π - kompleksning ichida va ularda bog'lovchi elektronlar harakatlanadi. Ko'rib chiqilganlardan tashqari, metallarning boshqa π -komplekslari ham mavjud. Ular haqida VI bobda batafsil to'xtalangan.

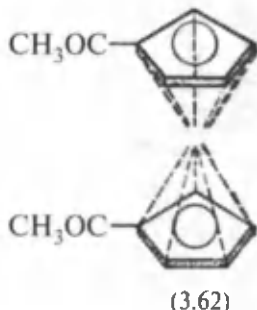
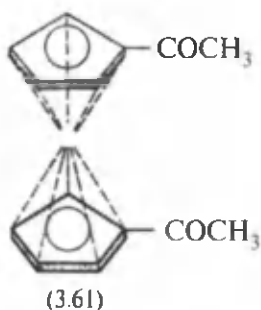
Metallotsen birikmalarni shunday deb atashni A.N. Nesmeyanov taklif qilgan. Ularni ko'rib chiqish nihoyasida hozirgi

paytda deyarli barcha o'tuvchan metallar - titan, sirkoniy, vanadiy, niobiy, tantal, ruteniy, osmiy, rodiiy, iridiy, nikelning tsiklopentadiyenil bilan π -komplekslari olinganligini ta'kidlab o'tamiz. Bundan tashqari, 4, 6, 7 yoki 8 a'zoli halqalarning metallar bilan hosil qiladigan π -komplekslari ham sintez qilingan. Bulardan eng barqarorlari osmotsen $(C_5H_5)_2Os$ va kobaltitsiniy - kation $[(C_5H_5)_2Co]^+$ dir. Lekin ular ferrotsenga nisbatan barqaror emas.

Ferrotsenning kimyoviy xossalari

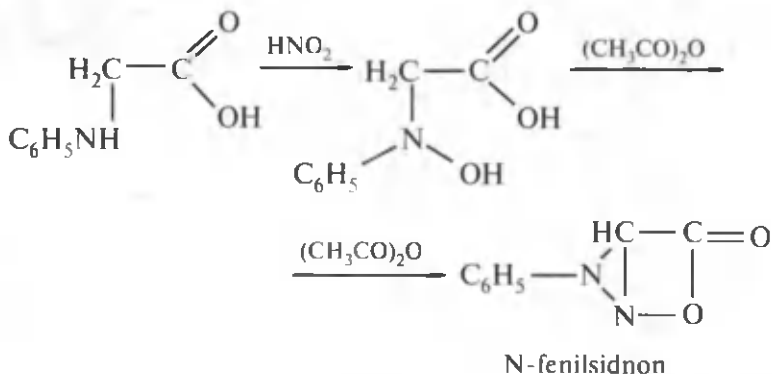
Ferrotsen pushti rang kristall modda ($t_{suyug} = 173^\circ C$). Unda aromatik xususiyat kuchli. Biriktirib olish reaksiyalari juda qiyin, elektrofil o'rin olish esa oson boradi. Ferrotsenni superaromatik birikma deyiladi. U Fridel-Krafts bo'yicha atsillash, sulfolash reaksiyalariga kirishadi. Butil hamda fenil-litii bilan ta'sirlashadi. Ferrotsen nitrolanmaydi, chunki nitrat kislota temirni oksidlaydi. Ferrotsen aldegid aromatik aldegidlarga o'xshab Kannitsaro reaksiyasini beradi. Ferrotsenning aromatiklik xususiyatini aniqlashdagi dastlabki ishlar rus olimi A.N. Nesmeyanov va uning shogirdlariga mansub. Ular ferrotsenning yuqori hosilalarini sintez qilishgan. Bu izchil va g'oyat katta ko'lamdagi tadqiqotlar ferrotsendagi siklopentadiyenil halqalari bir-biridan ajratilgan sistema ekanligini

ko'rsatdi. Ferrotsenni alkillash va atsillash reaksiyalarini o'rganish natijasida halqalarning bir-biriga ta'sir ko'rsatishi aniqlandi (A.N. Nesmeyanov, O.A. Reutov). Ularning biriga kiritilgan elektron akseptor guruh o'zi joylashgan halqaning faolligini kuchli darajada susaytirib (undan elektron tortib olib), ikkinchi halqaga kam ta'sir ko'rsatadi. Natijada ikkinchi elektrofil guruh elektron zichligi nisbatan katta bo'lgan ikkinchi halqaga yo'naladi. Elektron donor o'rinbosarlar esa, o'zi bog'langan halqani ko'proq, ikkinchisini kamroq faollaydi. Buning oqibatida hujum qilayotgan elektrofil alkil guruh joylashgan halqa bilan bog'lanadi. Atsillashda faqat bitta mahsulot — diatsetil-ferrotsenning (3.61) ning olinishi, siklopenta-diyenil — halqalari markazlari va temir atomi orqali o'tgan o'q atrofida halqalar erkin aylana olishi mumkinligidan dalolat beradi. Aks holda yana bir izomer — (3.62) hosil bo'lishi kerak edi:

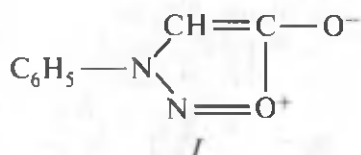


Mezo-ion birikmalar (sidnonlar)

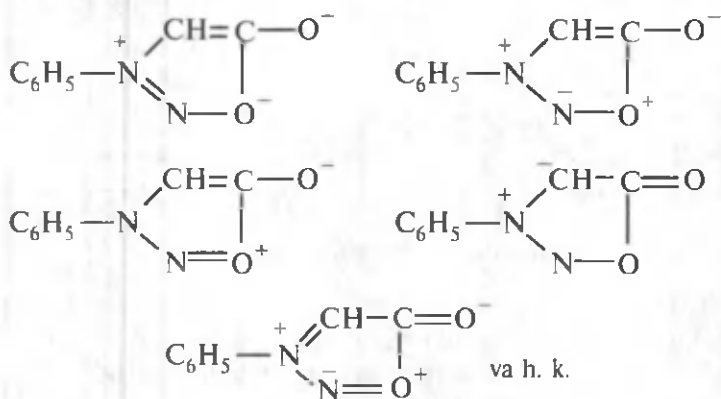
J. Erl va A. Makni N-almashingan glitsinlarga nitrit kislota ta'sir ettirib, hosil bo'lgan mahsulotni sirka angidrid bilan degidratlab o'ziga xos juda murakkab tuzilishli birikmalar sintez qilishdi (1933- y.) va ularni sidnonlar deb atashdi:



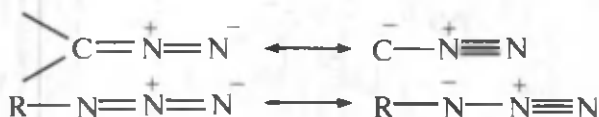
Tezda sidnonlarning aromatik xususiyatga ega ekanligi aniqlandi. Fenilsidnon galogenlash, nitrolash reaksiyalariga kirishadi. Bunda halqadagi C—H bog' vodorodi almashinadi. Fenilsidnonning ikkita halqali tuzilishiga qarshi dalillar ham mavjud. Avvalo, tavsiya etilgan tuzilishga ko'ra «ko'prik» C—H oddiy bog' uzunligi katta bo'lishi zarur. Lekin amalda unday emas. Ikkinchidan, ikkitahalqali tuzilish asosida fenilsidnonning aromatik xususiyatini tushuntirib bo'lmaydi. Shular asosidan fenilsidnon uchun bir halqali tuzilish (1) tavsiya etildi:



Bir halqali tuzilishni zaryadsiz (kovalent) ko'rinishda ifodalab bo'lmaydi. Lekin yigirmaga yaqin qutbli rezonans tuzilishlar yozish mumkin. Mana shulardan ba'zilari:



Sidnonlar ion tuzilishli hamda benzol kabi mezomer tuzilishli bo'lgani uchun ularni mezo-ionbirikmalar ham deyiladi. Sidnonlar tuzilishiga ko'ra alifatik diazo-birikmalar va azidlarga o'xshaydi:



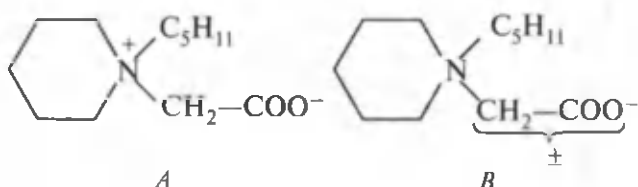
Sidnonlar aromatik xususiyatga ega bo'lganligi uchun halqada oltita π -elektron tutishi zarur. Lekin bu elektronlarni halqa a'zolariga taqsimlab bo'lmaydi. Halqa uglerodi bilan bog'langan kislorod atomining elektronlari ham delokallanishda ishtirok etadi deb

qaraladi. Shunga ko'ra halqadagi musbat va manfiy zaryadlarning delokallanishi benzol halqasidagi kabi ifodalanadi (J. Simpson):



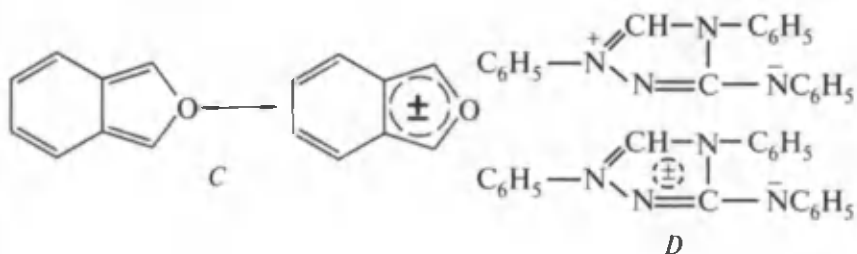
Bu tuzilishlar fenilsidnon molekulasining tajribada topilgan dipol momenti 6,5 D ning kichikligini yaxshi izohlaydi. Haqiqatan ham, agar fenilsidnon molekulasini, zaryadlar halqadagi ayrim atomlarda lokallangan ion tuzilishga ega bo'lsa, uning dipol momenti juda katta bo'lishi kerak edi. Chunki istalgan ion tuzilish yuqori dipol momentiga ega.

Betain ham mezoion birikmalarga kiradi:



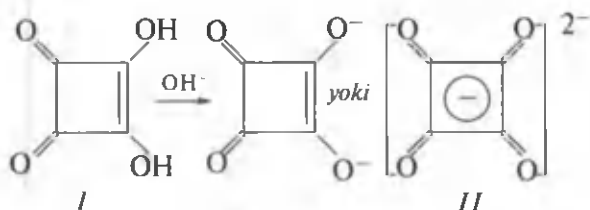
Betainning tajribada topilgan dipol momenti 6D ga teng. Hisoblashlar natijasida uning *A* tuzilishining dipol momenti 15D ekanligi aniqlangan. U holda musbat va manfiy zaryadlar delokallangan *B* tuzilish o'rinli.

Benzofuran *C* va nitron *D* lar ham mezo-ion tuzilishli. Biror mezoion birikma uchun kovalent ya'ni qutbsiz tuzilish yozib bo'lmashini yana eslatib o'tamiz:



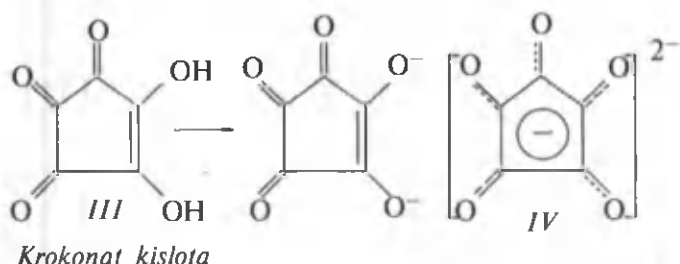
Yangi tipdagi nobenzoid aromatik birikmalar

Keyingi yillarda yangi tipdagi qator nobenzoid aromatik birikmalar sintez qilindi. 1959- yilda diketosiklobutendiol (skvarat kislota) *A* olindi (J. Lecher, J. Park). Diol ikki asosli karbon va sulfat kislotalar kabi kuchli kislota xossasini namoyon qiladi:

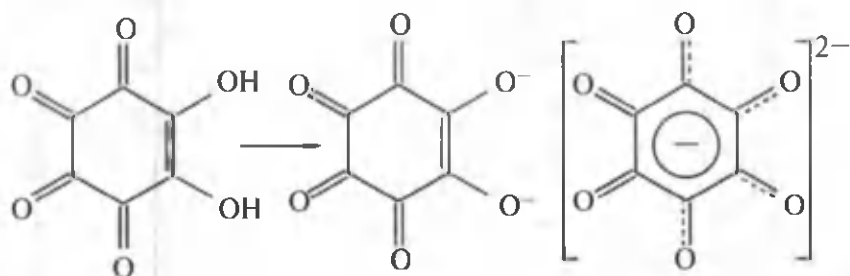


Oson dissotsiatsiyalanib diketotsiklobutandiol-anioniga II aylanadi. IQ-spektroskopiya yordamida aniondagi barcha kislorod atomlarining ekvivalentligi aniqlangan.

Besh a'zoli halqali diol krokonat kislota III ham olingan (Ya. Xirata). Krokonat-anion IV dagi barcha C—O bog'lar uzunligining bir xil ekanligi va uglerod atomlarning o'zaro ekvivalentligi rentgen-tuzilish tahlil natijasida tasdiqlangan. C—C bog'lar uzunligi 1,40 Å C—O esa 1,20 Å:



1960- yilda olti a'zoli halqasimon tuzilishli diol-rodizonat kislota V sintez qilindi:



IQ-spektrda karbonil guruh (C=O) ning yutilish maksimumining kuzatilmasligi birikma tarkibida uning mavjud ekanligidan dalolat beradi. Bu halqadagi C—O bog'lar bir xil, karbonil guruh esa individualligini yo'qotgan degan so'zdir. Diol VI kabi tuzilishga muvofiq kelgandagina shunday bo'lishi mumkin. Ko'rib chiqilgan aromatik sistemalar — skvarat kislota II, krokonat kislota IV va rodizonat kislota dianion VI larda manfiy zaryad halqalar va barcha kislorod atomlarida baravar taqsimlangan.

**ORGANIK MODDALAR REAKSIYALARINING
UMUMIY NAZARIYASI**

Reaksiyaga kirishish prinsiplari

Ta'kidlanganidek, organik reaksiya unda ishtirok etayotgan moddalar molekulasidagi elektron zichlikning qayta taqsimlanishidir. Bu qayta taqsimlanish natijasida sistemaning dastlabki va oxirgi holatlari energiyalari o'rtasida farq kelib chiqadi. Shu nuqtayi nazardan organik reaksiyalarni o'rganishda ikkita yo'ldan borish mumkin. 1. Reaksiyaga kirishayotgan moddalarning tuzilishi — elektron zichlikning taqsimlanishini va ularning ba'zi bir xossalari bilgan holda reaksiyaning qay yo'nalishda borishi, reaksiya natijasida qanday mahsulotlar hosil bo'lishi mumkinligi, bu mahsulotlar unumi va ularning tuzilishi haqida xulosalar chiqarish. 2. Shunday xulosalarga reaksiyalarning energetik tavsiflarini o'rgangan holda kelish.

Reaksiyaga kirishayotgan moddalar molekulasidagi elektron zichlikning o'rtacha taqsimlanishi haqida kimyoviy, fizik- kimyoviy va fizik usullardan foydalanib xulosalar chiqarish mumkin. Istalgan murakkab modda molekulalari ilgarilanma, tebranma va aylanma harakatda bo'ladi. O'zaro turli tomonlari bilan to'qnashadi. Natijada atomlar o'rtasidagi bog'lar cho'zilib va qisqarib turadi, ya'ni deformasiyalanadi (sistema gaz yoki suyuq holatlarida). Har lahzada sistemadagi molekulalarning turli qismlarida elektron zichlik o'zgarib turadi. Buni elektronlar fluktuatsiyasi vujudga kelib yana yo'qolib turadi ham deyiladi. Tuzilish nazariyasidan foydalanib, molekula to'g'risida ko'z oldiga keltiriladigan o'rtacha tasavvurgina kimyogarni bu muommodan xolos qiladi. Kimyoviy tuzilish nazariyasi kimyoviy jarayonlar va ularning kechishi xususida xulosalar chiqarishda ham juda katta ahamiyatga ega. Shunday qilib, elektron zichlikning o'rtacha taqsimlanishi undagi elektron fluktuatsiyalarning o'rtachasi tushuniladi.

Ba'zan moddalardagi dastlabki elektron zichlikning taqsimlanishini bilgan holda reaksiya mahsulotlarining tuzilishi to'g'risida xulosalar chiqarish mumkin. Chunki reaksiyalarda bittadan ko'p bog'ning uzilishi yoki hosil bo'lishi energetik qiyinchiliklarga ko'ra kuzatilmaydi. Almashinish reaksiyalarida o'zgarish shu o'rin olish amalga oshadigan uglerod atomida, birikish reaksiyalarida qo'sh-bog' yonidagi ikkita uglerod atomlarida, ajralish reaksiyalarida esa

ajraluvchi guruhlar tutuvchi qo'shni uglerod atomlarida sodir bo'ladi. Sanab o'tilgan ushbu holatlarni kimyoviy reaksiyalarda ishtirok etuvchi moddalar tuzilishining eng kam o'zgarish prinsipi deyiladi.

Organik reaksiyalarning nazariy asoslarini o'rganish yo'nalishlari asosan uch xil: I — dinamik, II — statik, III — empirik usullar.

Dinamik usulning mohiyati shundan iboratki, bunda jarayon o'tuvchan holat hosil bo'lishi bilan kechadi deb qaralib, uning gipotetik—ko'z oldiga keltirilgan tuzilishi aniqlanadi. Hozirgi paytda mavjud eksperimental texnika vositalari juda qisqa vaqt mobaynida mavjud bo'laoladigan ushbu o'tuvchan holatlarning haqiqiy tuzilishi xususida xulosa chiqarishga imkon bermaganligidan shunday qilinadi.

Gipotetik tuzilishni topishda kimyoviy ta'sirlashadigan moddalar tuzilishining eng kam o'zgarish prinsipidan foydalaniladi. So'ng tanlab olingan o'tuvchan holat tahlil qilinadi. Tahlil uning energetik tavsifini o'rganishdan, aniqrog'i uning hosil bo'lish energiyasini aniqlashdan boshlanadi. Ushbu usulning qiyinchiligi shundaki, o'tuvchan holat o'ta beqaror bo'lib, kamdan-kam hollarda uning tuzilishi xususida kimyoviy, fizik- kimyoviy va fizik usullar yordamida xulosalar chiqarish mumkin. Statik va empirik usul asoslariga keyinroq ko'rib chiqiladi.

Organik reaksiyalarning tavsiflanishi

Organik reaksiyalar tavsiflanishi (klassifikatsiyasi) ancha murakkab bo'lib, bunda turli kriteriyalar asos qilib olinishi mumkin:

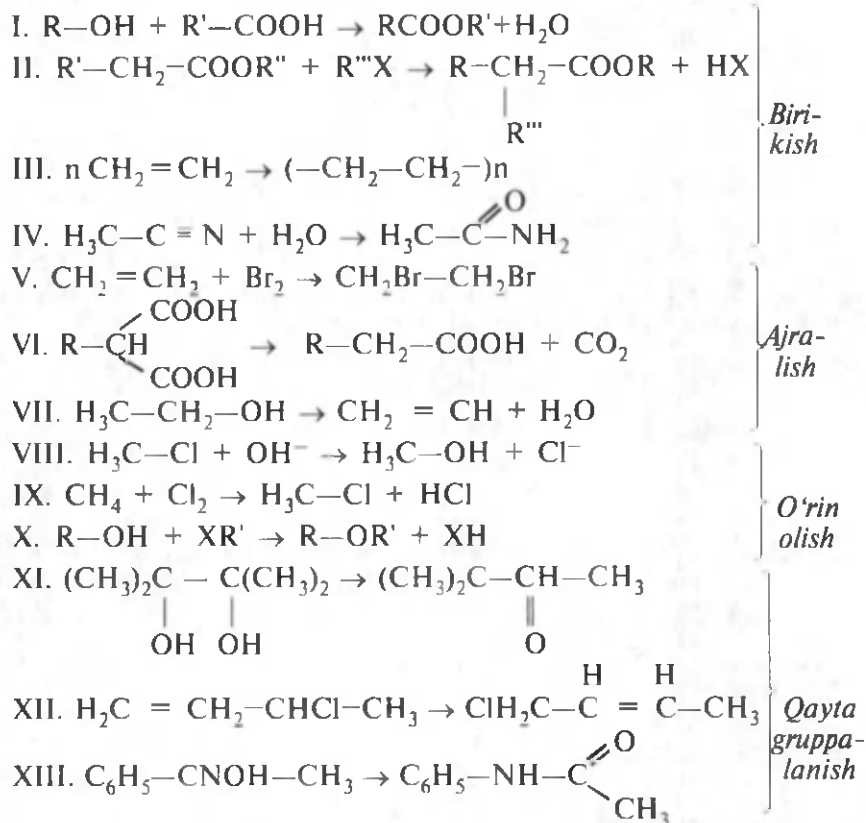
1. Reaksiya natijasi.
2. Reaksiyada ishtirok etuvchi zarrachalar tabiati (reaksiyaning mexanizmiga ko'ra tavsiflanishi).
3. Reagentlarning oksidlovchi yoki qaytaruvchi tavsifi.
4. Reaksiya tezligini belgilovchi bosqichda ishtirok etuvchi molekulyar birikmalar soni yoki reaksiyaning kinetikasiga ko'ra tavsiflanishi.

Organik kimyoda reaksiyada ishtirok etuvchi asosiy moddani substrat, unga ta'sir qiluvchi modda reagent deyiladi. Metanning xlorlanish reaksiyasida metan substrat, xlor atomi reagentdir. Substrat va reagentlarning belgilab olinishi shartlidir. Bir holda reagent bo'lgan modda, ikkinchi holda substrat bo'lishi mumkin va aksincha. Agar reaksiya organik va noorganik moddalar o'rtasida borayotgan bo'lsa, noorganik modda reagent deb qabul qilinadi. Ta'sirlashish ikkita organik modda o'rtasida sodir bo'layotgan

bo'lsa, ulardan qaysi biri reagent deb qabul qilinishi reaksiyada ishtirok etayotgan komponentlardan qaysi biriga nisbatan shu jarayon klassifikatsiyalanishiga bog'liq.

Reaksiyalar natijasiga ko'ra birikish, ajralish, o'rin olish, qayta guruhlanish kabi turlarga bo'linadi.

Misolilar:



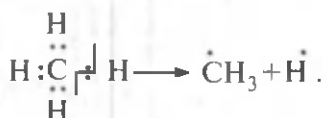
I reaksiya efirlanish, II – kondensatlanish, III – polimerlanish, IV – gidratlanish, VI – dekarboksillanish, VII – dehidratlanish, IX – galogenlanish reaksiyasidir.

Kondensatlanish reaksiyalarida yangidan C—C bog' vujudga kelgani uchun uglerod zanjiri uzayadi. Dekarboksillanish reaksiyalarida, aksincha, qisqaradi. Qayta guruhlanish reaksiyalarida C—C bog'lar soni saqlanib qoladi. Atomlarning molekuladagi nisbiy joylanishi o'zgaradi.

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

Shunga ko'ra reaksiyalar to'rtta guruhga ajratiladi. Radikal, elektrofil, nukleofil, molekulyar reaksiyalar.

Bog'ni hosil qilib turgan elektron juft simmetrik uzilsa, ya'ni har qaysi atom yoki guruhda bittadan elektron qolsa, buni kimyoviy bog'ning gomolitik parchalanishi deyiladi:

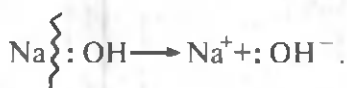


Metan

Metil radikali

Hosil bo'lgan toq sondagi elektron tutuvchi zarrachalarni erkin radikallar* deyiladi.

Bog' uzilishi, ko'pincha, geterolitik – ionli tarzda ham sodir bo'ladi. Bunda o'rtadagi elektron juft bitta atom yoki guruhdan ketib, musbat zarrachalar hosil bo'ladi:



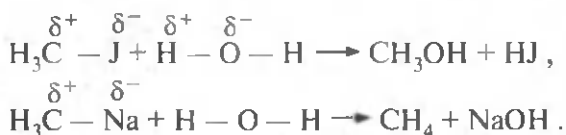
Zaryadli zarrachalar beqaror bo'lib, musbat zaryadlilari elektron qabul qilishga, manfiy zaryadlanganlari esa, ortiqcha zaryadini yo'qotishga intiladi:



Ta'kidlash lozimki, reaksiyadagi *A*, *B* yo'nalishlar maqsadga muvofiq emas. Chunki, ular dastlabki mahsulotlarga olib keladi. Aslida, organik moddalar o'rtasida reaksiya borganda molekularlar yuqoridagidek ionlanishga deyarli uchramaydi. Reaksiya davomida bog'ning qutbliligi ortadi xolos. Geterolitik uzilish qutbli molekularlar ta'sirlashganda yuzaga keladi. Qutblanish reagent va substrat

* Erkin radikallar batafsil VI bobda ko'rib chiqiladi.

bir-biriga yaqinlashganda ham sodir bo'lishi mumkin. Qutblilik molekulada azaldan mavjudmi yoki ta'sirlashish paytida hosil bo'ladimi, bundan qat'i nazar, keyingi bosqich ana shu dipollarning qarama-qarshi qutblari bilan o'zaro yaqinlashishidan iborat:



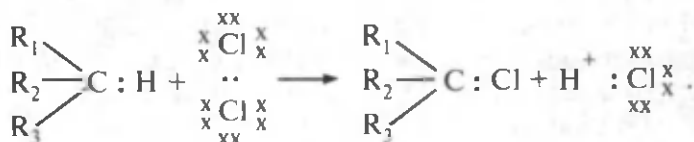
Agar organik molekulaning biror qismida qisman musbat zaryad (elektrofil markaz) mavjud bo'lsa, shu bo'lak ikkinchi molekulaning manfiy zaryadli qismi — nukleofil reagent bilan ta'sirlashadi. Aksincha, o'zida ortiqcha manfiy zaryad tutuvchi nukleofil, ikkinchi molekulaning ortiqcha musbat zaryadli qismi — elektrofil reagent bilan reaksiyaga kirishadi. Birinchi tipni nukleofil, ikkinchisini esa elektrofil reaksiyalar deyiladi.

Shunday qilib, geterolitik reaksiyalarda molekulalar qarama-qarshi zaryadli tomonlari bilan ta'sirlashadi. Buni noorganik kimyoda ionlar o'rtasida boradigan reaksiyalarga qiyos qilish mumkin. Lekin kovalent bog' ion bog'dan tubdan farq qilishini unutmaslik lozim.

Molekulyar reaksiyalarga diyen sintezi misoldir.

Reagentlarning oksidlash yoki qaytarish xossasiga ko'ra, organik reaksiyalarni oksidlanish va qaytarilish tiplarga ajratiladi.

Birikma oksidlansa, o'zidan elektron chiqarishi ma'lum. Organik modda molekulasi oksidlanishi uchun undan elektron tortib olish zarur. Degidrogenlanish ham oksidlanishning xususiy holi deb qaraladi. Ikkita elektron va ikkita proton tortib olinadi. Organik moddalar oksidlanganda, odatda, ikkita elektron chiqariladi. Elektronlar bittadan berilsa, reaksiya radikal, ikkalasi ham birdaniga chiqarilganda ionli mexanizmda kechadi:



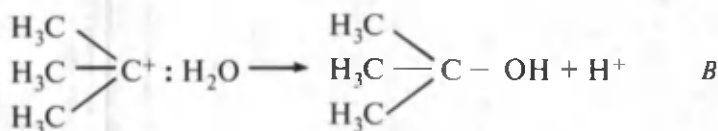
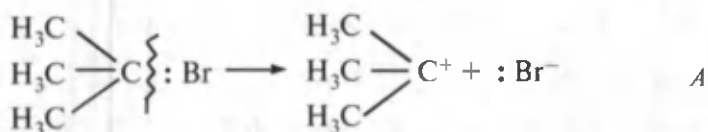
Ushbu reaksiyada har ikkala xlor atomi ham elektron qabul qiladi. Natijada bitta xlor atomi qaytariladi. Uglevodorod esa oksidlanadi.

Qaytarilish reaksiyalarida reagent organik modda molekulasiga elektron beradi:



Magniy ikkita elektron chiqarib Mg_2^+ ga aylanadi. Ko'pincha elektron beruvchi reagent — qaytaruvchi sifatida vodoroddan foydalaniladi.

Reaksiyalarni ularning kinetikasi asosida tavsiflashning mohiyati quyidagicha. Organik reaksiyalarning ko'pchiligi bir necha bosqichda boradi. Bosqichlarning eng sekin boradigani reaksiya tezligini belgilaydi. Ana shu bosqichda faqat bitta molekula qatnashsa, reaksiya tezligi shu bosqichda ishtirok etayotgan moddalardan faqat bittasining konsentratsiyasiga bog'liq bo'lsa, reaksiyalarni birinchi, ikkitasiga bog'liq bo'lganda ikkinchi, uchtagiga ham bog'liq bo'lgan hollarda uni uchinchi tartibli deyiladi:



Ushbu reaksiya birinchi tartibli hisoblanadi. Reaksiya tezligini karbokationning hosil bo'lishi, ya'ni *A* bosqich belgilaydi. Ikkinchi *B* bosqichda kation erituvchi bilan ta'sirlashadi. Erituvchi ortiqcha bo'lib, reaksiya tezligi uning konsentratsiyasiga bog'liq emas.

$OH^- + CH_3 - Br \rightarrow CH_3 - OH + Br^-$ reaksiya ikkinchi tartibli. Uchinchi tartibli reaksiyalar juda kam uchraydi.

Organik reaksiyalarning mexanizmi. Ko'pincha kimyoviy reaksiya natijasida qanday birikma olinganligini aniqlashdan tashqari, uning qanday hosil bo'lishini bilish zarurati tug'iladi. Ayrim reaksiyalar o'z-o'zidan, boshqalari nur ta'sirida yoki qizdirilganda, ko'pchiligi bir necha bosqichda, aksariyati katalizator ishtirokida boradi. Reaksiyalarning kechishidagi ana shunday turli-tumanlikni tushuntiruvchi omil mavjud bo'lib, bu ularning kechish mexanizmidir. Jarayon davomida unda ishtirok etayotgan

molekulalar o'rtasida sodir bo'ladigan barcha o'zgarishlar ketma-ketligini bilib olish reaksiya mexanizmi deyiladi.

Reaksiya mexanizmini bilish uchun butun jarayon davomida sistema holatidan xabardor bo'lish, uning energiyasining o'zgari-shini va sistemada sodir bo'layotgan o'zgarishlar tezligini, shuning-dek, reaksiyaga kirishayotgan moddalar o'rtasidagi ta'sirlashish tabiati ma'lum bo'lishi talab qilinadi.

Ta'sirlashayotgan molekulalarda elektron zichlikning taqsim-lanishini shu molekulalarning tuzilishini bilish reaksiya mexa-nizmini aniqlashda eng asosiy omillardan biri hisoblanadi. Ma'-lumki, kimyoviy reaksiyalarda ta'sirlashadigan molekulalardagi bog'lar uzilib yangi bog'lar hosil bo'ladi. Mavjud bog'larning qay usulda uzilishi reaksiya mexanizmini belgilaydi. Shunga ko'ra, organik kimyoda reaksiyalar, asosan ikki xil — radikal va ionli mexanizmda kechadi. O'rin olish, birikish, ajralish, qayta guruhlanish, oksidla-nish va qaytarilish reaksiyalarining ko'pchiligi radikal yoki ionli mexanizmda amalga oshadi.

Reaksiya mexanizmiga qo'yiladigan eng muhim talab shundan iboratki, u hosil bo'ladigan barcha mahsulotlarni oldindan aytib berishi yoki hech bo'lmaganda ularning soni va tavsifini, nima uchun jarayonning aynan shu yo'nalishda borishini izohlab bera olishi zarur. Reaksiyalar mexanizmini aniqlash sermashaqqat ish bo'lib, bu maqsadda ko'pincha "nishonli" atomlar usulidan foydalaniladi. Karbon kislotalarning spirtlar bilan bo'ladigan va mineral kislotalar ishtirokida tezlashadigan efilranish reaksiyasining mexanizmi ham ana shunday usulda aniqlangan.

Reaksiya mexanizmini bilishning ahamiyati katta. Avvalo, aniqlangan mexanizm nazariy organik kimyoning bir bo'lagiga aylanadi. Qolaversa, jarayon mexanizmini bilish turli-tuman organik ja-rayonlar uchun umumiy qonuniyatlar topishga, bitta reaksiya uchun aniqlangan mexanizmni boshqalariga tatbiq etishga imkon beradi. Eng muhimi, jarayonning qaysi yo'nalishda borishini bilgan holda reaksiyada hosil bo'ladigan asosiy mahsulotning unumini oshirib, qo'shimcha reaksiyalar tezligini pasaytirish yoki ularni butunlay to'xtatib qo'yish mumkin.

Reaksiyalar energetikasi

Reaksiyalar energetikasi kimyoning eng muhim tushuncha-laridan biridir. Barcha kimyoviy jarayonlarning kechishi sistema energiyasining o'zgarishi bilan bog'liq. Bundan tashqari, kimyoviy birikmalarning barqarorligini o'rganish ham energetika bilan bevo-

sita aloqador. U yoki bu birikmaning barqarorligini baholashning ikki xil usuli mavjud bo'lib, birinchisining mohiyati ikki elementdan hosil bo'lishi mumkin bo'lgan birikmadagi atomlar, yadrolar va elektronlar o'rtasidagi barcha ta'sirlashuvlarni miqdoriy jihatdan hisoblab topishdan va baholashdan iborat. Bu usulda juda oddiy sistemalar uchun ham murakkab matematik apparat talab qilinadi. Ikkinchi usul termodinamikaga asoslanadi. Termodinamika—fizikaviy va kimyoviy jarayonlarda turli xil energiyalarning bir-biriga o'tish qonuniyatlarini, shuningdek, ulardagi energetik ta'sirlarning jarayonning kechish sharoitlari bilan bog'liqligini o'rganadi.

Termodinamik usulda jarayonning sabablari ko'rib chiqilmasdan, kuzatilgan hodisa qayd etiladi. Masalan, termodinamika A va B birikmalar o'zaro ta'sirlashganda qancha issiqlik ajralishi yoki yutilishi sababini tushuntirmasdan, shu energiyalar miqdorini aniqlaydi, xolos. Buning natijasida, birinchidan, A va B modda o'rtasida turli yo'nalishda borishi mumkin bo'lgan reaksiyalarning energetikasi ma'lum bo'lsa, qaysi yo'nalishning ehtimolligi kattaligini va qaysi biri amalga oshmasligi oldindan aytish mumkin. Ikkinchidan, moddalarning energetik tavsifini bilgan holda ularning barqarorligi to'g'risida xulosa chiqarsa bo'ladi.

Qolaversa, termodinamik usullar yordamida reaksiyalarning muvozanat konstantasini hisoblab topishga imkon beradi. Bu esa sistemada muvozanat qaror topganda u yoki bu moddadan qancha hosil bo'lganligini aniqlash demakdir. kimyoviy reaksiyalarda ajralib chiqadigan energiya miqdorini bilish ayni reaksiyadan issiqlik energiyasi olish maqsadida foydalanish mumkinligi yoki yo'qligini aniqlashga imkon beradi. Nihoyat, reaksiyalarning energetikasi to'g'risidagi ma'lumotlardan molekulararo bog'lanishlarni o'rganishda, birikmalarining tuzilishi va reaksiyaga kirishish qobiliyati to'g'risida xulosalar chiqarish mumkin.

Termokimyo — termodinamikaning bir bo'limi bo'lib, u kimyoviy reaksiyalarning issiqlik ta'sirini hamda uning turli omillar bilan bog'liqligini o'rganadi. Erish, kristallanish, allotropik o'zgarishlarda sodir bo'ladigan issiqlik hodisalarini tadqiq qilish ham termokimyoning vazifasiga kiradi. Termokimyoviy tadqiqotlarni quyidagicha sinflash mumkin. 1) kimyoviy reaksiyalarda issiqlik va boshqa xil energiyalar o'rtasidagi munosabatlarni o'rganish. 2) Muayyan sharoitlarda reaksiyaning o'z-o'zidan kechish imkoniyatlarini hamda kimyoviy reaksiya muvozanat holatda bo'ladigan sharoitlarni o'rganish.

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

Termodinamik parametrlar. Tashqi muhitdan ajratilgan modda yoki moddalar aralashmasi termodinamik sistema deyiladi. Sistemaning holatini tavsiflaydigan kattaliklarni termodinamik parametrlar deb atash qabul qilingan. Bosim, hajm va haroratlar termodinamik parametrlardir.

Termodinamik parametrlarni ekstensiv va intensiv kattaliklarga ajratiladi. Sistemani tashkil etuvchi tarkibiy qismlar yig'indisi sistemaning umumiy qiymatiga teng deb qarash mumkin bo'lsa, ularni ekstensiv kattaliklar deyiladi. Massa, hajm va energiya ekstensiv kattaliklar hisoblanadi. Yuqorida sanab o'tilgan xossalarga ega bo'lmaganlar intensiv kattaliklarga kiradi. Konsentratsiya, harorat, zichlik va solishtirma issiqlik sig'imi intensiv kattaliklardir.

Masalan, poyezd sostavining massasi alohida vagonlar bilan teplovoz massalarining yig'indisiga teng va bu ekstensiv omildir. Harakat tezligi esa teplovoz va barcha vagonlar uchun bir xil (intensiv omil).

Ekstensiv kattaliklarni moddaning miqdoriga bog'liq bo'lgan omil ham deyiladi. Intensiv xossa esa modda miqdoriga bog'liq bo'lmaydi.

Sistema muvozanat holatida bo'lishi yoki bo'lmashligi mumkin. Istalgan sistemada vaqt o'tishi bilan o'zgarmaydigan holat qaror topadi. Bu uning muvozanat holatidir. Sistemaning muvozanat holatini belgilovchi omillar energiya va haroratdir.

Sistemaning ish bajara olish qobiliyatini uning energiyasi deyiladi. Energiyalar turlicha va ular bir turdan ikkinchisiga o'ta oladi. Energiya turlarining xilma-xilligi harakat shakllarining turli-tumanligi tufaylidir. Kinetik energiya jismning tartibli harakati tufayli, termik energiya atom va molekulalarning xaotik (betartib), elektr energiya esa elektron yoki boshqa zaryadli zarrachalarning tartibli xarakatidan kelib chiqadi.

Kimyoviy reaksiyalarning ko'pchiligi issiqlik ajralib chiqishi yoki yutilishi bilan amalga oshadi. Issiqlik ham energiyadir. Har qanday energiyani issiqlikka aylantirish mumkin. Bu jarayon o'z-o'zidan, boshqa energiya sarflanmasdan, hech qanday qurilmasiz sodir bo'ladi. Lekin teskari jarayon — issiqlik boshqa biror energiyaga o'z-o'zidan aylanmaydi. Issiqlikni foydali biror ishga sarf etish uchun murakkab qurilmalar talab qilinadi. Bunday qurilmalar, boshqa bir manbadan energiya olib ishlaydi.

«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 haroratiga muvofiq keluvchi energiyani termik yoki issiqlik harakati energiyasi deb ataladi.

Molekula bir atomdan tashkil topgan bo'lsa, uning kinetik energiyasi faqat ilgarilanma harakat bilan bog'liq. Modda gazsimon holat bo'lganda, uning molekulasini boshqa bir molekula yoki idish devori bilan to'qnashgunga qadar ilgarilanma harakatda bo'ladi. Uni elastik shar yoki rezina koptokka o'xshatish mumkin. To'qnashish sodir bo'lgach, ularning har qaysisi har tomonga «uchib» ketadi.

Molekula ikki yoki undan ortiq atomdan tashkil topgan hollarda, uning kinetik energiyasiga atomlarning tebranma va aylanma harakat energiyalari ham qo'shiladi. Chunki molekuladagi atomlar tebranma va aylanma harakatda bo'ladi.

Molekulalar to'qnashganda tebranma va aylanma harakat energiyasi ham o'zgaradi. Qattiq va suyuq moddalar molekulalarining issiqlik harakati gazlarnikiga o'xshash. Farq shundaki, suyuqlik va qattiq modda molekulalari gazlarniki singari erkin harakatlana olmaydi. Shuning uchun ham suyuq va qattiq moddalarda issiqlik harakati asosan atomlarning tebranma va aylanma harakatidan iborat.

Issiqlik harakatining eng xarakterli xususiyatlaridan biri uning butunlay betartibliigidir. Haqiqatan ham, atom va molekulalarning harakatida biron yo'nalishni tanlab bo'lmaydi. Issiqlik harakatiga xos yana bir xususiyat, uning harorat bilan bog'liqligidir. Harorat ko'tarilganda bu harakat kuchayadi va termik energiya ham ortadi. U termik energiyaning o'lchovidir. Yuqori harorat deganda sistemadagi zarrachalarining issiqlik harakati katta, ya'ni molekulalari haddan tashqari katta tezlikda ilgarilanma, 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 undagi bitta bog'ga nisbatan olib bo'lmaydi. Bitta bog' energiyasi shu darajada kichik miqdorki, uni bevosita o'lchaydigan asbob yo'q. Shu boisdan kimyoda moddaning miqdori bilan bog'liq bo'lgan xossasini $6,02 \cdot 10^{23}$ dona molekulaga nisbatan olinadi. Bu miqdor 1 mol deyiladi. Kimyoviy reaksiyalar tenglamalarida moddalar oldiga qo'yiladigan koeffitsiyentlar ham 2, 3, 4 ta emas, $2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}$, $3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}$, $4 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}$ ta molekulani bildiradi.

Moddaning ichki energiyasi. Ichki energiya (U) deganda modda molekulalarining ilgarilanma va aylanma, molekuladagi atomlarning tebranma, elektron va yadrolarning harakati, shuningdek, elektronlarning boshqa elektronlar va yadrolar bilan ta'sirlashishi tufayli vujudga keladigan energiyalar majmuasi tushuniladi. Kinetik va potensial energiyalar ichki energiyaga kirmaydi. U termik va kimyoviy energiyalarni o'z ichiga oladi. Ichki energiya moddaning agregat holati bilan bog'liq emas.

Ichki energiya ham bir mol moddaga nisbatan olinadi. Moddada ichki energiya zahirasi moddaning tabiatiga, qanday sharoitda turganligiga (T , P) va uning massasiga bog'liq. U holda, ichki energiya ekstensiv kattalikdir. Modda ichki energiyasining absolyut qiymatini aniqlab bo'lmaydi. Chunki molekula ichidagi aylanma, tebranma, ilgarilanma harakatlar energiyalarini 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 elementlardan hosil bo'lganda chiqadigan energiyani esa shu moddaning hosil bo'lish issiqligi deb atash qabul qilingan. Oddiy moddalarning hosil bo'lish issiqligi nolga teng deb qaraladi. 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. Hosil bo'lish issiqligi ham bog' energiyasiga o'xshab additiv kattalikdir. Lekin bu additivlik tutash bog'siz birikmalardagina kuzatiladi. Qo'shbog'lar navbatlashib keladigan bog'lar tutuvchi tutash qo'shbog'li birikmalarda additivlik mavjud emas. Ichki energiyaning o'zgarishi — reaksiyaning entalpiyasi (ΔH) 1 mol moddaga nisbatan olinadi. Shunga ko'ra massaga bog'liqlik barcha reaksiyalar uchun bir xil sharoitga keltirilgan bo'ladi. Demak, faqat harorat va bosimni hisobga olish zarur bo'ladi. Moddaning agregat holati uning harorati va gazlar uchun bosimiga bog'liq bo'lganidan, jarayonning entalpiyasi reaksiyaga kirishayotgan va hosil bo'lgan moddalarning agregat holatiga ham bog'liq. Shu sababdan reaksiya tenglamalarida moddalarning agregat holati qavs ichida ko'rsatiladi.

Entalpiya. Bosim o'zgarmas bo'lganda endotermik reaksiyada sistema tashqi muhitdan qabul qiladigan energiyaning bir qismi sistema ichki energiyasini oshirishga, bir qismi esa ish bajarishga sarflanadi, ya'ni:

$$Q_p = \Delta U + A = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1) \quad (4.1)$$

yoki

$$Q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1).$$

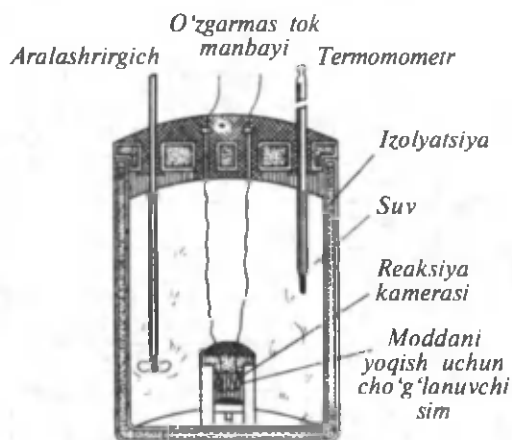
(4.1) tenglama termodinamika birinchi qonunining matematik ifodasidir. $U + PV$ kattalik entalpiya deyiladi va H harfi bilan belgilanadi. U holda $Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$; $Q_p = \Delta H$ o'zgarish bosimda reaksiyaning issiqlik ta'siri entalpiyaning o'zgarishiga teng. Entalpiyani $U + PV$ yig'indi ifodalangani uchun va PV ning U ga nisbatan kichikligini hisobga olib, $Q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$ ayirma reaksiya endotermik bo'lsa $-$ reaksiya davomida sistemaning ichki energiyasi oshsa, musbat qiymatga ega bo'ladi. Haqiqatan ham, endotermik reaksiyalarda ΔH musbat, ekzotermik jarayonlarda esa manfiy ishoraga ega.

Endotermik reaksiyalar entalpiya ortadi, ekzotermik reaksiyalarda esa kamayadi. Ekzotermik reaksiya mahsulotlarining entalpiyalari yig'indisi dastlabki moddalarnikidan kichik, endotermik reaksiyalarda esa aksincha.

Entalpiyani ba'zan issiqlik saqlash qobiliyati ham yuritiladi. Lekin bu atama keyingi yillarda juda kam qo'llaniladi. Turli reaksiyalarning entalpiyalarini taqqoslash qulay bo'lishi hamda ayni bir reaksiyaning entalpiyasi sharoit P , V , T ga qarab turli xil bo'lishini bartaraf etish maqsadida termo kimyoda standart sifatida muayyan sharoit qabul qilingan. Barcha o'lchashlar va hisoblashlar shu unga nisbatan olinadi. 25°C harorat ($273 + 25 = 298\text{ K}$) va 760 mm simob ustuni (1 atm.) bosimi ana shunday sharoitdir. Ko'p hollarda reaksiyalarda gazlar ishtirok etadi yoki reaksiya mahsulotlari gazsimon, masalan, organik moddalarning yonishida oxirgi mahsulot CO_2 bo'ladi. Bunda entalpiyaning qanday sharoit (P , V , T) da o'lchan-ganligi ko'rsatiladi. Bu standart sharoit zarurligining ikkinchi sababidir. Standart sharoitdagi reaksiya entalpiyasi kabi ifodalanadi.

Termodinamik va termokimyoviy jadvallarda keltiriladigan entalpiya qiymatlari standart sharoit uchun berilgan bo'ladi.

Moddaning yonish entalpiyasi. 1 mol organik modda yonganda chiqadigan issiqlik miqdorini yonish entalpiyasi deyiladi. Organik moddalarning deyarli hammasi yonuvchan va barcha reaksiyalarda bir xil mahsulot, CO_2 , H_2O , N_2 lar hosil bo'lganidan, ularni bit-ta asbobda o'tkazish mumkin. Bu maqsadda kalorimetrik bombadan foydalaniladi (4.1-rasm).



4.1-rasm. Kalorimetrik bombaning tuzilishi.

birdaniga portlash bilan yondiriladi. Ajraladigan issiqlik hisobiga muayyan suyuq moda, masalan, suvning boshlang'ich va oxirgi haroratlarini bilgan holda sistemani 1° isitish uchun sarflangan issiqlik miqdorini hisoblab topish mumkin. Yoqilgan modda miqdori 1 mol moddaga nisbatan qayta hisoblash qiyin emas. Reaksiya kalorimetrda o'tkazilganda sistemaning hajmi o'zgarmaydi ($V=\text{const}$). Yonish kamerasi truba orqali atmosfera havosi bilan tutashtiriladi. Truba doim ochiq turganidan, reaksiya o'zgarmas bosimda boradi ($P=\text{const}$). U holda, yonish reaksiyasining entalpiyasi ichki energiyaning o'zgarishidagina iborat bo'ladi. 4.1-jadvalda turli organik moddalarning yonish entalpiyalari keltirilgan.

4.1-jadval.

Alkan, alken va birlamchi spirtlarning standart yonish entalpiyalari

Birikma	$-\Delta H_c$, kkal/mol	CH_2 guruh
1	2	3
Normal alkanlar		
Metan CH_4	212,80	160,02
Etan C_2H_6	372,82	157,78
Propan C_3H_8	530,60	157,38
n-Butan C_4H_{10}	687,98	157,32
n-Pentan C_5H_{12}	845,3	157,3

1	2	3
Normal alkanlar		
n-Geksan C_6H_{14}	1002,6	157,4
n-Heptan C_7H_{16}	1160,2	157,4
n-Oktan C_8H_{18}	1317,4	—
Qo'shbog' tutvchi uglevodorod (alken)lar		
Etilen $H_2C = CH_2$	337,23	154,76
Propen-1 $H_2C = CHCH_3$	491,99	157,77
n-Buten-1 $H_2C = CHC_2H_5$	649,76	157,04
n-Penten-1 $H_2C = CHC_3H_7$	806,8	157,5
n-Geksen-1 $H_2C = CHC_4H_9$	964,3	157,4
n-Gepten-1 $H_2C = CHC_5H_{11}$	1121,7	157,4
n-Okten-1 $H_2C = CHC_6H_{13}$	1279,1	157,5
n-Nonen-1 $H_2C = CHC_7H_{15}$	1436,6	157,4
n-Detsen- $H_2C = CHC_8H_{17}$	1594,0	—
Normal zanjirli birlamchi spirtlar		
Metanol CH_3OH	182,58	154,20
Etanol C_2H_5OH	336,78	156,42
Propanol C_3H_7OH	493,20	156,70
Butanol C_4H_9OH	649,90	156,85
Pentanol $C_5H_{11}OH$	806,70	156,85
Geksanol $C_6H_{13}OH$	963,60	157,00
Geptanol $C_7H_{15}OH$	1120,60	157,00
Oktanol $C_8H_{17}OH$	1277,60	157,00
Nonanol $C_9H_{19}OH$	1434,60	157,00
Dekanol $C_{10}H_{21}OH$	1591,60	—

Reaksiyalarning o'z-o'zidan borishi. Entropiya

Reaksiyalarning o'z-o'zidan borishi nimalarga bog'liqligi kimyoda asosiy muammolardan biri hisoblanadi. Entalpiyani o'lchash usullari topilgandan so'ng, issiqlik chiqishi bilan boruvchi ekzotermik reaksiyalar o'z amalga oshishi ma'lum bo'ldi. Buni Bertlo-Tomsen prinsipi deyiladi. Ushbu prinsipga ko'ra, endotermik jarayonlar o'z-o'zidan bormaydi. Chunki bunda sistema energiyasi kamaymasdan, aksincha ortadi. Lekin yuqori haroratdagina boradigan ekzotermik, past haroratlarda amalga oshadigan endotermik reaksiyalar mavjud. Bundan tashqari, sistema energiyasi kamayishi bilan keluvchi ekzotermik reaksiyalarda muvozanat konstantasi qiymati katta, endotermik jarayonlarda esa kichik qiymatga ega bo'lgan holatlar kuzatiladi. Istalgan reaksiyani muvozanatdagi sistema deb qarash mumkin bo'lganidan, muvozanat konstantasi qiymati qancha yuqori bo'lsa, hosil bo'lgan mahsulotlar miqdori shuncha ko'p bo'ladi*.

Ekzotermik jarayonlar o'z-o'zidan borgan uchun bu reaksiyalarda K muvozanat konstantasi K ning qiymati nisbatan katta bo'ladi. Ammo entalpiyani K bilan bog'laydigan tenglamalar yo'q. Shu boisdan bayon qilinganlar doimo to'g'ri kelavermaydi. Hhaqiqatda ham, muvozanat konstantasi K ning qiymati kichik ekzotermik, katta qiymatga ega bo'lgan endotermik reaksiyalar mavjud. Xullas, jarayon davomida sistema energiyasining kamayishi reaksiyaning o'z-o'zidan borishi uchun etarli emas. Bunda boshqa bir omilni ham hisobga olish zarur. Bu omil entropiya (S) dir.

Biror kristall moddaning suyuqlanish jarayonini ko'raylik. Modda suyuqlana boshlagandan keyin uning hammasi suyuqlanib bo'lgunga qadar sistemaning harorati o'zgarmaydi. Qizdirishni to'xtatmaganimiz uchun tashqaridan berilayotgan energiya hisobiga suyuqlanmaning ichki energiyasi ortishi harorat asta-sekin ko'tarilib borishi zarur. Qaynash jarayonida ham xuddi shunday hodisa kuzatiladi. Suyuqlikning hammasi haydalib bo'lguncha harorat o'zgarmaydi. Haydalib bo'lgach, harorat birdaniga ko'tariladi. Suyuqlanish yoki qaynash davomida sistemada qandaydir jarayonlar sodir bo'ladi va yutilgan issiqlik shunga sarflanganidan, sistemaning harorati o'zgarmaydi. Boshqacha aytganda, suyuqlanish va qaynash jarayonida qandaydir omil amal qiladiki, u

* Faqat bir tomonga boruvchi qaytmas reaksiyalarni ham muvozanatdagi sistema deyish mumkin. Bunda muvozanat butunlay bir tomonga siljigan.

haroratni doimiy saqlaydi. Ma'lumki, suyuqlanish va qaynash jarayonida sistemaning batartibligi kamayadi. Qattiq moddaning kristall panjarasida atom yoki ionlar qat'iy izchillikda joylashgan. Modda suyuqlanganda kristall panjara va batartiblik buzilib, atom yoki ionlar avvalgiga nisbatan betartib joylashadi. Suyuqlik bug'langanda esa bu betartiblik yanada ortadi.

Suyuqlanish va bug'lanish paytida harorat o'zgarmay qolishiga sabab shuki, suyuqlanish boshlangandan keyin ham qizdirish davom ettirilgani uchun yangi-yangi molekulalar yoki ionlar kristalldan suyuqlikka o'tadi. Batartib>betartib o'tish sodir bo'ladi. Bu o'tish uchun issiqlik energiyasi sarflanadi. Uning $Q=T\Delta S$ ga tengligi aniqlangan. Q ni entropiya deyiladi. Berilgan issiqlik energiyasi entropiyani o'zgartirishga sarflanishi formuladan ko'rinib turibdi. Moddadagi barcha zarrachalar betartib holatga o'tib, modda suyuqlanib bo'lgandan keyin ham qizdirishni davom ettirilsa, energiya molekulalarning betartib harakat-termik energiyasini oshirishga sarflana boshlaydi va harorat ko'tariladi. Sistemadagi betartiblikni oshirishga sarflanadigan energiya $Q=T\Delta S$ dan foydali ish olib bo'lmaydi va uni ba'zan mahsulsiz sarflangan energiya ham deyiladi.

$Q=T\Delta S$ dan ko'rinadiki, entropiya harorat ga to'g'ri proporsional. Harorat ning ko'tarilishi molekulalarning betartib harakatini, muvofiq ravishda entropiyani oshiradi. Demak, yuqori harorat larda jarayonning borishiga entropiyaning ta'siri kuchli. Umumiy holda $\Delta S < 0$ bo'lsa, reaksiya o'z-o'zidan bormaydi. $\Delta S > 0$ da esa, u amalga oshadi. Reaksiyada gazsimon moddalar hosil bo'lsa, entropiya ortgani uchun jarayon amalga oshadi. Bunday reaksiyalar uchun $\Delta V > 0$, $\Delta S > 0$. Harorat ortganda reaksiya oson kechadi. Agar $\Delta V < 0$ bo'lsa, $\Delta S < 0$ reaksiya qiyin boradi yoki umuman bormaydi. Bunda harorat ning ko'tarilishi teskari reaksiyaning tezligini oshiradi. Reaksiya davomida reaksiyaga kirishayotgan va hosil bo'lgan moddalarning hajmlari deyarli o'zgarmagan hollarda ($\Delta V \approx 0$) esa, entropiyaning o'zgarishi juda kichik va haroratning o'zgartirilishi reaksiya yo'nalishiga juda kam ta'sir ko'rsatadi. Jarayonning kechishi reaksiyaning entalpiyasigagina bog'liq. Modda qancha qattiq bo'lsa entropiya qiymati shuncha kichik. Masalan, olmos bilan grafitni taqqoslansa, olmosning kristall panjarasidagi atomlar o'zaro grafitdagiga nisbatan yuqori tartibda bog'langan, va atomlarning betartib joylashishi grafitdagiga nisbatan cheklangan. Boshqa allotrop moddalar xususida ham shunday deyish mumkin. Barqaror shaklning entropiyasi ham kichik. Molekuladagi atomlar soni ko'p bo'lsa, uning entropiyasi ham shuncha katta bo'ladi. Chunki molekulalardagi atomlarning joy-

lashishlar soni ortadi. Haqiqatdan ham, bir atomdan tashkil topgan molekula uchun faqat ilgarilanma harakat xos bo'lsa, ko'p atomli molekularlar aylanma, ulardagi atomlar esa tebranma harakat ham qiladi.

Entropiya entalpiyaga o'xshab additiv va ekstensiv kattalikdir. Entropiya ham energiya birliklarida ifodalanadi:

$$Q = T \cdot \Delta S \quad \Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{\text{kal}}{\text{mol} \cdot \text{grad}}$$

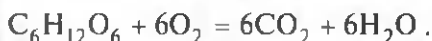
Jarayonlarning o'z-o'zidan borish-bormasligini aniqlashda har ikkala entalpiya ΔH va entropiya ΔS omilini birgalikda hisobga olish zarur. Ana shu mutanosiblikni erkin energiya G ifodalaydi. Reaksiya davomida sistema entalpiyasining o'zgarishi ΔH bilan, mahsulsiz sarflangan energiya ($Q = T/\Delta S$) ning farqiga erkin energiya deyiladi. U sistema ish bajara olish qobiliyatining pasayishini ko'rsatadi. Entalpiya va entropiya kabi erkin energiya ekstensiv kattalikdir. Erkin energiya standart sharoitda o'lchansa, uni standart erkin energiya G° deyiladi. Quyidagi 4.2-jadvalda ba'zi organik moddalarning standart entalpiya va erkin energiyalari qiymatlari keltirilgan.

4.2-jadval

Modda	Holati	$-\Delta H^\circ$, kkal/mol	$-\Delta S^\circ$, kkal/mol	$-\Delta G^\circ$, kkal/mol
O ₂	Gazsimon	0	205,01	0
H ₂ O	Gazsimon	-241,83	188,69	-228,44
H ₂ O	Suyuq	-285,76	69,87	-237,23
CH ₄	Gazsimon	-74,89	186,18	-50,62
C ₂ H ₂	Gazsimon	226,77	200,83	209,2
C ₂ H ₄	Gazsimon	52,3	219,24	68,19
C ₂ H ₆	Gazsimon	-84,51	229,28	-33,05
C ₆ H ₆	Suyuq	4895	172,79	124,68
CO	Gazsimon	-110,45	197,90	-137,23
CO ₂	Gazsimon	-393,71	213,80	-394,55

Entalpiya va entropiyaga o'xshash oddiy moddalarning erkin energiyalari shartli nolga teng deb qabul qilinadi. Reaksiyat davomida erkin energiyaning o'zgarishi, reaksiya mahsulotlari hamda dastlabki moddalar erkin energiyalarining ayirmasiga teng.

Misol. Glyukozaning to'la oksidlanish reaksiyasining erkin energiyasini hisoblaymiz.



4.2-jadval ma'lumotlaridan foydalanamiz:

$$\Delta G_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = 1(-219,2) = -219,2$$

$$\Delta G_{\text{O}_2} = 6(0,0) = 0,0$$

$$\Delta G_{\text{CO}_2} = 6(-92,3) = -553,8$$

$$\Delta G_{\text{H}_2\text{O}} = 6(-56,7) = -340,2$$

$$\Delta G_{\text{reaksiya}} = \Sigma \Delta G_{(\text{oxirgi mahsulot})} - \Sigma \Delta G_{(\text{dast. modda})} =$$

$$= (-553,8 - 340,2) - (-219,2 + 0) = -894,0 + 219,2 = -674,8 \text{ kkal/mol}$$

$$\Delta G_{\text{reaksiya}} = -674,8 \text{ kkal/mol.}$$

Erkin energiya bilan reaksiyaning muvozanat konstantasi K o'zaro bog'liq va u quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$\Delta G^0 = 2,303T \lg K_{\text{muv}} \quad (4.2)$$

Tenglamadan ko'rinadiki, reaksiyada erkin energiya kamaysa (ΔG ning absolyut qiymati kichik), K_{muv} katta qiymatga ega. Bu reaksiyaga kirishayotgan moddalarning oxirgi mahsulotlarga o'tishi miqdor jihatdan yuqori ekanligini bildiradi.

$\Delta G=0$ da K_{muv} 1 ga teng. Chunki birning logarifmi noldir. Reaksiyaga kirishayotgan va hosil bo'lgan moddalarning miqdorlari baravar. Muvozanat holatidagina shunday bo'lishi tushunarli. Erkin energiya sistema ish bajara olish kobiliyatining pasayishini ifodalagani uchun $\Delta G=0$ bo'lganda ushbu qobiliyat nolga teng. Haqiqatan ham, muvozanat holatidagi sistema ish bajara olmaydi. Erkin energiyaning o'zgarishi yuqori, uning absolyut qiymati katta son bo'lganda modda erkin energiyasi reaksiya paytida ortsa, K_{muv} kamayadi. Dastlabki moddalar reaksiya mahsulotlariga to'la o'ta olmaydi. Reaksiyaning muvozanat konstantasini biron-bir usulda o'lchab, (4.2) formulaga ko'ra, jarayonda erkin energiyaning o'zgarishi (ΔG) ni hisoblab topish mumkin.

ΔG ni bilgan holda, K_{muv} ning reaksiya davomida ortishi yoki kamayishi to'g'risida xulosa chiqarsa bo'ladi. ΔG ortsa K_{muv} kamayadi va aksincha. ΔG ning jarayon davomida kamayishi muvozanatni mahsulot hosil bo'lish tomoniga siljitadi. Demak, ΔG

ni bilish kimyoviy jarayonning o'z-o'zidan borish-bormasligi ehtimolligini oldindan aytishga imkon beradi. Erkin energiyaning kamayishi bilan kechadigan jarayonlar o'z-o'zidan amalga oshadi. Erkin energiyaning o'zgarishi entalpiya va entropiya bilan bog'liq ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) bo'lganidan, aniqlashlarda ΔH va $T\Delta S$ ning o'zgarishini hisobga olish kerak bo'ladi. Bunda quyidagi holatlar bo'lishi mumkin.

A) $\Delta H < 0$ (ekzotermik reaksiya). $T\Delta S > 0$. Reaksiyada entropiya ortadi $|\Delta H| < T\Delta S$. U holda $\Delta G = -\Delta H - T\Delta S < 0$, ya'ni erkin energiya kamayadi. Reaksiyaning o'z-o'zidan borish ehtimolligi yuqori hamda ΔH va $T\Delta S$ ning absolyut qiymatlariga bog'liq ravishda entropiya ortadi.

B) $\Delta H > 0$ (endotermik reaksiya). $T\Delta S > 0$ yoki $T\Delta S < 0$ bo'lishi mumkin. Agar $T\Delta S > 0$ va $|\Delta H| < T\Delta S$ bo'lsa, $\Delta G = -\Delta H - T\Delta S < 0$ bo'lgani uchun jarayon o'z-o'zidan boradi. Reaksiya endotermik bo'lib, unda entropiya ortsa-gazlar hosil bo'lsa, jarayon energetik jihatdan qulay bo'lmasa ham boradi. Harorat ortsa $T\Delta S$ ko'paytmada $T > 0$ bo'lganidan, reaksiyaning borishi yana osonlashadi. Endotermik reaksiyalarning ko'pchiligi yuqori haroratda oson borishi buni tasdiqlaydi.

Agar $T\Delta S < 0$ bo'lsa jarayon past haroratlarda borganda va reaksiya suyuq yoki qattiq moddalar o'rtasida kechganda, ya'ni entropiyaning o'zgarishi juda kichik bo'lganda reaksiyaning o'z-o'zidan borishi yoki bormasligi faqat ΔH ga bog'liq bo'lib qoladi. Bunda $\Delta H \gg T\Delta S$ o'rinlidir. U holda faqat kuchsiz endotermik ($\Delta H > 0$) yoki ekzotermik ($\Delta H < 0$) reaksiyalargina amalga oshadi.

D) $\Delta H > 0$ va $|\Delta H| > T\Delta S$ bo'lsa, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0$. Jarayon o'z-o'zidan bora olmaydi. Erkin energiyaning o'zgarishini o'rganish, past harorat larda entalpiya (ΔH) (Bertlo-Tomsen prinsipi), harorat oshirilganda esa entropiya omillari ($T\Delta S$) amal qilishini ko'rsatadi. Suyuq va qattiq moddalar o'rtasida boradigan ko'pchilik reaksiyalarda standart sharoit (25°C va 760 mm sim. ust.) da entropiya o'zgarishi juda kichik ($9,368\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Shuning uchun ham $\Delta H = -41,84 - 209,20\text{ kJ/mol}$ gacha bo'lgan ekzotermik reaksiyalarda entropiya o'zgarishini hisobga olmaslik ham mumkin. Ushbu holda jarayonning o'z-o'zidan borish-bormasligi entalpiyaga bog'liq bo'lib qoladi va Bertlo-Tomsen prinsipi amal qiladi. $|\Delta H| > 209,20\text{ kJ/mol}$ hollarda entropiyaning o'zgarishini hisobga olish shart. Umumiy holda $\Delta G > 0$, lekin $\Delta G < 41,184\text{ kJ/mol}$ bo'lganda reaksiyaning o'z-o'zidan bora olishini belgilash noaniq ekanligi, $\Delta G > 41,184\text{ kJ/mol}$ holda esa kimyoviy jarayonning o'z-o'zidan borishini aniqlab bo'lmasligi isbotlangan. Shunday qilib,

erkin energiyani aniqlash biror jarayonning borish-bormasligini bilib olishda juda muhim. Lekin erkin energiyadan foydalanib reaksiyaning tezligi haqida xulosa chiqarib bo'lmaydi. Buning uchun reaksiya kinetikasini o'rganish kerak bo'ladi.

Reaksiyalar kinetikasi. Reaksiyalar tezligini o'rganuvchi sohani kimyoviy kinetika deyiladi. Jarayon tezligi ta'sirlashayotgan moddalar konsentratsiyasi bilan haroratga bog'liqligi ma'lum.

Reaksiya tezligini ta'sirlashayotgan moddalar konsentratsiyasining vaqt bo'yicha olingan hosilasi ko'rinishida ifodalanadi:

$$v = -\frac{dc}{dt}, (A)$$

bunda: v — reaksiya tezligi ($\text{mol} \cdot \text{litr/min}$), c — ta'sirlashayotgan moddalar konsentratsiyasi, t — vaqt.

Formuladagi minus ishora konsentratsiya vaqt o'tishi bilan kamayganida reaksiya tezligining musbat bo'lishini ko'rsatish uchun qo'yiladi. Chunki tezlik manfiy qiymatga ega bo'lmaydi. Reaksiya tezligi ta'sirlashayotgan moddalar konsentratsiyasi ko'paytmasiga proporsional ekanligi ayon. Masalan, $A \rightarrow D$ reaksiya uchun

$v = -\frac{dc_A}{dt}$. Agar A modda konsentratsiyasi birga teng bo'lsa $v = Kc_A$ deb yozish mumkin. c_A — A moddaning t vaqt ichidagi konsentratsiyasi. K — reaksiyaning tezlik konstantasi, ya'ni A moddaning konsentratsiyasi birga teng bo'lgandagi reaksiyaning tezligi.

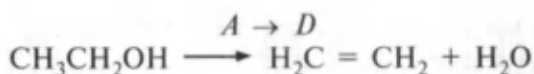
Reaksiyada ikkita — A va B moddalar ishtirok etganda reaksiya tezligini A va B bo'yicha ikki xil ifodalash mumkin:

$$\begin{aligned} A + B &\rightarrow D \\ v_A &= -\frac{dc_A}{dt} \quad \text{va} \quad v_B = -\frac{dc_B}{dt} \\ v_A &= K_1 c_A \quad v_B = K_2 c_B \end{aligned}$$

Reaksiya tenglamasida stexiometrik koeffitsiyentlar bo'lsa, tezlik ifodasini yozganda hisobga olinadi:

$$\begin{aligned} 2A + B &\rightarrow D \\ -\frac{dc_A}{dt} &= -2\frac{dc_B}{dt} \quad K_A = 2K_B. \end{aligned}$$

Reaksiya tezligi unda ishtirok etayotgan moddalardan faqat bittasining konsentratsiyasigagina bog'liq bo'lsa, bunday reaksiyalarni monomolekulyar deyiladi:



Jarayon tezligini har ikkala modda konsentrasiyasi belgilansa, reaksiya bimolekulyar bo'ladi:



Reaksiyaning molekulyarligini aniqlashda hosil bo'lgan mahsulotlar hisobga olinmaydi. Organik kimyoda ko'proq mono- va bimolekulyar reaksiyalar uchraydi.

Oraliq mahsulotlar hosil bo'lmasdan bir bosqichda boradigan reaksiyalarning tenglamalari ularning molekulyarligiga muvofiq keladi. Monomolekulyar reaksiyaning tezligi quyidagicha ifodalanadi:

$$A \rightarrow D \quad v = -\frac{dc}{dt} = K \cdot C_A. \quad (4.3)$$

Bimolekulyar reaksiya uchun:

$$A + B \rightarrow D \quad v = -\frac{dc}{dt} = K \cdot c_A \cdot c_B. \quad (4.4)$$

yoki chap tomondagi ikkala molekula bir xil bo'lsa,

$$v = -\frac{dc}{dt} = -Kc^2. \quad (4.5)$$

(4.3) va (4.5) lardan ko'rinadiki, birinchi holda konsentratsiya ifodasining daraja ko'rsatkichi birga, ikkinchisida esa ikkiga teng.

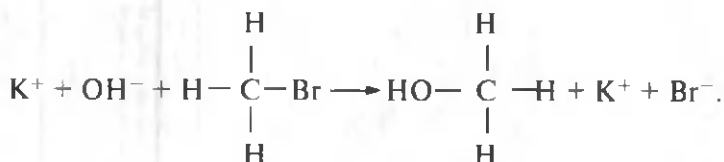
Reaksiya tezligi ifodasiga kiruvchi moddalar konsentratsiyalarining daraja ko'rsatkichlari yig'indisiga reaksiya tartibi deyiladi. (4.3) birinchi tartibli, (4.4) va (4.5) lar ikkinchi tartibli reaksiyani bildiradi. Ushbu hollarda reaksiyaning tartibi uning molekulyarligi bilan mos keladi. Bunday mutanosiblik oddiy reaksiyalar uchun xos. Bir bosqichda boradigan jarayonlarni oddiy reaksiyalar deyiladi. Reaksiya tartibi tajribada aniqlanadi. Uni aniqlash reaksiya tezligini reagentlar konsentrasiyalarining o'zgarishiga bog'liq ravishda o'lchashga asoslanadi. Oddiy reaksiyalar uchun tajribada topilgan reaksiya tartibi uning molekulyarligi—tezlik ifodasiga binoan aniqlangan konsentrasiyalar darajalarining yig'indisi bilan bir xil.

Tajribada topilgan reaksiya tartibi unda ishtirok etuvchi molekulalar soni — molekulyarligiga mos kelmasa, bunday jarayon bir necha bosqichda boruvchi murakkab reaksiya hisoblanadi.

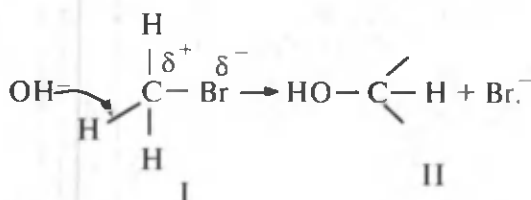
Eng sekin boradigan bosqichning molekulyarligi tajribada topilgan reaksiya tartibiga muvofiq keladi. Aksincha, tajribada aniqlangan reaksiya tartibi reaksiyada qatnashayotgan molekulalar soniga muvofiq kelsa, bu oddiy reaksiya hisoblanadi. Shunday qilib, biror oddiy bimolekulyar reaksiya doim ikkinchi tartibli bo'ladi, lekin ikkita molekula o'rtasida sodir bo'layotgan ikkinchi tartibli reaksiya bimolekulyar bo'lmashligi mumkin. U murakkab jarayon hisoblanib, tezlikni belgilovchi bosqichi bimolekulyardir. Murakkab reaksiyalarning har bir bosqichining molekulyarligi uning tartibi bilan bir xil. Reaksiya tartibini bilish, uning necha bosqichda borishi — mexanizmini aniqlashga imkon berishini ko'rsatuvchi misollar keltiramiz:



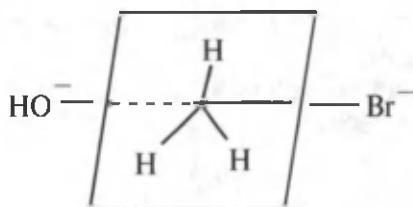
Tajribada reaksiyaning ikkinchi tartibli ekanligi aniqlangan. Bu reaksiya tenglamasidagi koeffitsiyentlarga qarab topiladigan $\nu + \text{K}[\text{KOH}] \cdot [\text{CH}_3\text{Br}]$ tartibga muvofiq keladi. Reaksiya tartibi uning molekulyarligi bilan bir xil. Shunga ko'ra ushbu reaksiya bir bosqichda boruvchi oddiy reaksiya hisoblanadi. Suvli eritmalarda KOH dissotsiasiyalangani uchun:



CH_3Br molekulasining fazoviy ko'rinishini yozamiz:



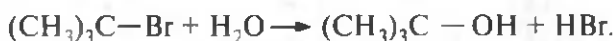
Reaksiya bitta bosqichda borasa, gidroksil guruh molekulaga chap tomondan hujum qiladi. Qarama-qarshi tomondan yaqinlashishga galogendagi manfiy zaryad to'sqinlik qiladi. Shunday bir lahza bo'ladiki, Br^- butunlay ketib ulgurmagan, OH^- esa to'la birikmagan. O'sha paytda uglerod atomidagi uchta o'rinbosar bir tekislikda yotadi. Br^- va OH^- guruhlar esa ushbu tekislikka perpendikulyar holatida joylashadi. Gidroksil guruh uglerod atomiga kelib birikandan va galogen uzoqlashgandan



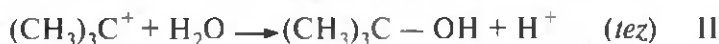
keyin O—C bog‘ning elektron jufti uchta C—H bog‘ juftidan qochishi natijasida molekula II shaklni oladi. Uglerod atomi asimmetrik bo‘lsa, hosil bo‘ladigan birikma II dastlabki mahsulot I ning optik antipodi bo‘ladi. Molekula fazoviy shaklining bunday teskarisiga o‘zgarishini *Valden almashinuvi* deyiladi.

Ushbu o‘rin olish reaksiyasining bitta bosqichda shunday mexanizmida kechishi asimmetrik uglerod tutuvchi birikmalarda ularning optik antipodining hosil bo‘lishini kuzatish bilan isbotlangan. Demak, reaksiya bimolekulyar va oddiydir.

Ikkinchi misol.



Tajribada reaksiyaning birinchi tartibli ekanligi aniqlangan. Reaksiya ikki molekula o‘rtasida borishiga qaramasdan, tartibining birga tengligi reaksiyaning bosqichli, murakkab ekanini, bosqichlardan bittasi sekin borishini va monomolekulyarligini ko‘rsatadi. U holda:



Birinchi bosqichda kuchli qutblangan molekula $(\text{CH}_3)_3\text{C}^{\delta+}-\text{Br}^{\delta-}$ dan galogen o‘z elektron jufti bilan chiqib ketadi: $(\text{CH}_3)_3\text{C} : \text{Br}$. Musbat zaryadlangan zarracha hosil bo‘ladi. Bu bosqich sekin borgan uchun reaksiya tezligini belgilaydi. Shu boisdan reaksiya bu bosqichda alkil galogenidga nisbatan monomolekulyar va birinchi tartibli. Ikkinchi bosqich tezligini tajribada o‘lchab bo‘lmaydi. Ushbu bosqichda reaksiya suvga nisbatan nolinchi tartibli hisoblanadi. Reaksiyaning umumiy tartibi eng sekin kechadigan bosqich bilan belgilangani hamda reaksiya tezligi erituvchi konsentrasiyasiga bog‘liq bo‘lmagani uchun jarayon monomolekulyar

va birinchi tartiblidir. Reaksiyaning fazoviy kechishini o'rganish bu xulosani tasdiqlaydi.

Reaksiya tartibini aniqlash. Bizga birinchi tartibli reaksiya $A \rightarrow B + C$ berilgan bo'lsin:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = K[A].$$

A modda konsentrasiyasi $t=0$ da a ga, t ga teng bo'lganda esa X ga teng deylik. U holda A moddaning reaksiyaga kirishmagan qismi $(a-x)$ mol/litrga teng bo'ladi. (4.6) tenglamaga asosan

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = K[A],$$

$$v = -\frac{d(a-x)}{dt} = K(a-x). \quad (4.7)$$

Bundan

$$\frac{dx}{dt} = K(a-x) \text{ yoki } \frac{dx}{a-x} = Kdt. \quad (4.8)$$

(4.8) integrallangandan keyin

$$\ln \frac{a}{a-x} = Kt \quad (4.9)$$

ko'rinishga keladi.

O'nli logarifmga o'tilsa:

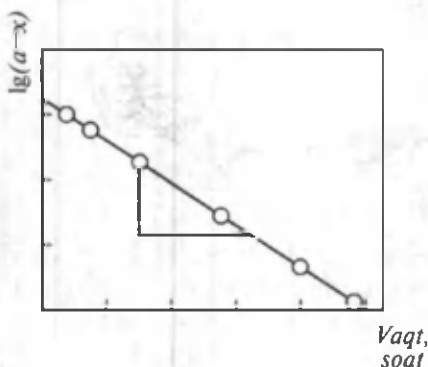
$$\log a - \log(a-x) = 0.4343 Kt \quad (4.10)$$

(4.10) tenglamadan tezlik konstantasi K ni hisoblab topish mumkin.

K ni chizma usulda ham aniqlasa bo'ladi. Buning uchun muayyan vaqt oraliqlari 0,5; 1; 1,5; 3 soatlardagi $\log(a-x)$ topilib, uning vaqtga bog'liqlik grafigi chiziladi (4.2-rasm).

Agar reaksiya birinchi tartibli bo'lsa rasmdagidek to'g'ri chiziqli hosil bo'ladi.

To'g'ri chiziqliqning ordinata o'qi bilan kesishgan joyi $\log a$ ga muvofiq keladi. Ushbu



4.2-rasm. Birinchi tartibli reaksiya uchun $\log(a-x)$ ning vaqtga bog'liqligi

chiziq hosil qiladigan burchakning tangensi — A/B nisbat — $0.4343K$ ga teng.

Burchak tangensi qiymati — $0.4343K$ tenglikdan K ni aniqlash mumkin.

$A+B \rightarrow C+D$ ikkinchi tartibli reaksiya uchun, A va B ning dastlabki konsentrasiyalari a va b ga teng deb qabul qilinsa ($t=0$), biror vaqtdan keyingi konsentrasiyaning o'zgarishi X ga teng bo'ladi. U holda

$$v = -\frac{dx}{dt} = K[A][B]$$

yoki

$$\frac{dx}{dt} = K(a-x)(b-x). \quad (4.11)$$

(4.11) integrallangandan keyin

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

hosil bo'ladi.

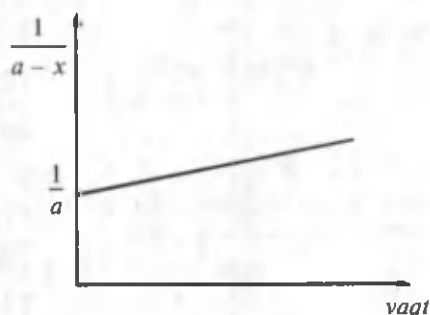
O'nli logarifmga o'tilib, $\log(b-x)(a-x)$ ning t ga bog'liqlik grafigi chizilsa, to'g'ri chiziq olinadi. Bu to'g'ri chiziq tangensi qiymati $2,303(b-a)$ ga ko'paytirilsa, tezlik konstantasi K kelib chiqadi.

$2A \rightarrow C+D$ tipdagi bimolekulyar reaksiya uchun $v=K[A]^2$. Yuqoridagi $[A]^2$ amallar bajarilgandan keyin

$$\frac{x}{a(a-x)} = Kt \quad \text{yoki} \quad \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = Kt$$

ni hosil qilamiz.

$\frac{1}{a-x}$ ning t ga bog'liqlik grafigi chizilsa, to'g'ri chiziq hosil bo'ladi (4.3-rasm). Huddi shunday chizma yuqorida ko'rganimiz ikkinchi tartibli reaksiya uchun ham o'rinli (4.2 va 4.3-rasmlarni taqqoslab, ularning shaklidagi farqqa e'tibor bering).

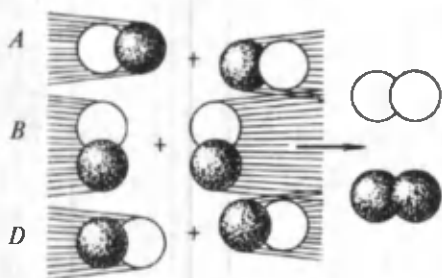


4.3-rasm. $\frac{1}{a-x}$ ning vaqtga bog'liqlik grafigi.

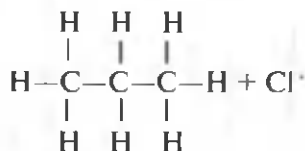
Reaksiya tezligiga ta'sir etuvchi omillar

Kimyoviy reaksiya tezligi ta'sirlashayotgan zarrachalarning to'qnashishlar soni, ehtimollik va energetik omillarga bog'liq.

To'qnashishlar soni konsentrasiyaga to'g'ri proporsional. Konsentrasiya 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 oriyentatsiyalanib ta'sirlashgandagina kimyoviy reaksiya amalga oshadi. Buni ehtimollik omili deyiladi 4.4-rasm. Propan xlorlanganda xlor radikali undagi birlamchi



4.4-rasm. Reaksiya tezligining ehtimollik omiliga bog'liqligi. Uch xil holatdan faqat B gina reaksiyaga olib keladi.



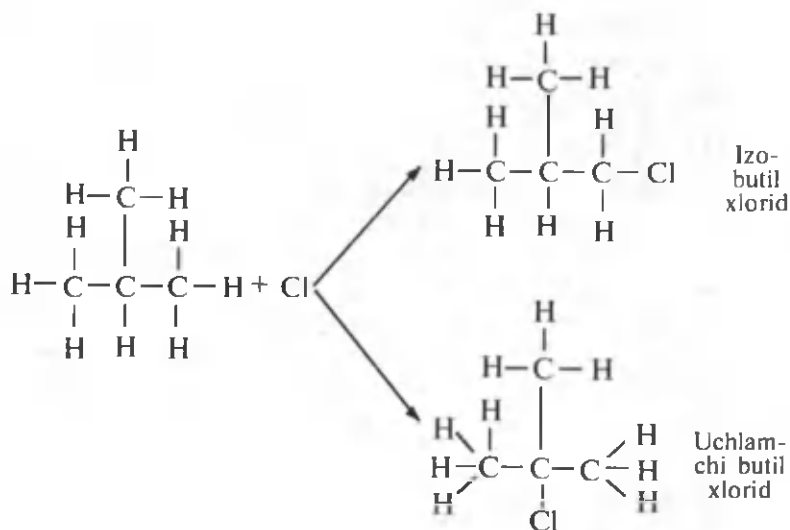
vodorod atomiga hujum qilishi uchun uglevodorod molekulasida xlor atomiga birlamchi vodorod atomlari joylashgan tomoni bilan, ikkilamchi vodorod atomlariga hujum qilganda esa, ikkilamchi vodorodlar joylashgan

markazlari bilan yaqinlashishi zarur.

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

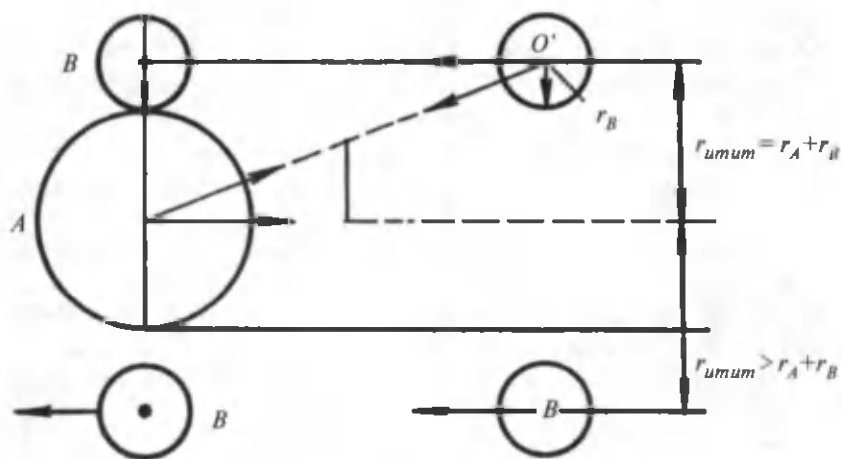
Izobutan xlorlanganda quyidagi birikmalar olingan:

Ehtimollik omiliga asoslanilsa, izobutilxlorid: 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 barqaror birikmalar esa beqaror, endotermik jarayonlarda yuzaga keladiganlar esa beqaror. Birinchi holda reaksiya mahsulotlari dastlabki moddalarga nisbatan energiyani kam, ikkinchisida esa ko'p tutadi. Lekin qator barqaror endotermik va beqaror egzotermik 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 (4.5-rasm).



4.5-rasm. Molekular o'lchamlarining to'qnashishlar ehtimolligi bilan bog'liqligi.

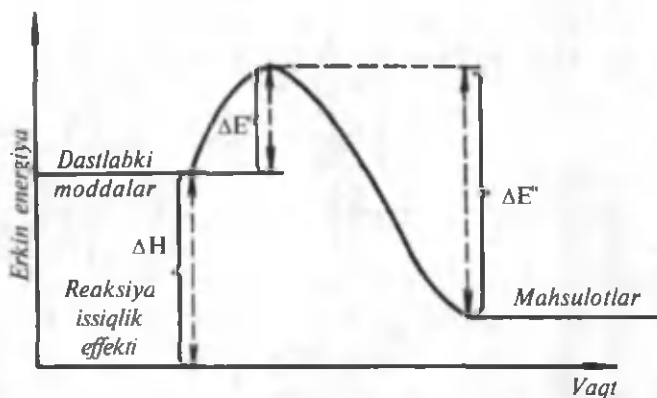
Rasmdan ko'rinadiki, molekulalarni shar shaklida deb qabul qilinsa, ularning markazlari bir-biriga nisbatan $r_{\text{umumiy}} = r_A + r_B$ kabi joylashsagina to'qnashishlar sodir bo'ladi. Aksincha, $r_{\text{umumiy}} > r_A + r_B$ bo'lganda, B molekula A bilan to'qnashmasdan o'tib ketadi. Ta'sir to'qnashishlarni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

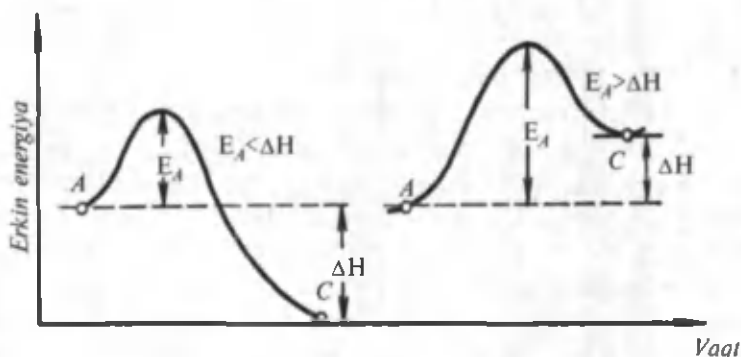
Reaksiyaning faollanish energiyasi E_A deganda unda ishtirok etayotgan 1 mol miqdori $6,02 \cdot 10^{23}$ moddada molekulalarning barcha faol holatga o'tkazish uchun zarur bo'lgan energiya miqdori tushuniladi. Istalgan ekzotermik yoki endotermik reaksiyani boshlash uchun faollanish energiyasiga teng 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 etarli 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'lgsa, harorat oshirilganda uning molekulasidagi atomlarning tebranma harakati tushadi. Pirovardida tebranma

* Bu ikki omil, ya'ni to'qnashayotgan zarrachalarning o'lchami va energiyasi qo'shilib, kimyoviy kinetikaning nazariy asoslaridan biri faol to'qnashishlar nazariyasini tashkil etadi. Kimyoviy kinetikaning ikkinchi nazariy asosi o'tuvchan holat nazariyasidir.



4.6-rasm. Faollanish energiyasining chizmada ifodalanishi.



4.7-rasm. Ekzotermik A va endotermik B reaksiyalarning faollanish energiyalari.

harakat juda kuchayib, tebranayotgan atomlar o'z «o'rni» dan ketishga majbur bo'ladi. Bunda molekuladagi kimyoviy bog'lar uziladi.

Faollanish energiyasini chizma ko'rinishida ifodalash mumkin (4.6-rasm).

E' to'g'ri, E'' teskari reaksiyaning faollanish energiyasidir. Agar jarayonda faollanish energiyasiga ko'p energiya ajralsa, reaksiya ekzotermik, kam ajralganda esa endotermik hisoblanadi (4.7-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.

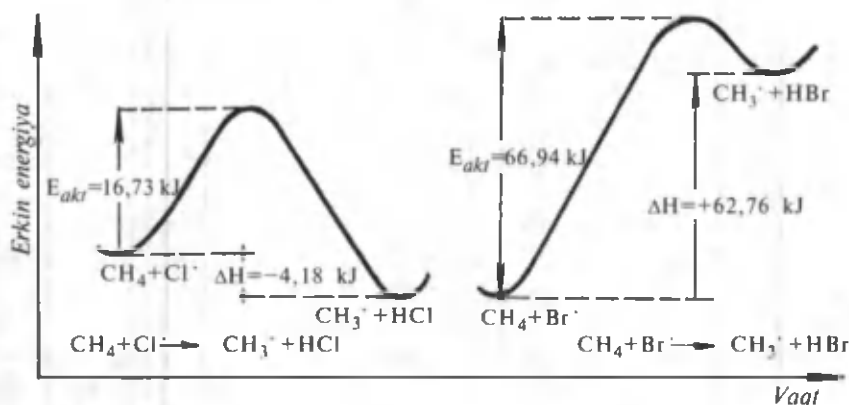
Sistemadagi faol va faolligi kam molekularlar o'rtasida bog'lanish mavjud. Uni Bolsman formulasi ifodalaydi:

$$N_a = \frac{N_0}{RT\sqrt{e^A}} = N_0 \cdot e^{-E/RT} \quad (4.13)$$

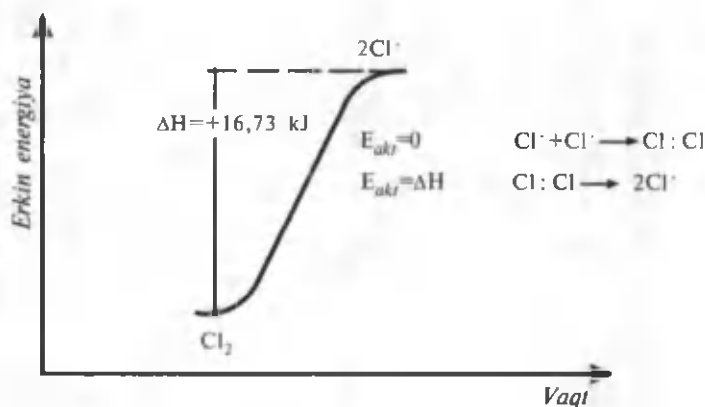
N_a — faol molekularlar soni; N_0 — Avagadro soni; R — gaz doimiysi; T — absolyut harorat, E — faollanish energiyasi, e — natural logarifm asosi.

Faollanish energiyasi qancha katta bo'lsa, faol molekularlar soni shuncha kam. Faol molekular umumiy molekular sonidan $e^{-E/RT}$ ga farq qiladi. Chunki $N_a/N_0 = e^{-E/RT}$. Faollanish energiyasini kamaytiruvchi har qanday omil reaksiyalar tezligini oshiradi.

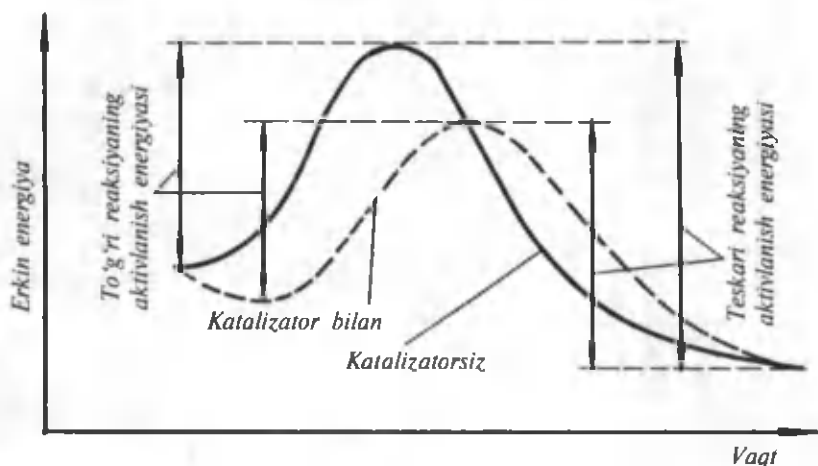
Reaksiya tezligi ΔH bilan emas, faollanish energiyasining qiymati bilan belgilanadi. U qancha katta bo'lsa, jarayon shuncha sekin boradi va aksincha. 4.8-rasmda metanning xlorlanish va bromlanish reaksiyasining birinchi bosqichining energetikasi keltirilgan. A reaksiyada $E_A > \Delta H$ (endotermik jarayon). Demak, ekzotermik reaksiyalarda $E_A < \Delta H$ bo'lishi, qat'iy qoida emas. Ba'zi hollarda, masalan, ekzotermik reaksiyada ajraladigan energiya (rasmda bu 4,184 kJ/molga teng) faollanish energiyasi qiymati (rasmda 16,773 kJ/mol) dan kichik bo'lishi mumkin. Takidlash lozimki, endotermik reaksiyalarda $E_A < \Delta H$ bo'la olmaydi. Ularda $E_A = \Delta H$ bo'lgan holatlar esa bo'lishi mumkin. Molekularlar erkin radikallarga ajraladigan barcha reaksiyalar shu tipga kiradi. Teskari jarayon — ($\text{Cl}^\cdot + \text{Cl}^\cdot$) faollanish energiyasiz ($E_A = 0$) boradi.



4.8-rasm. Metanning xlorlanish A va bromlanish B reaksiyasi birinchi bosqichining energetikasi.



4.9-rasm. Oddiy dissotsiatsiyalanishda ΔH va E_A ning bog'liqligi.



4.10-rasm. Kimyoviy reaksiyaga katalizatorning ta'siri.

Reaksiyalarda katalizatorlardan foydalanishning mohiyati ularning jarayonning faollanish energiyasini kamaytirishiga asoslanadi (4.10- rasm). Katalizatorning teskari reaksiyaning faollanish energiyasini ham kamaytirishi ko'rinib turibdi.

S.Arrenius bir talay kimyoviy jarayonlarni o'rganib, reaksiyaning tezlik konstantasini harorat bilan bog'lovchi tenglamani topdi:

$$\ln K = a - \frac{b}{T}, \quad (4.14)$$

bunda: T — absolyut harorat, K — tezlik konstantasi, a va b — haroratga bog'liq bo'lmagan, ta'sirlashayotgan zarrachalarning tabiatiga bog'liq konstantalar.

Arrenius tenglamasini Bolsman formulasidan keltirib chiqarish ham mumkin. Buning uchun 4.13 tenglamadagi N_a va N_0 lar konsentratsiya bilan almashtiriladi:

$$C_a = C_0 \cdot e^{-E/RT}, \quad (4.15)$$

C_a — faol molekular konsentratsiyasi, mol/l; C_0 — molekularlarning umumiy konsentratsiyasi, mol/l.

Bunday o'zgartirish maqsadga muvofiqdir, chunki reaksiya tezligi reaksiyaga kirishuvchi moddalarning istalgan miqdori bilan emas, balki muayyan hajmdagi modda miqdori — konsentratsiya bilan o'lchanadi*.

$C=1$ mol/l bo'lganda reaksiya tezligi uning tezlik konstantasiga teng. Reaksiya tezligi va konstantasi ta'siriv to'qnashishlarni vujudga keltiruvchi faol molekular konsentratsiyasi — C_a ga ham bog'liq. 1 litr hajmdagi molekular sekunda Z marta to'qnashsin, deylik. U holda 1 sekunda to'qnashuvchi faol molekular miqdori reaksiya tezligini belgilaydi. Misolimizda $C=1$ mol bo'lgani uchun ushbu tezlik tezlik konstantasiga teng. Vaqt birligi (1 s) ichida o'zgarishga uchragan faol molekular $C_a \cdot Z$ bo'lgani uchun

$$C_a \cdot Z = V_{\text{tezl}} \cdot C = 1 \text{ mol/l bo'lgani uchun}$$

$$V_{\text{tezl}} = K_{\text{tezl}}.$$

$$\text{Demak,} \quad C_a \cdot Z = K_{\text{tezl}} \quad (4.16)$$

kabi yozish mumkin.

(4.15) tenglamadagi (4.16) ga qo'yilsa,

$$K_{\text{tezl}} = Z \cdot C_a = Z \cdot C_0 \cdot e^{-E/RT},$$

$C=1$ ekanligi hisobga olinsa

$$K_{\text{tezl}} = Z \cdot e^{-E/RT} \quad (4.17)$$

kelib chiqadi.

(4.17) tenglama logarifmlanadi:

$$\ln K = \ln Z - \frac{E}{RT}. \quad (4.18)$$

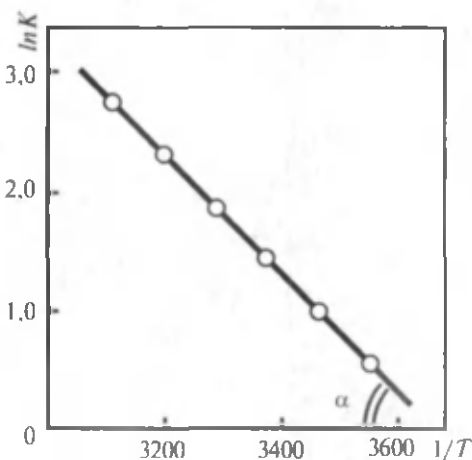
* Bu qoida gazlar uchun muvofiq keladi. Suyuq va qattiq moddalar konsentratsiyasi ma'lum hajm yoki og'irlik qism erituvchida erigan modda miqdori bilan o'lchanadi.

Bu tenglama (4.14) formulaga o'xshash. Darhaqiqat, $a = \ln Z$, $b = E/R$ bo'lsa, (4.14) olinadi. Nazariy usulda chiqarilgan ushbu tenglamaning tajribada topilgan Arrenius tenglamasiga o'xshashligi faollanish nazariyasi haqidagi mulohazalarning to'g'riligini ko'rsatadi. Lekin tajriba va nazariyaning muvofiqligi ham doim kuza-tilavermaydi.

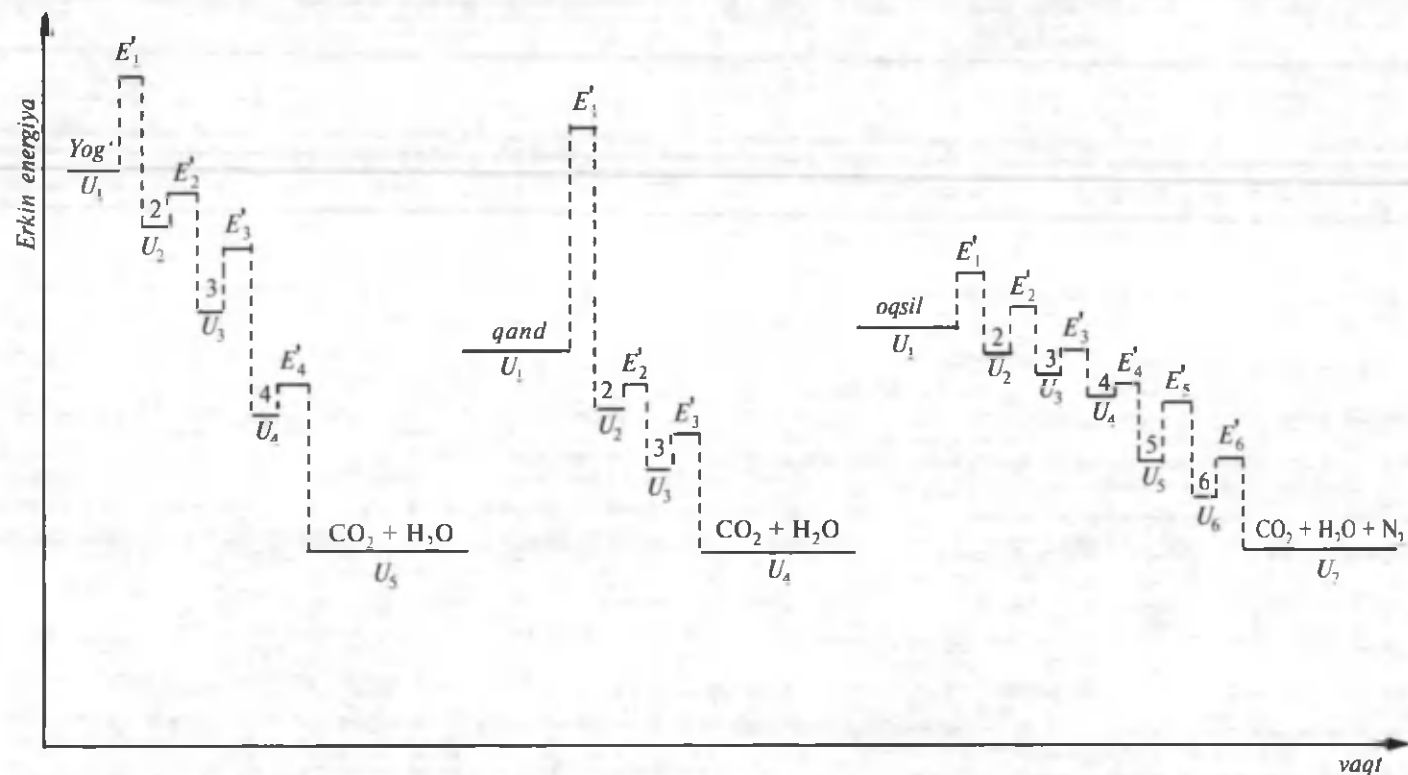
Arrenius tenglamasi (4.18) dan faollanish energiyasi E ni aniqlash mumkin. Buning uchun turli haroratlar uchun K_{tezl} tajribada topilib, $\ln K_{\text{tezl}}$ ning $1/T$ ga bog'liqlik grafigi chiziladi. Agar ayni reaksiyaga faollanish nazariyasini tatbiq qilish mumkin bo'lsa, to'g'ri chiziq hosil bo'ladi. To'g'ri chiziqning tangensi E/R ga teng, ya'ni $\text{tg} \alpha = E/R$ (4.11-rasm). Arrenius tenglamasi (4.17) dan ko'rinadiki, $E=0$ holda $e^0=1$ bo'lgani uchun, $K_{\text{tezl}}=Z$ ga teng. Demak, Z , $E=0$ bo'lgandagi reaksiyaning tezlik konstantasidir, ya'ni Z ta to'qnashuvning barchasi reaksiyaga olib keladi. Erkin radikallar o'zaro birikkanda shunday bo'ladi. (4.17) tenglamadan foydalanib E ning turli qiymatlari uchun reaksiya tezliklarini hisoblash mumkin. Shunday hisoblashlar natijasida $E=20,92$ kJ/mol reaksiya $E=41,84$ kJ/mol nisbatan 100 marta, $E=62,76$ kJ/mol bo'lgandagiga nisbatan esa 10000 marta tezroq borishi aniqlangan.

Ko'pchilik endotermik birikmalar barqaror, ekzotermik moddalar esa beqaror bo'lishining sabablariga to'xtalamiz. O'zida energiyani ko'p tutuvchi endotermik birikmalarning faollanish energiyasi yuqori. Shunga ko'ra, ushbu birikmalar barqaror. Kam energiya zahirasiga ega bo'lgan ba'zi ekzotermik moddalarning faollanish energiyasi kichik va shu boisdan ular beqaror bo'ladi.

Masalan, oqsillar, uglevodlar va yog'lar o'zida katta energiya zahirasi tutgani bilan, muayyan sharoitlardagina parchalanadi. Yog'lar, oksillar va qand moddalarga nisbatan ham energiyaga boy. Lekin yog'lar reaksiyalarining faollanish energiyasi ularnikidan yuqori bo'lgani uchun yog'lar nisbatan barqaror modda hisoblanadi (4.12-rasm).



4.11-rasm. Faollanish energiyasini Arrenius tenglamasi bo'yicha aniqlash.

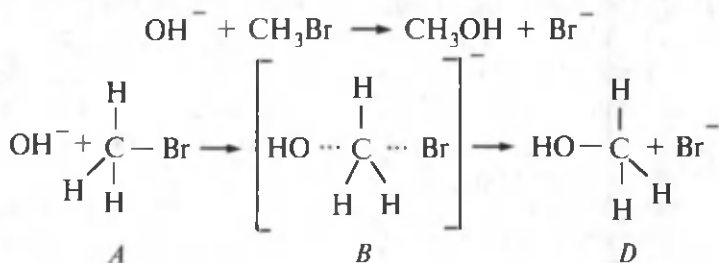


4.12-rasm. Yog', oqsil, uglevodlarning parchalanishini ko'rsatuvchi chizma; $U_1, U_2, U_3, \dots$ alohida moddalarning energiyalari; $E_1', E_2', E_3', \dots$ faol holatlar.

Faollanish nazariyasi reaksiyaga kirishayotgan moddalar gaz-simon holatdagi gomogen sistemalar uchun yaratilgan bo'lib, ularning holatini ancha aniq tushintiradi. Suyuqliklarda kimyoviy reaksiyalar bir muncha murakkab sharoitda borgan uchun, nazariya ushbu jarayonlar uchun aniq va to'la ma'lumot beraolmaydi.

O'tuvchan holat nazariyasi. Faollanish nazariyasi faqat faol to'qnashishlarni o'rganadi. To'qnashish mexanizmini tadqiq qilish esa o'tuvchan holat nazariyasi vazifasiga kiradi. Nazariya ta'sirlashayotgan zarrachalar holatidagi o'zgarishlarni, shuningdek, ulardan o'tuvchan kompleks hosil bo'lishi va uning barqarorlik shartlarini tavsiflaydi.

Sistemadagi ta'sirlashayotgan molekulalar eng yuqori energiyaga ega bo'lgan holatni faollangan kompleks yoki o'tuvchan holat deyiladi. Ushbu holat faollanish energiyasi egri chizig'ida maksimumga muvofiq keladi. O'tuvchan holatni tasavvur qilish uchun quyidagi reaksiyani ko'ramiz:



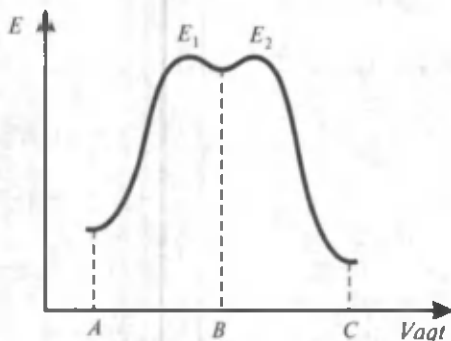
HO—C bog' to'la hosil bo'lmagan, C—Br bog' esa butunlay uzilmagan *B* tuzilish faollangan kompleks yoki o'tuvchan holatga muvofiq keladi. Unda HO—C va C—Br bog'lar uzunligi bir-biriga teng bo'ladi. O'tuvchan holatni oraliq mahsulotlardan farq qilish zarur.

O'tuvchan holat yoki faollangan kompleksni reaksiya aralashmasidan ajratib olib, uning tuzilishini aniqlab bo'lmaydi. Reaksiyaning kechish yo'nalishi va boshqa omillar asosida uning tuzilishi to'g'risida xulosa chiqariladi. Oraliq birikmalarni kimyoviy, fizik, fizik-kimyoviy usullar yordamida identifikatsiya qilinadi va tuzilishi aniqlanadi. Bu oraliq mahsulotning barqarorligi — yashash davri bilan bog'liq. Eng muhimi, oraliq birikmalarda atomlar o'rtasidagi masofa va valent burchaklar o'zgarmaydi, faollangan komplekslarda esa ular dastlabki moddalarnikidan farq qiladi. Faollangan kompleks juda katta energiyaga ega. Shu boisdan uni kimyoviy birikma deb bo'lmaydi. Oraliq mahsulotlarni esa kimyoviy birikma deb qarash mumkin. Sistema zarrachalarining juda kam sonligi yuqori

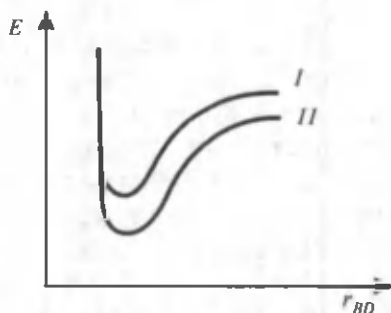
energiyaga ega bo'lganidek, har bir daqiqada umumiy molekula-larning juda oz qismigina faollangan kompleks holatidan o'tadi. U holda faollangan kompleksni sistemaning ehtimolligi juda kam bo'lgan holati deyish o'rinli. 4.13-rasmda faollangan kompleks va oraliq birikma o'rtasidagi farq ifodalangan. Oraliq birikma hosil bo'lganda energiya egri chizig'ida minimum B kuzatiladi. Faollangan kompleks energiyasi esa, energiya egri chizig'ida maksimumga muvofiq keladi. Jarayon oraliq birikma hosil bo'lishi bilan amalga oshsa, uni ikkita bosqichdan iborat deb qarash mumkin. $A \rightarrow B$ va $B \rightarrow C$. Birinchi bosqich ($A \rightarrow B$) faollangan kompleksning energiyasi E_1 ga, ikkinchisi esa E_2 ga teng. O'tuvchan holat nazariyasini batafsil quyidagi reaksiya misolida ko'rib chiqamiz:



Ma'lumki, ikki atomli molekulaning potensial energiyasi atomlar o'rtasidagi masofaning funksiyasi hisoblanadi (4.14-rasm). A atom BC molekulaga yaqinlasha boshlaganda ular o'rtasida itarilish ta'sir vujudga keladi. A atomning elektronlari BC molekulaning elektronlaridan, yadrolari esa yadrolaridan itariladi. Bu itarilish kuchini engish va A ni BC molekulaga yana ham yaqin keltirish uchun energiya sarflash zarur. U holda sistemaning energiyasi ortadi. Rasmda bu holat E_1 ga muvofiq keladi. BC molekulaning energiyasi, A atomning unga qaysi tomondan yaqinlashishiga ham bog'liq. A atom molekulaga uning chap B atom tomonidan yaqinlashadi. Chunki A atom BC molekulaga yaqinlashish jarayonida B dan ham, C dan ham itariladi. U ning C bilan B ta'sirlashishi kuchli. Sababi, A atom C atom yoki guruh bilan mustahkam bog' hosil qila olmaydi. B bilan esa u yuzaga kelishi mumkin. U holda



4.13-rasm. Oraliq birikma hosil bo'lganda energiyaning kamayishi.



4.14-rasm. BC molekulaning A atom ishtirokidagi (I) va uning yo'qligidagi (II) energiyalari.

$A+B-C$ sistemaning energiyasi minimal bo'lishi uchun, A atom BC molekulaga yaqinlashgan paytda uning C atomdan maksimal uzoqlikda bo'lishi talab qilinadi. A atomning C dan maksimal uzoqda bo'lish sharti har uchala atom ham bir to'g'ri chiziqda yotganda va yaqinlashish B atom tomondan bo'lgandagina amalga oshadi.

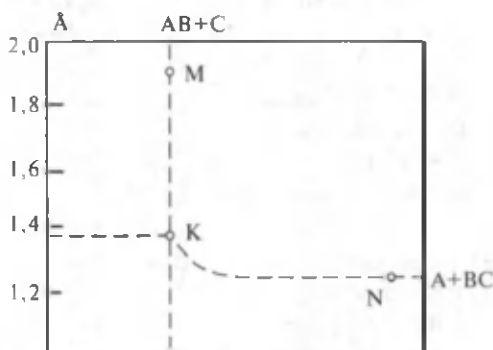
Shunday qilib, hali A atom molekuladan cheksiz uzoqlikda bo'lganda, BC molekulaning potensial energiyasi minimal qiymatga ega. A atom BC ga yaqinlasha boshlaganda va C atom uzoqlasha boshlaganda sistemaning energiyasi orta boshlaydi. $A \dots B$ va $B \dots C$ masofalar tenglashgan payt o'tuvchan holat ($A \dots B \dots C$) ga muvofiq keladi. C atom cheksiz uzoqlashganda sistema ($A-B$) yana minimal energiyaga ega bo'ladi. O'tuvchan holatda sistema maksimal energiyaga ega bo'lar ekan. $B-C$ va $A-B$ masofalar o'zgarishi chizma tarzda ifodalansa 4.15-rasmdagidek ko'rinish hosil bo'ladi.

4.15-rasmda K nuqta o'tuvchan holatni ifodalaydi. M nuqta AB , N nuqta esa BC molekulaga muvofiq keladi. Keltirilgan chizmada energiyaning o'zgarishi ko'rsatilmagan. Bu kamchilikni bartaraf etish uchun chizma joylashgan qog'oz tekisligiga perpendikulyar qilib vertikal o'qda potensial energiya joylashtiriladi. U holda energiya fazoviy koordinatalar sistemasida Z o'qiga muvofiq.

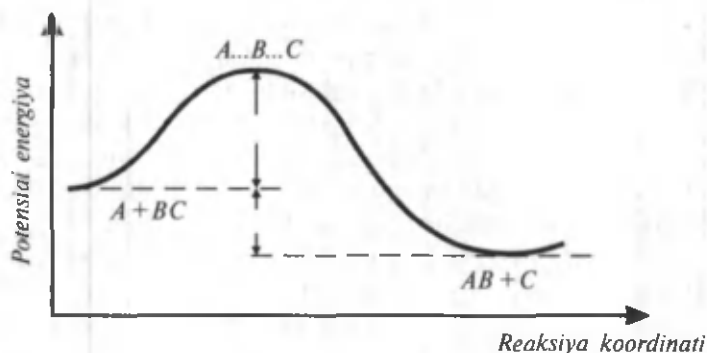
Rasmdagi punktir chiziqqa biror tomondan qaralsa, u o'rkachga o'xshab ko'rinadi. O'rkachning balandligi, Z o'qidan u kesadigan kesma uzunligi- energiya bilan o'lchanadi. Ko'pincha energiyaning o'zgarishini ushbu kabi uch o'lchamli diagrammada emas, ikki o'lchamlida ifodalanadi. Buning uchun 4.15-rasmdagi punktir chiziq uzunligi o'lchanib, u yangi chizmada absissa o'qiga joylashtiriladi. Ordinata o'qiga esa potensial energiya qo'yiladi (4.16-rasm). Chizmaning absissa o'qini reaksiyaning koordinatasi deb ataladi.

Reaksiyaning koordinatasi deganda dastlabki moddalarning oxirgi mahsulotlarga aylanish jarayonining qanday kechishi tushuniladi. Oddiy qilib tushuntirilsa, reaksiyaning koordinatasi ta'sirlashayotgan zarrachalar-substrat va reagent o'rtasidagi masofani bildiradi.

U holda 4.16-chizma sistema potensial energiyasining shu masofaga



4.15-rasm. $B-C$ va $A-B$ masofaning bir-biriga bog'liqligi.



4.16-rasm. Reaksiya koordinatasining energiyaga bog'liq ifodalanishi.

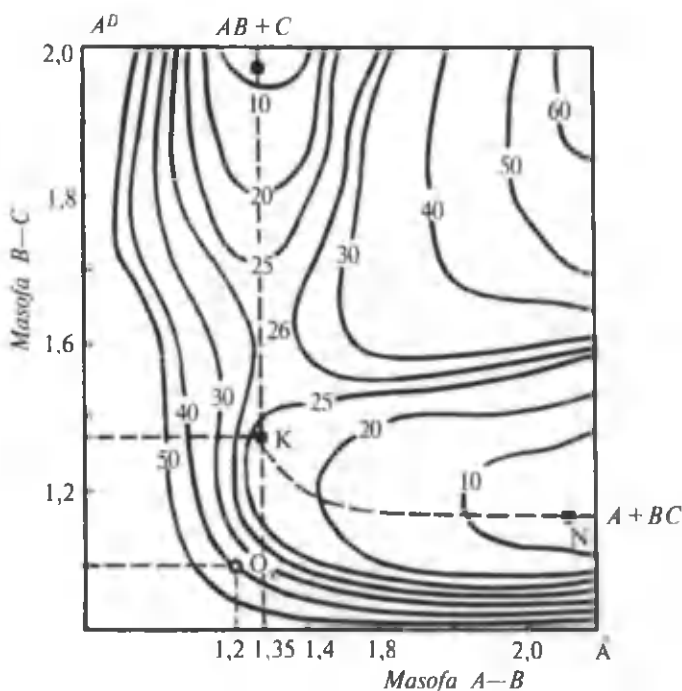
bog'liq o'zgarishi hisoblanadi. Absissa o'qidagi har bir nuqta substrat–reagent o'rtasidagi masofani, o'sha nuqtaga muvofiq keluvchi potensial energiya esa, sistemaning shu holatdagi energiyasini ko'rsatadi. Absissa o'qidagi har bir nuqtaga jamiki ta'sirlashayotgan zarrachalarning holati muvofiq keladi. Yuqorida $A+BC \rightarrow AB+C$ reaksiyada sodir bo'lishi mumkin bo'lgan holatlardan bittasi – A atom BC molekulaning chap tomonidan yaqinlashadigan va natijada sistema energiyasi minimal bo'ladigan holatni tanlab olindi. Lekin A atom molekulaga istalgan tomondan yaqinlashishi mumkin.

$A+BC \rightarrow$ ta'sirlashish jarayonida ko'plagan holatlar bo'lishi mumkin. Ularning energiyalari ham turlichadir. Ana shu turli holatlar uchun $B-C$ va $A-B$ masofalarning o'zaro bog'liqligi 4.17-rasmda keltirilgan.

Har qaysi egri chiziqning istalgan bir nuqtasi biror miqdor energiyani bildiradi. Chizmada ular egri chiziqlar ustida raqamlar bilan ko'rsatilgan bo'lib, u kJ/mol yoki kJ/molda ifodalanadi. Sistema dastlabkidan oxirgi holatga o'tganda bu egri chiziqlar kesib o'tiladi. O'tish eng kam energiyali egri chiziqlar orqali amalga oshadi. Chizmadagi K nuqta o'tuvchan kompleks BC ($A...B...C$) ga muvofiq keladi.

4.17-chizmani potensial energiya sathi deyiladi va uni birinchi bo'lib Gleston-Laydler-Eyring tavsiya qilishgan. Takidlash lozimki, reaksiyaning kechishini sistema potensial energiyasining sathi ko'rinishida ifodalash, dastlabki mahsulotlar va o'tuvchan holat energiyalaridagi farq – faollanish energiyasi va uning qiymati to'g'risida ma'lumot bera olmaydi.

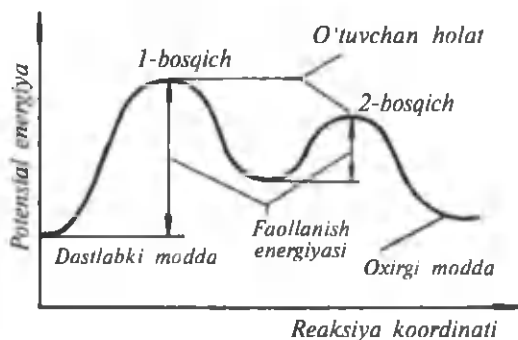
Faollanish energiyasini aniqlash uchun X.Eyring va M. Polyani tavsiya etgan yarim empirik usuldan foydalaniladi. Ushbu usulda, masalan, uchta A , B , C atomdan tashkil topgan sistema uchun



4.17-rasm. Potensial energiya satri.

quyidagi — $AB...C$; $AC...B$; $BC...A$ holatlar olinib, ularning potensial energiyalari hisoblanadi. So'ngra spektroskopik usulda AB , AC va BC molekularlarning to'la energiyalari topiladi.

Molekula AB , BC , AC molekular energiyasi bilan, o'tuvchan holat energiyasi o'rtasidagi farq E_A ni bildiradi. Reaksiya bir necha bosqichda borsa, potensial energiya — reaksiya koordinati chizmadagi maksimumlar soni muvofiq ravishda ortadi (4.18-rasm).



4.18-rasm. Ko'p bosqichli reaksiyaning faollanish energiyasi.

Ushbu holda butun jarayonning energiyasini o'tuvchan holatga muvofiq keluvchi eng yuqori maksimum belgilaydi. Ekzotermik reaksiyalarda o'tuvchan holat tuzilishi va xususiyatlari bilan dastlabki moddalarga, endotermik reaksiyalarda esa reaksiya mahsulotlariga o'xshash bo'lishi aniqlangan. Buni Xemmond postulati deyiladi.

Xemmond postulatining sababini tushunish qiyin emas. Ekzotermik va endotermik reaksiyalarning faollanish energiyasi taqqoslanganda (4.7-rasm) bu energiya ekzotermik jarayonlarda dastlabki mahsulotlar, endotermik reaksiyalarda esa hosil bo'lgan moddalar energiyalariga yaqinligi ko'rinadi. Energiyalar yaqin bo'lsa, dastlabki moddalar $\rightarrow$ o'tuvchan holat va o'tuvchan holat $\rightarrow$ oxirgi mahsulotlar o'tishlarda sistema holatida kam o'zgarish sodir bo'ladi. Dastlabki moddalar $\rightarrow$ oxirgi mahsulotlar o'tishda esa sistemada keskin o'zgarish kuzatiladi va dastlabki moddalarning tuzilish hamda xossalari, oxirgi mahsulotlarnikiga o'xshamaydi. Xemmond postulatining o'tuvchan holat tuzilishi to'g'risida xulosa chiqarishda ahamiyati katta. Chunki ushbu holat tuzilishini fizik va kimyoviy usullar yordamida aniqlab bo'lmaydi. Sababi, o'tuvchan holat konsentratsiyasi reaksiyada ishtirok etayotgan boshqa moddalarnikiga nisbatan juda kam.

O'tuvchan holat va barqaror moddalar o'rtasida katta farq bo'lishidan tashqari, muayyan darajada umumiylik ham bor. Masalan, barqaror molekulalar ishtirok etuvchi qaytar reaksiyalarda dastlabki moddalar va reaksiya mahsulotlari o'rtasida qanday muvozanat kuzatilsa, xuddi shunday muvozanat dastlabki moddalar $\rightarrow$ o'tuvchan holat o'rtasida ham mavjud. Ushbu jarayonning muvozanat konstantasi bilan dastlabki moddalar $\rightarrow$ o'tuvchan holat reaksiyaning tezlik konstantasi o'rtasida bog'lanish borligi aniqlangan va u

$$K = \frac{kT}{h} K^* \quad (4.19)$$

formula bilan ifodalanadi. K — tezlik konstantasi; k — Bolsman konstantasi; h — Plank doimiysi; K^* — muvozanat konstantasi.

Qaygar reaksiyalarning muvozanat konstantasini erkin energiya bilan bog'lovchi tenglama (4.20) ni o'tuvchan holatga ham tadbiq etish mumkin:

$$\Delta G^* = -RT \ln K^* \quad (4.20)$$

yoki

$$K^* = e^{-G^*/RT}, \quad (4.21)$$

ΔG° — erkin faollanish energiyasi, R — gaz doimiysi, T — absolyut harorat.

Erkin faollanish energiyasi dastlabki moddalarni o'tuvchan holatga o'tkazish uchun zarur bo'lgan energiyani bildiradi. (4.21) tenglama (4.19) ga qo'yilsa:

$$K = \frac{kT}{h} e^{-\Delta G^\circ / RT} \quad (4.22)$$

(4.22) tenglamadan ko'rinadiki, o'tuvchan holat hosil bo'lishi reaksiyasining tezligi erkin faollanish energiyasi (ΔG°) ga teskari proporsional. Reaksiyalarning energetikasini ko'rganimizda keltirib chiqarilgan termodinamik tenglama $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ni (4.20) ga o'xshab oraliq holat uchun yozish mumkin:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ. \quad (4.23)$$

(4.23) ni (4.22) ga qo'ysak,

$$\begin{aligned} K &= \frac{kT}{h} \cdot e^{-(\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ) / RT} = \frac{kT}{h} \cdot e^{(T\Delta S^\circ - \Delta H^\circ) / RT} = \\ &= \frac{kT}{h} \cdot e^{\Delta S^\circ / R} \cdot e^{-\Delta H^\circ / RT} \cdot e^{-\Delta H^\circ / RT}. \end{aligned} \quad (4.24)$$

(4.24) tenglama tezlik konstantasining faollanish entropiyasi bilan faollanish entalpiyasi ΔH° ga bog'liqligini ko'rsatadi.

Tezlik konstantasini aniqlash hamda uning o'zgarishi to'g'risida xulosa chiqarish uchun jarayon davomida entalpiya va entropiya o'zgarishini bilish zarur. Oddiy molekullar uchun gaz fazadagi entropiyani hisoblash mumkin. Lekin murakkab molekullar uchun buni amalga oshirib bo'lmaydi. Shu boisdan reaksiyaning absolyut tezlik konstantasini ham hisoblab bo'lmazligi ayon. Natijada reaksiyalarning absolyut emas nisbiy tezliklari aniqlanadi. Buning uchun bir qator o'xshash kimyoviy reaksiyalarning nisbiy tezlik

konstantalari $\frac{K}{K_0}$ topiladi. Jarayonlar o'xshashligidan ularning barchasida entropiya o'zgarishi bir xil bo'ladi. U holda (4.24) tenglamani:

$$\frac{K}{K_0} = e^{\frac{\Delta H_0^\circ - \Delta H^\circ}{RT}} \quad \text{yoki} \quad \frac{K}{K_0} = e^{\frac{-E_a - E_a^0}{RT}}$$

kabi yozish mumkin.

H_0° — tezlik konstantasi K_0 bo'lgan standart reaksiyaning

faollanish entalpiyasi, E_a^0 — shu reaksiyaning tezlik konstantasi, ΔH^* va E_a uning faollanish entalpiyasi va faollanish energiyalari.

Faollanish entalpiyasi va faollanish energiyasi bir-biridan RT ga farq qiladi, ya'ni $\Delta H^* = E - RT$ 500°C va undan past haroratlarda $RT\Delta H^*$ ko'paytma kichik va E ning farqi ham juda kam. Faollanish entropiyasi bilan entropiya o'xshash kattaliklar bo'lib, entropiya reaksiya davomida atom va molekularning joylashishida betartiblikning oshishi yoki kamayishini ko'rsatsa, faollanish entropiyasi dastlabki moddalar va o'tuvchan holatdagi betartiblikning farqini ifodalaydi. Ma'lumki, muvozanatdagi sistemalarda reaksiya unda ishtirok etayotgan atom va molekular uchun cheklashlar eng kam bo'lgan, atom va molekular istalgancha joylasha oladigan va entropiya ortadigan tomonga yo'naladi.

O'tuvchan holatda atomlarning joylashishini cheklashlar dastlabki moddalardagiga nisbatan kam bo'lsa, u tez hosil bo'ladi va reaksiya tezlashadi. Yuqorida ko'rilgan $A+B-C \rightarrow A-B+C$ reaksiyaning kechishida uch xil holat bo'lishi mumkin. 1) $A-B$ bog' $B-C$ bog' uzilmasdan oldin hosil bo'ladi. 2) $A-B$ modda $B-C$ bog' uzilgandan keyin yuzaga keladi. 3) $B-C$ bog'ning uzilishi va $A-B$ ning hosil bo'lishi sinxron amalga oshadi. Birinchi holda yangi bog' $A-B$ hosil bo'lganda ajraladigan energiya $B-C$ bog'ni uzish uchun zarur bo'lgan energiyani qisman qoplaydi. Faollanish entalpiyasi ancha kichik. Konkret misol keltiramiz. Ushbu



reaksiyaning faollanish energiyasi 54,37 kJ/molga teng. Agar bog' avval uziladi deb faraz qilinsa, buning uchun 426,76 kJ/mol energiya talab qilinadi. Chunki $C-H$ bog' energiyasi shunga teng. U holda reaksiyaning faollanish energiyasi ham 54,37 kJ/mol emas, 426,76 kJ/molga teng bo'lishi zarur. CH_3-H bog' uzilmasdan oldin hosil bo'ladigan, energiyasi 433,04 kJ/mol ga teng bo'lgan $H-H$ bog' faollanish energiyasini shuncha miqdorga kamaytiradi. Jarayonning bunday kechishida entropiya kamayadi. Dastlabki holatda istalgancha joylasha oladigan A atom $A-B$ molekulada faqat bir xilda joylashishi mumkin, xolos. Demak, reaksiya birinchi yo'nalishda amalga oshganda faollanish entalpiyasi kichik, faollanish entropiyasi esa manfiy qiymatga ega:

$$\Delta S^* = S^* - S_g < 0,$$

S^* — o'tuvchan holat entropiyasi, S_g — dastlabki moddalar entropiyasi. U holda, (4.23) ga binoan, ΔG^* manfiy qiymatga ega. Chunki $T\Delta S^*$ ko'paytma musbat, ΔH ning qiymati esa juda

kamaygan. Shu boisdan deyish o'rinli. Erkin faollanish energiya-sining kamayishi o'tuvchan holat hosil bo'lishini tezlashtiradi. Ushbu yo'nalishda jarayonning kechishi qulay. Ikkinchi yo'nalishda $A \rightarrow B$ bog' $B \rightarrow C$ bog' uzilgandan keyin yuzaga kelgani uchun, bu bog'ni uzishga sarflanadigan energiyani qoplaydigan manba yo'q. Faollanish entalpiyasi birinchi yo'nalishdagiga nisbatan yuqori qiymatga ega. Faollanish entropiyasi ham ortadi. Chunki, $B \rightarrow C$ bog' uzilgandan keyin hosil bo'lgan B , C atomlarning joylashishi ($B \rightarrow C$) molekulalardagiga nisbatan betartib*. (4.23) formuladan ko'rinadiki, $T\Delta S^*$ ko'paytma manfiy. ΔH^* juda katta. Demak, $\Delta G^* > 0$ yoki hech bo'lmaganda, jarayon birinchi yo'nalishda bogandagiga nisbatan katta. Bu reaksiyaning ikkinchi xil kechishi birinchisiga nisbatan qulay emas demakdir. Endi uchinchi holatni ko'rib chiqamiz. Bunda $B \rightarrow C$ bog'ning uzilishi va $A \rightarrow B$ bog'ning hosil bo'lishi sinxron sodir bo'ladi. Bog'ni uzish uchun zarur energiya yangi bog' hosil bo'lganda chiqadigan energiya hisobiga qoplanib boradi. Entropiya o'zgarmaydi, $S^* - S_g = 0$. Chunki, $A \rightarrow B \rightarrow C$ yaqinlashishdagi entropiya kamayishini $A \rightarrow B \rightarrow C$ uzoqlashishdagi entropiya ortishi kompensasiyalaydi. Uchinchi xil kechishda $T\Delta S^* = 0$ bo'lgani uchun $\Delta G^* = \Delta H^*$.

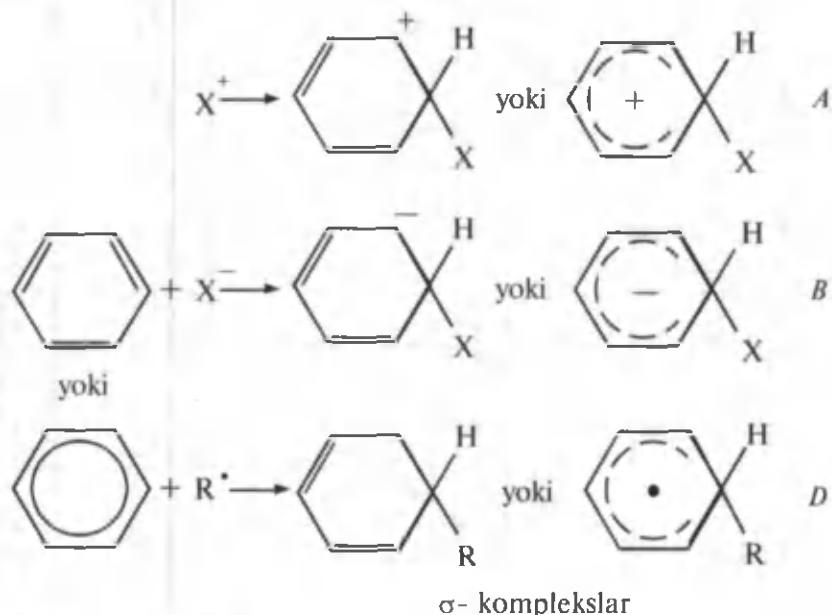
Ko'rib chiqilgan uchta yo'nalishdan qay birida reaksiya ketadi? Jarayonning u yoki bu yo'nalishda kechishiga reaksiya olib borilayotgan sharoit ham juda katta ta'sir ko'rsatadi. Uni o'zgartirib, reaksiyani boshqa yo'nalishda kechadigan qilish mumkin. Lekin tashqi ta'sir kuchli bo'lmasa reaksiya tezligini va yo'nalishini o'zgartirish qiyin. Masalan, biror reaksiyada entropiya ortsa-yu, faollanish energiyasi yuqori bo'lsa, jarayonning maqsadga muvofiq tezlikda borishi uchun entropiya ortishi etarli bo'lmasligi mumkin. U holda, faollanish energiyasini kamaytirish, ya'ni juda ko'p sondagi molekulalarga etarli darajadagi energiya berish uchun reaksiya aralashmasini qizdirish yoki bosimni oshirish kerak bo'ladi. Natijada reaksiyaning maqsadga muvofiq yo'nalishda ketish ehtimolligi kuchayadi. Bu muammonini reaksiyani turli holatlarda o'tkazib, eng optimal sharoitni tanlash bilan hal qilinadi.

Aromatik moddalarning reaksiyaga kirishish qobiliyatining tavsifi

Aromatik halqadagi elektrofil, nukleofil, radikal o'rin olish reaksiyalarining barchasi σ -komplekslar deb ataluvchi oraliq

* Bunda sistemadagi zarrachalar soni ham oshyapti. Bu — energiya ortadi degan so'zdir.

mahsulotlar hosil bo'lishi bilan boradi. σ -kompleksda aromatik sistema buzilgan. Reaksiya sodir bo'layotgan uglerod atomi sp^2 -gibridlanishdan sp^3 -ga o'tadi.



Aromatik sistemaning buzilishi va uning barqarorligi kamayadi. O'tuvchan holat yuqori energiyaga ega bo'lgani uchun u-kompleksning energiyasi dastlabki aromatik xalqanikiga nisbatan katta. u-kompleksdagi bitta uglerod atomi delokallangan sistemadan ajratilgan. Ushbu gipotetik o'tuvchan holatning hosil bo'lish issiqligi yoki entalpiyasi (ΔH°) ni aniqlash juda muhim. Chunki u faollanish energiyasi deb qabul qilinishi mumkin. O'tuvchan holat entalpiyasini lokallanish energiyasi ham deyiladi.

Benzol molekulasidagi oltita uglerod atomi ham ekvivalent bo'lganidan radikal, kation, anion qaysi uglerod atomiga hujum qilsa ham bir xil kompleks hosil bo'ladi va ularning lokallanish energiyasi baravar. Boshqacha aytganda, reagent qaysi uglerod atomiga hujum qilishidan qat'iy nazar, reaksiya tezligi bir xildir. Lekin benzoldan boshqa alternant uglevodorodlarda halqadagi barcha uglerod atomlari ekvivalent emas. Shunga ko'ra, reagentning qaysi holatga hujum qilishiga bog'liq ravishda, lokallanish energiyasi katta yoki kichik bo'lgan o'tuvchan komplekslar hosil bo'ladi. Ushbu energiya qiymati qancha kichik bo'lsa- o'tuvchan holatni hosil qilish, aromatik sistemani buzish uchun qancha kam

energiya sarflansa, o'sha holatda reaksiya shuncha oson ketadi (G.Ueland, 1942 y.). π -elektronlarning dastlabki energiyasi W_0 , o'tuvchan holatdagisi esa $W^{(r)}$ bo'lsin. U holda lokallanish energiyasi:

$$h^{(r)} = W^{(r)} - W_0, \quad (\text{A})$$

bunda r — reagent — X^+ , X^- , R lar hujum qilayotgan atom. Elektrofil, nukleofil va radikal reaksiyalar uchun (A) tenglama quyidagicha yoziladi:

$$h_E^{(r)} = W_E^{(r)} - W_0; \quad h_N^{(r)} = W_N^{(r)} - W_0; \quad h_R^{(r)} = W_R^{(r)} - W_0.$$

Juft alternant uglevodorodlar uchun $h_E^{(r)} = h_N^{(r)} = h_R^{(r)} = h^{(r)}$ Ularga muvofiq keluvchi toq AU lar uchun esa $W_E^{(r)} = W_N^{(r)} = W_R^{(r)}$ o'rinalidir. Juft AU hisoblangan benzolga reagent hujum qilib, o'tuvchan holat hosil bo'lgach, halqadagi sp^2 — gibridlanishni saqlab qolgan beshta uglerod atomi toq AU- siklopentadiyenil sistemasiga o'tadi. Ma'lumki, toq AU larda bog'lamaydigan MO bo'ladi. Benzol halqasiga elektrofil hujum qilganda halqaning delokallangan 6 ta elektronining ikkitasi o'sha bog'lamaydigan MO ga o'tadi. Ba'zan buni elektronlar hujum qiluvchi zarracha — elektrofilga beriladi deb ham ataydilar.

Nukleofil hujum qilganda esa bog'lamaydigan MO da elektron bo'lmaydi. Radikal hujumida halqaning bitta π -elektroni radikalga beriladi va bu elektron ham bog'lamaydigan MO da joylashadi. Muvofiq keluvchi toq AU lar deganda o'tuvchan holat hosil bo'lgach yuzaga keladigan siklopentadiyenil - sistema nazarda tutiladi. Tsiklopentadiyenil - sistemadagi bog'lamaydigan MO energiyasi kation, anion va radikalda bir xil bo'lganligidan:

$$W_N^{(r)} = W_E^{(r)} = W_R^{(r)} = W^{(r)}.$$

Lokallanish energiyasini hisoblash. O'tuvchan holat energiyasini juda aniq bo'lmasa ham yetarli darajadagi aniqlikda hisoblash usulini M. Dyuar va X. Longe-Xiggins tavsiya etishgan. Unga ko'ra juft AU ni xayolan ikkita toq — R va S lardan iborat qismga ajratiladi va hap qaysi qism uchun to'la energiya aniqlanadi. Benzol halqasidan bitta uglerod atomi va ikkita π -elektron ajralsa, siklopentadiyenil-kation hosil bo'ladi. Benzolning Xyukkel usulida topilgan to'la energiyasi $6\alpha + 8\beta$, siklopentadiyenil - sistema uchun bu energiya $4\alpha + 5,46\beta$ ga teng (II bob). U holda benzol uchun $L^{(r)} = 8\beta - 5,46\beta = 2,54\beta$. Lokallanish energiyasini kkal/mol yoki

kJ/mollarda emas, almashinuv integrali (β) birliklarida ifodalash qabul qilingan. Shunga ko'ra, hisoblashlarda energiyaning a hissasi e'tiborga olinmaydi.

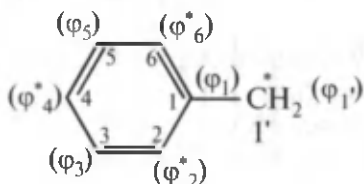
Longe-Xiggins va Dyuar fragmentlar uchun to'la energiyani hisoblab topish formulasini tavsiya etishdi:

$$L^{(r)} = |\sum_{rs} a_{ro} b_{os} - \beta| \quad (4.25)$$

Bunda $L^{(r)}$ — lokallanish energiyasi yoki juft AU ni toq AU larga ajratganda molekula energiyasining ortishi; r va s — ajratish natijasida hosil bo'lgan fragmentlar; a_{or} — R fragmentning bog'lamaydigan MO tarkibidagi r atomning AO oldidagi koef-fitsiyent; b_{os} — S fragmentning bog'lamaydigan MO da S atomning orbitali (AO) hissasini ifodalovchi koefitsiyent; β — almashinuv integrali bo'lib, manfiy ishoraga ega.

β manfiy ishorali bo'lgani uchun, tenglamaning o'ng tomonida absolyut qiymat olinadi. Lekin jadvallarda qiymatning manfiy β birligida olingani ta'kidlanadi. Demak, lokallanish energiyasini topish uchun 4.25 formuladagi koefitsiyentlar ma'lum bo'lishi zarur. Koeffisientlar Xyukkel bizga tanish usulida hisoblab topilishi mumkin.

Longe-Xiggins va Dyuar koefitsiyentlarni Xyukkel usulidan foydalanmasdan aniqlash yo'lini topishdi. Benzil — anionda π -elektron zichlikning taqsimlanishi misolida uning mohiyati bilan tanishamiz. Benzil radikalida 6 ta π va bitta p -elektron bo'lib, ular uglerod atomlariga baravar taqsimlangan. Benzil — anionida esa 8 ta elektron bor. Benzil — aniondagi ettita elektronning taqsimlanishi radikaldagiga o'xshash. Qabul qilingan va bog'lamaydigan MO da joylashgan sakkizinchi elektron esa aniondagi uglerod atomlarida tarqagan. Benzil-anion toq AU bo'lganligidan yagona elektron faqat yulduzchalar bilan belgilangan (faol) holatlardagina taqsimlanadi (III bob). Ular 1', 2, 4 va 6 — uglerod atomlaridir. Boshqa holatlarda toq elektron zichligi nolga teng.

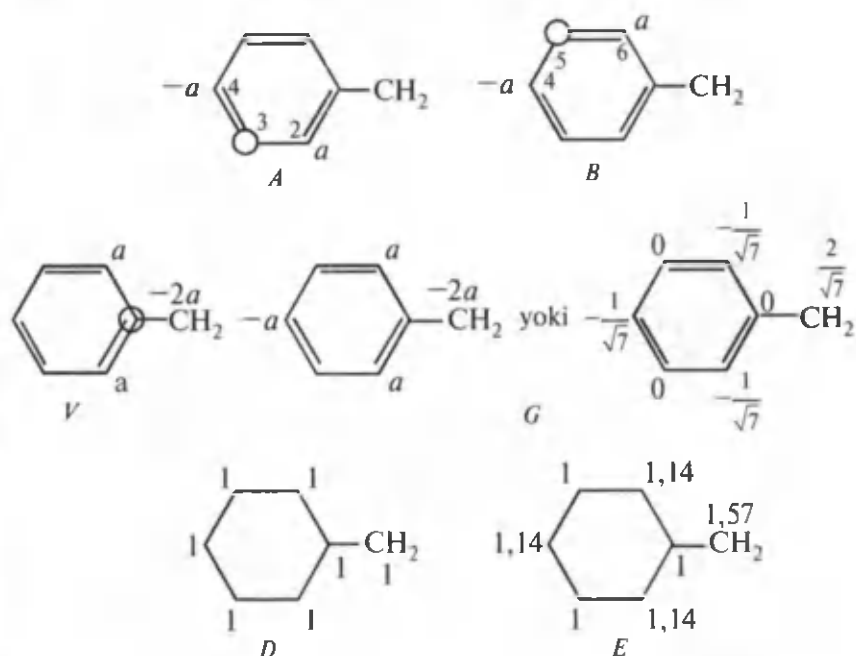


1, 2, 4, 6 atomlarning har biridagi zaryad zichligi shu atomning bog'lamaydigan molekulyar orbitali (MO) dagi AO (ϕ)

oldidagi koeffitsiyentning kvadratiga teng. Toq elektron bog'lamaydigan MO da joylashgani va faqat 1, 2, 4, 6 uglerod atomlarigagina tegishli bo'lganidan

$$\Psi_{\text{bog'lamaydigan MO}} = C_1 \cdot \varphi_1 + C_2 \cdot \varphi_2 + C_4 \cdot \varphi_4 + C_6 \cdot \varphi_6 \quad (4.26)$$

o'rinalidir. Longe-Xiggins toq AU dagi ikkita faol holatdagi AO oldidagi koeffitsiyentlar yig'indisi nolga teng bo'lishini isbotlashdi. Buni Longe-Xiggins teoremasi deyiladi. 3-holatdagi uglerod atominn doirachaga olib, undan o'ngda va chapda joylashgan uglerod atomlarini olib ko'raylik (4.19-rasm, A). Agar 2-holatdagi uglerod atomining AO oldidagi koeffitsiyent qiymati a ga teng bo'lsa, 4-holatdagi uchun u $-a$ ni tashkil etadi. Chunki Longe-Xiggins teoremasiga binoan koeffitsiyentlar yig'indisi nolga teng bo'lishi zarur.



4.19-rasm. Bog'lamaydigan MO ni tashkil qiluvchi AO lar oldidagi koeffitsiyentlarni aniqlash.

5-holatni ham doiracha bilan belgilab, 4 va 6-holatlar uchun $+a+(-a)=0$ ga ega bo'lamiz (4.19-rasm, B). Nihoyat, 6-holatni belgilaymiz (4.19-rasm, V). 1' uglerod atomi AO oldidagi koeffitsiyent b ga teng bo'lsin. U holda Longe-Xiggins teoremasiga ko'ra $a + a + b = 0$ yoki $2a + b = 0$. Bundan $b = -2a$.

Demak, $C_1 = -2a$, $C_2 = C_6 = a$, $C_4 = -a$; $C_1 = C_3 = C_5 = 0$.

To'liqin funksiyaning me'yorlash shartiga ko'ra (II bob) (4.26) dan

$$C_1^2 + C_2^2 + C_4^2 + C_6^2 = 1.$$

Koeffitsiyentlar o'rniga qiymatlar qo'yilsa:

$$(2 - a)^2 + a^2 + (-a)^2 + a^2 = 1,$$

$$4a^2 + 3a^2 = 1,$$

$$7a^2 = 1,$$

$$a^2 = \frac{1}{7} \text{ yoki } a = \frac{1}{\sqrt{7}},$$

$$b = -2a, \quad b = -\frac{1}{\sqrt{7}} \text{ yoki } -\frac{2}{\sqrt{7}}.$$

(4.26) ga koeffitsiyentlarning qiymatlari qo'yilsa,

$$\Psi_{\text{bog'lamaydigan MO}} = \frac{1}{\sqrt{7}}(-2\phi_1 + \phi_2 - \phi_4 + \phi_6).$$

Shunday qilib, bog'lamaydigan MO dagi AO hissalarini ko'rsatuvchi hamma koeffitsiyentlar aniqlandi (4.19-rasm, G).

Toq, ya'ni sakkizinchi elektronning faol holatlarda taqsimlanishini hisoblash uchun o'sha holatlardagi koeffitsiyentlar kvadratga ko'tariladi. Masalan, C_1 va C_2 uchun zaryad zichligini aniqlaymiz:

$$q_1 = (C_1)^2 = \left(-\frac{2}{\sqrt{7}}\right)^2 = \frac{4}{7} = 0,57,$$

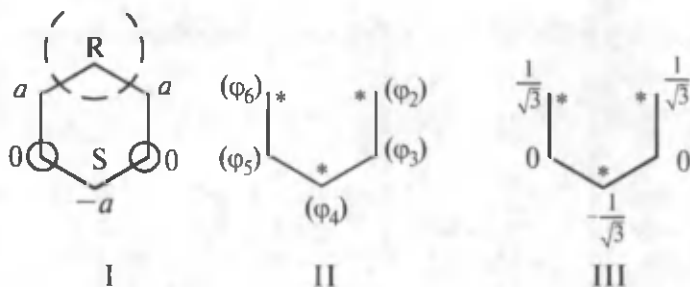
$$q_2 = (C_2)^2 = \left(\frac{1}{\sqrt{7}}\right)^2 = \frac{1}{7} = 0,14,$$

$$q_4 = 0,14; \quad q_6 = 0,14.$$

Qolgan 7 ta π -elektron barcha uglerod atomlarida bittadan taqsimlanganidan (4.19-rasm, D), to'la taqsimlanish 4.19-rasm, E dagi ko'rinishda bo'ladi.

Xuddi shu usulda benzol uchun koeffitsiyentlarni aniqlaymiz. Ma'lumki, benzol juft AU, unda bog'lamaydigan MO yo'q. Longe-Xiggins teoremasini bog'lamaydigan MO bo'lmagan AU larga tatbiq etib bo'lmaydi. M.Dyuar juft AU larni toq AU larga aylantirish uchun juft AU molekulasini hayolan ikkita toq qismlarga ajratishni tavsiya qilishdi. Unga ko'ra, benzolni C—H va

siklopentadiyenil — sistemadan iborat fragmentlarga ajratiladi:
 Birinchi fragment



$R(C-H)$ uchun bog‘lamaydigan MO dagi AO oldidagi koef-
 fisiyent birga teng:

$$a_{or}^* = 1.$$

U holda (4.25) formula

$$L^{(r)} = \left| 2 \left(\sum_{os} b_{os} \right) - \beta \right| \quad (4.27)$$

ko‘rinishga keladi. Benzil-aniondagiga o‘xshash

$$\begin{aligned} \Psi_{\text{bog‘lamaydigan MO}} &= C_2 \cdot \varphi_2 + C_3 \cdot \varphi_3 + C_4 \cdot \varphi_4 + C_5 \cdot \varphi_5 + C_6 \cdot \varphi_6 \\ C_3 = C_5 = 0 \quad &\text{bo‘lgani uchun} \end{aligned} \quad (4.28)$$

$$\Psi_{\text{bog‘lamaydigan MO}} = C_2 \cdot \varphi_2 + C_4 \cdot \varphi_4 + C_6 \cdot \varphi_6$$

$$C_2 = a; \quad C_4 = -a; \quad C_6 = a$$

Me‘yorlash shartiga ko‘ra:

$$\begin{aligned} C_2^2 + C_4^2 + C_6^2 &= 1; \\ (a^2) + (-a^2) + (a^2) &= 1; \\ 3a^2 &= 1; \quad a^2 = \frac{1}{3}; \quad a = \frac{1}{\sqrt{3}}. \end{aligned}$$

Topilgan koeffitsiyentlar III formulada ko‘rsatilgan.

Tsiklopentadiyenil — fragmentida ikkita chekka uglerod atomi mavjud. Ma’lumki, koeffitsiyentlar yig‘indisi olinganda o‘rin olish reaksiyasi boradigan I holatdagi uglerod atomi (R) ning har ikkala qo‘shnisi, ya’ni har ikkala uglerod atomi koeffitsiyentlari nazarda tutiladi. U holda:

* a «nol» deb o‘qiladi

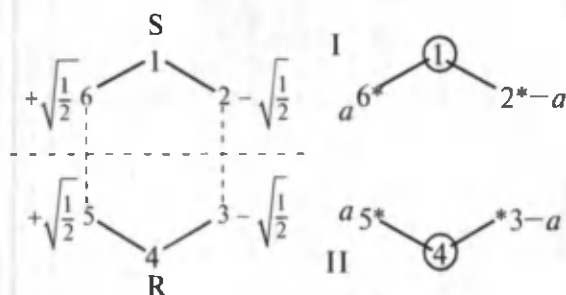
$$C_2 = b_{OS_2} = \frac{1}{\sqrt{3}}; \quad C_6 = b_{OS_6} = \frac{1}{\sqrt{3}};$$

(4.27) formula bo'yicha lokallanish energiyasini hisoblaymiz:

$$L^{(r)} = \left| 2 \left(\frac{1}{\sqrt{3}} + \frac{1}{\sqrt{3}} \right) - \beta \right| = |2(1,154) - \beta| = 2,308\beta.$$

Topilgan lokallanish energiyasi yuqorida benzol uchun aniqlangan xuddi shu kattalik 2,54 β ga yaqin. Aynan bir xil natija olinmaganiga sabab Longe–Xiggins va Dyuar usulining aniqligi kamligidir. Shu boisdan ushbu usulda hisoblangan lokallanish energiyasi boshqa usullar yordamida aniqlanganidan farqlash uchun, $L^{(r)}$ kabi belgilanadi.

Longe–Xiggins–Dyuar bo'yicha olinadigan natijalar yaqinlashgan bo'lishiga qaramay, bu usul qulay va kam vaqt oladi. Endi benzolni ikkita allil fragmentga ajratib hisoblashlar bajaramiz:



I fragment $\psi_{\text{bog'lamaydigan MO}} = C_1\varphi_1 + C_2\varphi_2 + C_6\varphi_6.$

II fragment $\psi_{\text{bog'lamaydigan MO}} = C_3\varphi_3 + C_4\varphi_4 + C_5\varphi_5.$

Fragmentlarning biri uchun koefitsiyentlar topilsa kifoya, chunki ikkinchisi shunga o'xshash.

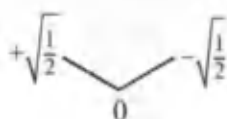
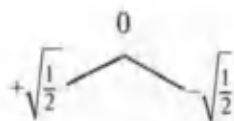
$C_1=0$ bo'lganidan

I fragment $\psi_{\text{bog'lamaydigan MO}} = C_2\varphi_2 + C_6\varphi_6; \quad C_2 = -a; \quad C_6 = a.$

Me'yorlash shartiga asosan:

$$\begin{aligned} C_2^2 + C_6^2 &= 1; \quad (-a)^2 + (a)^2 = 1 \\ 2a^2 &= 1; \quad a^2 = \frac{1}{2}; \quad a = \frac{1}{\sqrt{2}}. \end{aligned}$$

Demak,

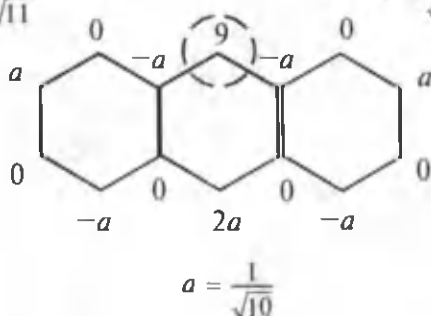
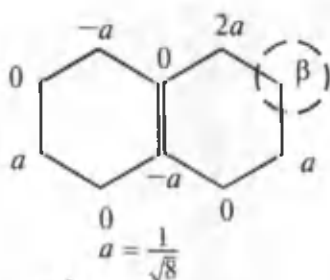
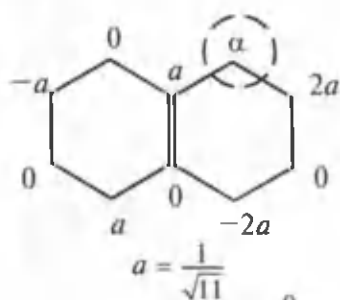


$$L^{(r)} = \left| 2 \left[(C_2 \cdot C_6) + (C_3 \cdot C_5) \right] - \beta \right| =$$

$$= \left| 2 \left[\left(\frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \right) + \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \right) \right] - \beta \right| = 2,31\beta;$$

$$L^{(r)} = 2,31\beta.$$

Avval chiqarilgan $2,31\beta$ ga juda yaqin natija olindi. Naftalin va antrasen uchun Longe–Xiggins–Dyuar usulida koeffitsiyentlarni topib, naftalindagi α , β , antrasendagi 1, 2, 9-holatlar uchun lokallanish energiyalarini hisoblang.

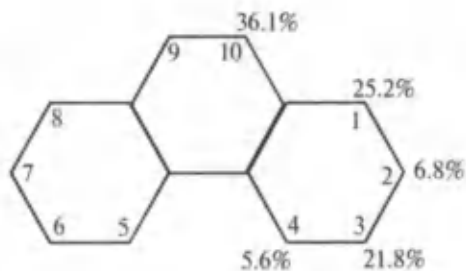
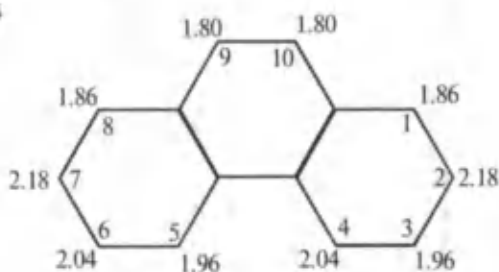
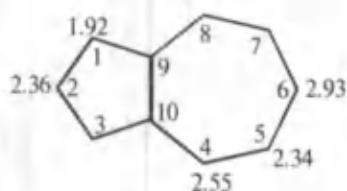


$2 \sum_{r,S} a_a b_{OS}$ yoki $2 \sum_S b_{OS}$ kattalikni reaksiya qobiliyat indeksi, ba'zan Dyuar indeksi ham deyiladi va n_r kabi belgilanadi. Unda

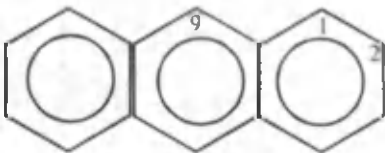
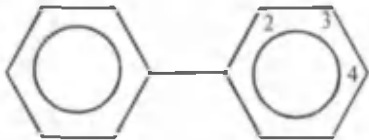
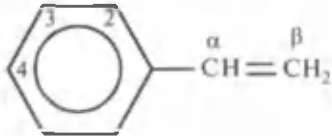
$$L^{(r)} = VL^{(r)} = |n(-\beta)| = n\beta.$$

4.3-jadvalda ba'zi A'ular uchun aniq va Longe—Xiggins—Dyuar usulida hisoblab topilgan reaksiya qobiliyat indekslari keltirilgan. Ko'rinib turibdiki, elektrofil, nukleofil, radikal o'rin olish reaksiyalarida naftalindagi C_1 va C_2 atomlar yuqori faollik ko'rsatadi. C_2 ga nisbatan ham C_1 da reaksiya oson boradi, chunki lokallanish energiyasi kichik qiymatga ega. Antratsenda esa reaksiya tez kechadigan markaz 9-uglerod atomidir. Difenilda C_4 , stirolida β -holatdagi uglerod atomi o'rin olish reaksiyasi nisbatan juda tez boruvchi markaz hisoblanadi. Bu xulosalar tajriba ma'lumotlariga to'la mos keladi.

Azulen va fenantren uchun reaksiya qobiliyat indekslarini keltiramiz:



**Ba'zi organik birikmalar uchun ikki xil usula hisoblab topilgan
lokallanish energiyalari**

Birikma	Atom (<i>r</i>)	Lokallanish energiyasi (-b birligida)	
		$L^{(r)}$	$L^{(v)}$
Benzol	6-tauglerod atomi uchun ham	2,536	2,31
 Naftalin	1	2,299	1,81
	2	2,480	2,12
 Antrasen	1	2,25	1,57
	2	2,40	1,89
	9	2,01	1,26
 Difenil	2	2,400	2,07
	3	2,544	2,31
	4	2,447	2,07
 Stirol	α	2,424	2,00
	β	1,704	1,51
	2	2,370	2,00
	3	2,546	2,31
	4	2,424	2,00

Tajribada azulenda elektrofil o'rin olish haqiqatdan ham, 1 uglerod atomida borishi kuzatiladi. Fenantrenda nitrolash reaksiyalarida olinadigan mononitrohosilalarning sarfi (formulada u foizlarda berilgan) ham reaksiyon qobiliyat indeksining kichik qiymatlariga muvofiq keladi. Bitta molekula ichidagi faol markazlarni reaksiyon qobiliyat indeksi—lokallanish energiyasidan foydalanib aniqlash mumkin.

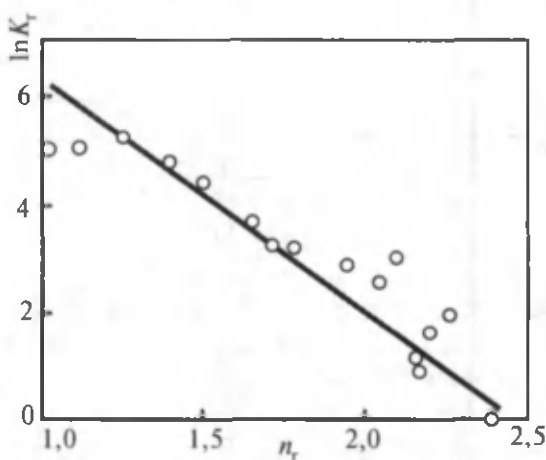
Turli alternant uglevodorodlardagi o‘rin olish reaksiyalarining tezligini taqqoslash uchun Ingold raqobatli nitrolash usulidan foydalandi. Uning mohiyati benzol va boshqa AU aralashmasini kam miqdor nitrolovchi reagent bilan nitrolash hamda aralashmada hosil bo‘lgan benzol va AU nitrohosilalarining miqdorini tajribada aniqlashdan iborat. Nitrohosilalar miqdori ayni AU ning benzolga nisbatan qiyin yoki oson nitrolanishiga nitrolanish reaksiyasi konstantasiga to‘g‘ri proporsional. Bunda AU dagi nisbatan eng faol markaz nitrolanadi. Benzoldagi oltita uglerod atomi ham ekvivalent bo‘lgani uchun, faol markaz sifatida undagi istalgan uglerod atomini qabul qilish mumkin. Demak,

$$\frac{m_{\text{nitro AU}}}{m_{\text{nitrobenzol}}} = \frac{K_r}{K_B} = K_n \quad \text{yoki} \quad f.$$

Bunda: m_{nitroAU} — r holat (uglerod atomi) nitrolanishidan hosil bo‘ladigan nitrohosila miqdori; $m_{\text{nitrobenzol}}$ — benzoldagi bitta uglerod atomi nitrolanishidan olinadigan nitro-hosila; K_r — AU dagi r uglerod atomi nitrolanishining tezlik konstantasi; K_B — benzoldagi istalgan uglerod atomi nitrolanishining tezlik konstantasi; K_n — parsial tezliklar omili.

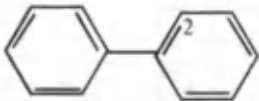
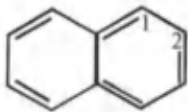
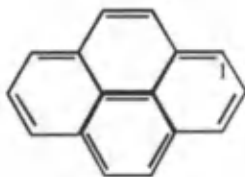
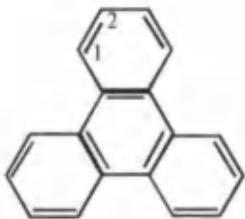
Parsial tezliklar omili biror AU dagi faol markaz benzoldagi oltita holatning istalgan biriga nisbatan reagent bilan necha marta tezroq ta’sirlashishini ko‘rsatadi. Parsial tezliklar omili turli AU lar uchun taqqoslanganda ularning reaksiyaga kirishish qobiliyati bir-biridan keskin farq qilishi ko‘rinadi (4.4-jadval).

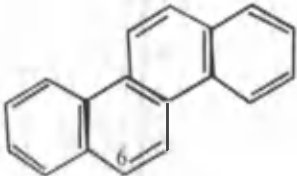
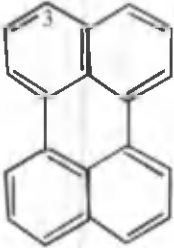
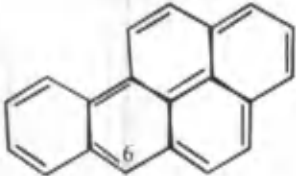
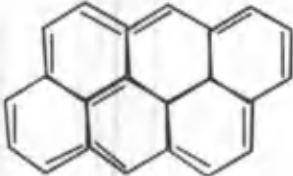
Parsial tezliklar omili logarifmi bilan reaksiyon qobiliyat indeksi o‘rtasida chiziqli bog‘lanish mavjud (4.20-rasm).



4.20-rasm. AU larni nitrolash reaksiyalarida $\lg K_r$ va n_r ning o‘zaro bog‘liqligi.

Turli birikmalar uchun parsial tezliklar omilining qiymatlari

Birikma	Atom	Parsial tezliklar omili, r	Lokallanish energiyasi (reaksiyon qobiliyat indeksi)
Benzol	Istalgan uglerod atomi uchun	1	2,31
 Difenil	2	30	2,07
 Naftalin	1	470	1,81
	2	50	2,12
 Fenantren	1	360	1,86
	2	92	2,18
	3	300	2,04
	4	79	1,96
	9	490	1,80
 Piren	1	17 000	1,51
 Trifenilen	1	600	2,00
	2	600	2,12

 Arizen	6	3 500	1,67
 Perilen	3	77 000	1,34
 Benzopiren	6	108 000	1,34
 Koronen	Istalgan bir holat	1 150	1,80
 Antantren	6	156 000	1,03

To'g'ri chiziqning tangensi almashinuv integrali (β) ning qiymatini beradi. Shunday qilib, molekuladagi atomlar uchun lokallanish energiyasini bilish, o'sha atomlarning nisbiy reaksiyaga kirishish qobiliyati to'g'risida qiyosiy xulosa chiqarishga imkon beradi. Lokallanish energiyasini «g'alayonlanish» nazariyasidan foydalanib aniq hisoblab topish mumkin. O'tuvchan holatni molekulaning g'alayonlangan holati deb qarab, ushbu holatga muvofiq keluvchi p-elektronlar energiyasi hisoblanadi. Dinamik usul statik, empirik usullarga nisbatan birmuncha ishonchli natijalar olishga imkon beradi va ko'p qo'llaniladi. Lekin ba'zi kamchiliklarga ega va ularga statik usulni ko'rib chiqilganda to'xtab o'tiladi.

Kinetik izotop ta'siri. Ta'sirlashayotgan molekullarning qaysi biri faol markaz — reaksiya boshlanadigan bo'lak rolini o'ynashini aniqlash juda muhim bo'lib, u o'tuvchan holatning tuzilishi to'g'risida xulosa chiqarishga imkon beradi. Reaksiya boradigan ushbu qismda jarayon bog' uzilishi bilan borsa va reaksiyaning tezligi shu bosqich bilan belgilansa, faol markazni aniqlash yanada muhim ahamiyat kasb etadi. Faol markazni aniqlashda ko'pincha kinetik izotop ta'sirdan foydalaniladi. By ta'sir vodorod va deyteriy, kamdan-kam hollarda tritiy uchun xos bo'lib, usul C—H bog'ning C—D bog'ga nisbatan 5—8, C—T bog'ga qaraganda 20—30 marta oson uzilishiga asoslanadi. Bunga sabab H , D , T massalaridagi farqdir. Mexanika qonunlaridan ma'lumki, tebranish chastotasi va energiyasi bog'ning barqarorligiga to'g'ri, tebranayotgan zarrachalar massasiga teskari proporsional:

$$E = h \cdot \nu = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{x}{m}}$$

Formulada: x — bog' barqarorligi; m — zarracha massasi; E — tebranish energiyasi; ν — shu zenergiyaga muvofiq keluvchi chastota. Vodorod atomlari deyteriy yoki tritiyga almashtirilganda, bog' barqarorligi vodorod va tritiyda bir xil bo'lishiga qaramasdan tenglamada ildiz ostidagi kasr maxraji tritiy uchun katta, deyteriy va protiy uchun kichik bo'ladi. E — molekuladagi atomlarning normal holatidagi tebranma harakat energiyasi bo'lib, u deyteriy va tritiyda vodorodga nisbatan kichik. Demak molekulani faol holatga o'tkazish, undagi atomlarning tebranish tezligini oshirish uchun deyteriy va tritiyda vodorodga nisbatan ko'p energiya sarflash kerak bo'ladi. Buni C—D va C—T bog'larning faollanish energiyasi C—H ga nisbatan yuqori ham deyiladi. Bu C—D va C—T bog'lar

C—H bog'ga qaraganda qiyin uziladi, C—D yoki C—T va C—H bog'larning uzilishi bilan boradigan reaksiyalar tezligi bir-biridan farq qiladi degan so'zdir.

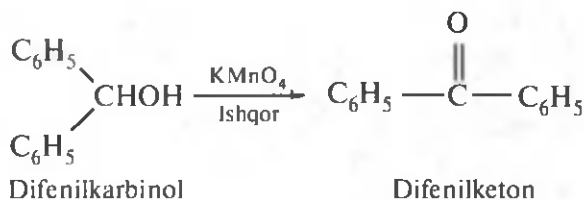
Aslida, C—H bog' vodorodining deyteriyga almashtirilishi molekulaning qaysi qismida bo'lishidan qat'iy nazar reaksiyada ko'p energiya sarflanishiga sababchi bo'ladi. Lekin bizni faol markaz—reaksiya tezligini belgilaydigan bog'ning oson yoki qiyin uzilishi qiziqtirgani uchun, xuddi shu markazdagi C—H bog' vodorodi deyteriyga almashtiriladi. Almashtirish faol markazdan boshqa qismlarda qilinganda, reaksiya tezligiga ta'sir ko'rsatmaydi. K_H/K_D nisbat 7 gacha, K_H/K_T esa 16 martagacha reaksiya tezligini pasaytiradi (25°C da).

Reaksiyalar mexanizmini aniqlashda faqat K_H/K_D yoki K_H/K_T dan emas, boshqa izotoplar tezliklaridagi farqdan foydalanish ham mumkin. Masalan, ba'zan K_{12C}/K_{14C} , K_{12C}/K_{13C} , K_{14N}/K_{15N} , K_{16O}/K_{18O} , K_{32S}/K_{34S} , K_{35Cl}/K_{37Cl} izotoplar ana shularga kiradi. Lekin ushbu izotoplar uchun keltirilgan nisbatlar 1,01—1,06 dan oshmagani va sezilarli bo'lmagani sababli, ularni kuzatish uchun juda aniq o'lchashlar talab qilinadi.

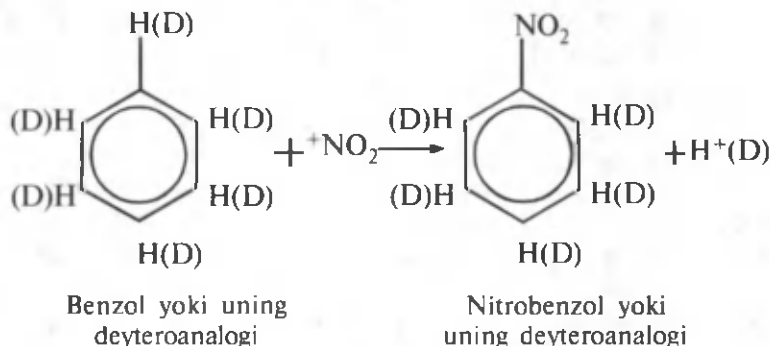
Reaksiyalarda faol markaz rolini bitta yoki bir necha C—H guruh o'tashi va ular o'tuvchan holatning tuzilishida ishtirok etishi mumkin. Bunday hollarda shu atom yoki atomlar guruhi o'tuvchan holatda qatnashishini aniqlash uchun vodorod atomi yoki atomlarini deyteriyga almashtiriladi. Reaksiya tezligining ushbu almash-tirish bo'lmagandagiga nisbatan pasayishi, ayni atomning o'tuvchan holat tuzilishida ishtirok etishini bildiradi. Buni birlamchi kinetik izotop ta'sir deyilishi ma'lum. Agar atom o'tuvchan holatda ishtirok etmasa, ta'sirlashayotgan markazga qo'shni bo'lsa, uning deyteriyga almashtirilishi reaksiya tezligini deyarli o'zgartirmaydi yoki juda kam o'zgartiradi. Ushbu hodisa ikkilamchi kinetik izotop ta'sir deb ataladi.

Bunday ta'sir faol markaz qo'shni uglerod atomlariga ta'sir ko'rsatadigan hollarda, masalan, tetraedrik uglerod atomi trigonal gibridlanishga o'tganda kuzatiladi. Birinchi holda ikki xil reaksiya tezlik konstantalari tajribada o'lchansa $K_H/K_D > 1$ natija olinadi. Ikkinchi holatda $K_H/K_D < 1$ natija kuzatiladi.

Birlamchi va ikkilamchi izotop ta'sirlarga misollar keltiramiz. Difenilkarbinolning ishqoriy muhitda kaliy permanganat bilan oksidlanib, benzofenon hosil qilish reaksiyasi

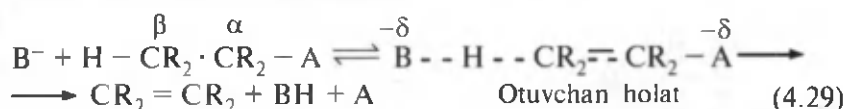


deyteroanalog $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CDOH}$ bilan o'tkazilganda, reaksiya tezligi 7 martaga yaqin kamayadi. Benzol va uning deyteroanalogini nitrolash reaksiyalarining tezligi esa deyarli bir xil:



Birinchi holda C—H bog' o'tuvchan holatda ishtirok etadi. Ikkinchisida esa qatnashmaydi. Birinchi reaksiyada C—H bog'ning uzilishi reaksiya tezligini belgilaydigan, ikkinchisida esa, unga ta'sir ko'rsatmaydigan bosqichda sodir bo'ladi.

Ajralish reaksiyalari mexanizmini aniqlashda ham birlamchi izotop ta'sirdan foydalanilgan:



$\text{B}^- = \text{OH}^-$, RO^- , NH_2^- , CH_3COO^- yoki neytral molekula (amin) $\text{A} = \text{X}$ galogenid anion, sulfonat RSO_3 yoki karboksilat RCOO guruh, ammoniy, sulfoniy, oksoniy yoki fosfoni kationlar bo'lishi mumkin. Yshbu reaksiyalarda vodorodning ketuvchi guruh A joylashgan uglerod atomiga nisbatan β -holatdan ajralishi, α - va β - vodorod atomlari deyteriyga almashtirib, deyteroanalog reaksiyasi tezligini deyteroalmashinmagan birikmaniki bilan taqqoslash asosida isbotlangan.

Jarayonlarda α -deyteroanalog bilan almashinmagan birikmaning reaksiya tezliklarining bir xilligi kuzatilgan (ikkilamchi kinetik izotop ta'sir).

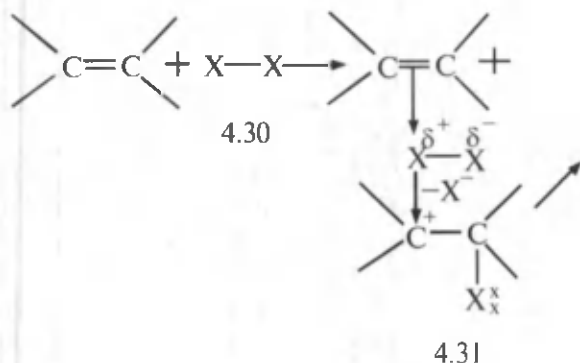
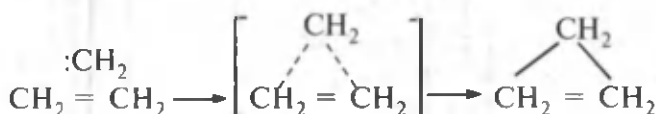
β -deyteroanalogda esa reaksiya tezligi almashinmagan birikmanikiga nisbatan kamayadi. Bu ajralish reaksiyalarida vodorod atomi β -holatdan ketishini tasdiqlaydi. Aytilganlarni reaksiya tenglamasi (4.29) ham isbotlaydi. β -vodorod atomi – C–H bog‘ning o‘tuvchan holat tuzilishida ishtirok etishi reaksiya tenglamasidan ko‘rinib turibdi.

O‘tuvchan holat turlari. Organik reaksiyalar turli-tuman bo‘lgani uchun ularda hosil bo‘ladigan o‘tuvchan holatlar ham xilma-xil. O‘tuvchan holatlar uch, to‘rt, besh va olti a‘zoli bo‘lib, halqasimon tuzilishga ega.

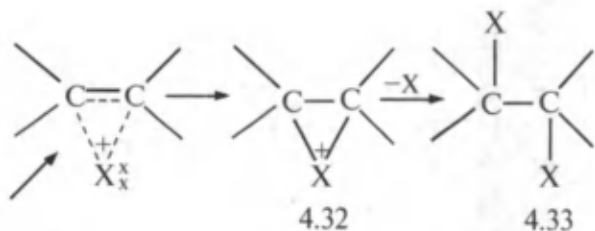
Faollangan komplekslar hosil bo‘lishi bilan amalga oshadigan reaksiyalardan ba‘zilarini ko‘rib o‘tamiz.

Uch a‘zoli o‘tuvchan holatning hosil bo‘lishi. Bunga karbenning hamda galogenlarning qo‘shbog‘ga elektrofil birikishi, shuningdek, uglerod skeleti o‘zgarishi bilan boradigan pinakolin va retropinakolin qayta guruhlanishlar misol bo‘ladi:

Galogen va etilen molekulari qutbsiz bo‘lishiga qaramasdan, galogen π -bog‘ bulutiga yaqinlashganda uning molekulasidagi bog‘ hosil qilib turgan elektron juft bu bulutdan qochishi natijasida molekula qutblanadi*. Natijada galogen molekulasidagi bog‘ geterolitik uziladi. Qutblanish idish devorlari yoki reaksiya qutbli moddalar ishtirokida olib borilsa, shular ta‘sirida sodir bo‘lishi mumkin:



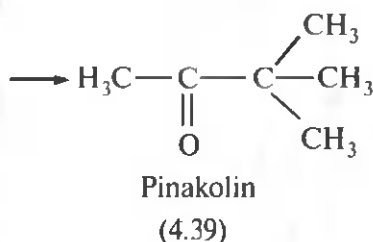
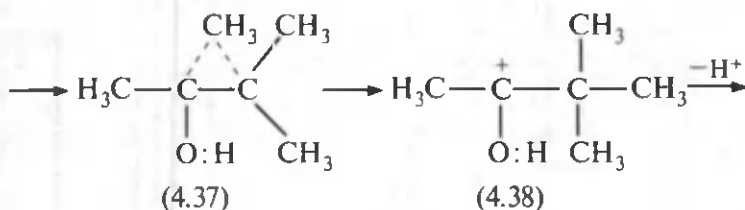
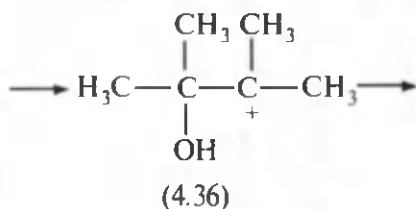
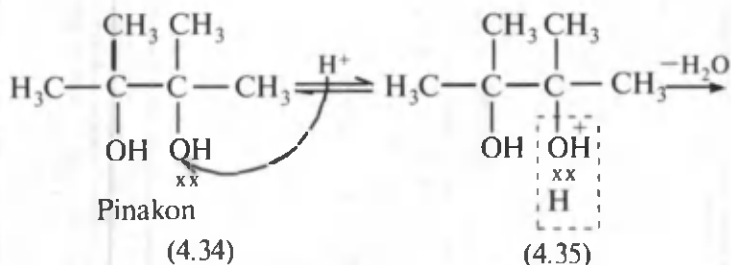
* Bu reaksiya qo‘shbog‘ga elektrofil birikish reaksiyalariga to‘xtalganda batafsil ko‘rib chiqilgan (VI bob).



Reaksiyada dastlab p-kompleks (4.30) hosil bo'ladi. U keyin karbokation (4.31) yoki o'tuvchan holat (4.32) ga aylanadi. O'tuvchan holat (4.32) galogenid – kation (4.33) ga o'tadi. Kation yassi tuzilishga ega. Molekula tekisligi formula yotgan qog'oz tekisligiga perpendikulyar joylashgan bo'lib, galogid–kation molekulaning bizga qaragan tomonida joylashgan. Kation (X^+) musbat zaryadlanganligidan har ikkala $C-X^+$ bog'ni ham kuchli qutblantiradi va elektron bulutlarni o'ziga tortib, uglerod atomidagi elektron bulut zichligini kamaytiradi. Natijada har ikkala uglerod atomi ham anion (X^-) hujum qilishi uchun qulay markazga aylanadi. Ularning qaysi biriga anion hujum qilishining ahamiyati yo'q. Hujum X^+ ning qarama-qarshi, ya'ni formula yotgan qozoz tekisligining narigi tomonidan sodir bo'ladi. Chunki anion galogeniy – kationga hajmdor X^+ tomondan yaqinlasha olmaydi. Natijada, trans-birikish sodir bo'ladi. Trans-birikish reaksiya xaqiqatan ham (4.32) o'tuvchan holat hosil bo'lishi bilan kechishini tasdiqlaydi. O'tuvchan holat (4.32) da C, C, X atomlar halqa hosil qilib, qo'shbog'ning ikkita elektroni orqali bog'langan. Qo'shbog' (4.30)→(4.31) o'tishda X^+ ga elektron juftini berib, $C-X$ ni bog' hosil qiladi. $C-X$ bog' jufti uchta atom o'rtasida taqsimlangan.

Bunday birikmalar ko'p uchraydi. Vodorodning molekulyar ioni H_2^+ , diboran B_2H_6 , noorganik benzol $B_3N_3H_6$ shular jumlasidandir. Ularni elektron etishmagan birikmalar deyilishi ma'lum. Ikki elektronli normal kovalent bog' hosil bo'lishi uchun bu birikmalarda elektronlar etishmaydi. O'tuvchi holat (4.32) da ham ana shunday bog' mavjud bo'lganidan, uning tuzilishi uzuq-uzuq chiziqlar bilan ifodalangan. O'tuvchan holat (4.32) galogeniy – ionga aylanganda galogen atomi o'zining umumlashmagan juftlaridan birini $C-X$ bog' hosil qilish uchun sarflaydi. Darhaqiqat, $C-X$ bog' normal kovalent bog'dir. Tuzilish esa ammoniy va oksioniy kationlarinikiga o'xshash.

Pinakolin va retrapinakolin qayta guruhlanishlarni ko'ramiz. Reaksiyalarda kislota (H^+)lar katalizator rolini o'ynaydi:



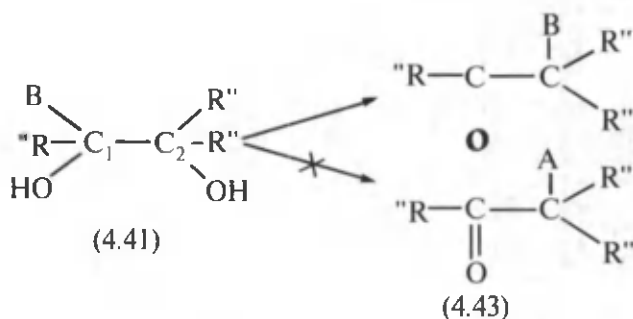
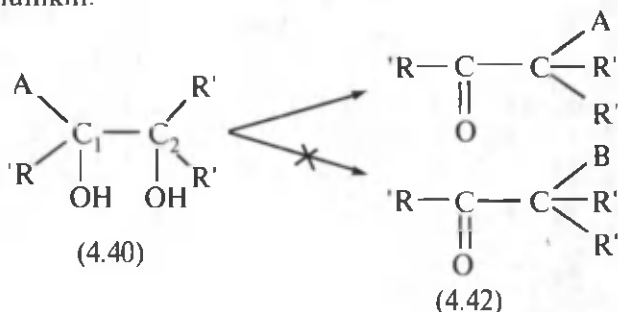
Reaksiyada metil radikali C_1 dan C_2 ga siljiydi. Metil guruh $C_1 > C_2$ siljishda o'zi bilan birga valent elektron juftini olib o'tadi. Tajribalar ko'rsatishicha, metil guruh C_1 dan butunlay uzilib C_2 ga o'tmaydi. O'tuvchan holat (4.37) qolib, (4.36) $\rightarrow$ (4.38) o'tish sodir bo'lmaydi. Metil guruh butun siljish davomida bog'langan holatda bo'ladi. Bu fikrni uchta dalil tasdiqlaydi. Eng avvalo, siljuvchi guruh metil bo'lmasdan asimmetrik uglerod atomi

($a-\overset{b}{\underset{|}{\text{C}}}-v$) ni tutsa, reaksiyaning oxirgi mahsuloti (4.39) da uning konfiguratsiyasi o'zgarmaydi. Asimmetrik markaz bo'yicha qaysi

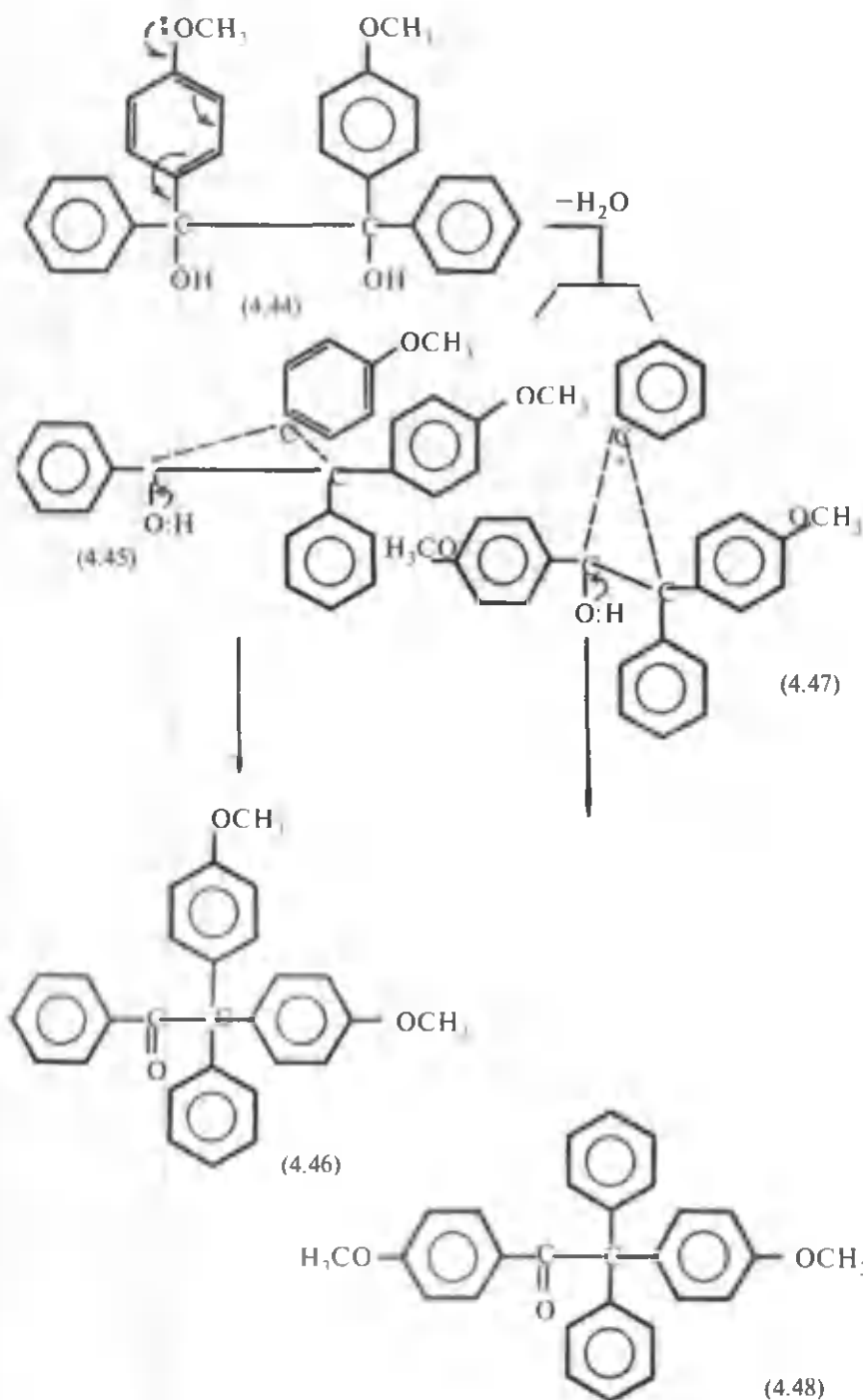
izomer olingan bo'lsa, o'sha izomer hosil bo'ladi. Agar ($a-\overset{b}{\underset{|}{\text{C}}}-v$)

guruhning siljishi uning C_1 dan butunlay uzilishi bilan sodir bo'lsa, «jarayonda» uning konfiguratsiyasi o'zgarishi — reaksiyada boshqa izomer hosil bo'lishi kerak edi. Bu esa siljuvchi guruh hali C_1 dan uzilmasdan C_2 ga birikishini, (4.37) ning haqiqatan ham mavjudligini, (4.36)→(4.38) o'tish sodir bo'lmashligini ko'rsatadi. Ikkinchidan tuzilishi va qayta guruhlanish reaksiyalari bir-biriga juda yaqin ikkita pinakonni aralashtirib, bir xil erituvchida qayta guruhlanisa (4.42) va (4.43) pinakolinlar hosil bo'lmaydi.

Siljuvchi A guruh C_1 dan butunlay uzilib, C_2 ga o'tsa, u ikkinchi pinakon (4.41) dagi C_2 uglerod atomiga siljishi va (4.43) pinakolin hosil bo'lishi ham mumkin edi. Lekin jarayon bu yo'nalishda bormaydi. Siljuvchi B guruh xususida ham shunday deyish mumkin:

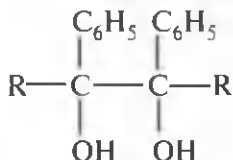


Uchinchidan, o'tuvchan holat (4.37) ning barqarorligini oshiruvchi, uglerod atomidagi musbat zaryad miqdorini kamaytiruvchi — siljuvchi guruh elektron-donor bo'lgan omillar qayta guruhlanish reaksiyasining borishini osonlashtirishi zarur. Quyidagi qayta guruhlanish reaksiyasi buni tasdiqlaydi:



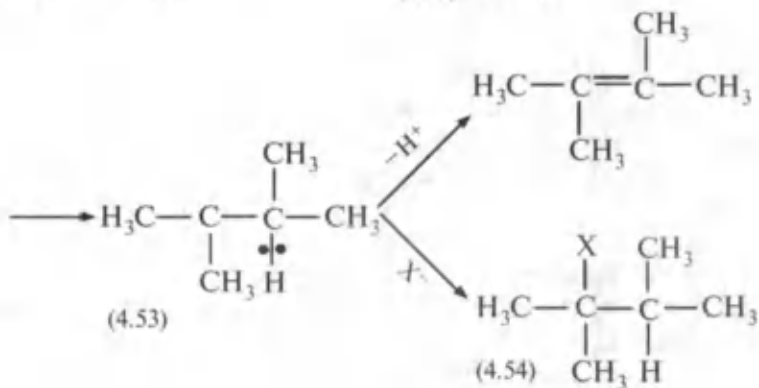
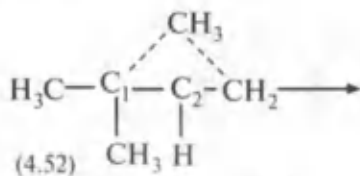
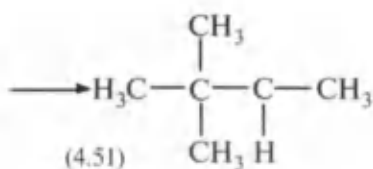
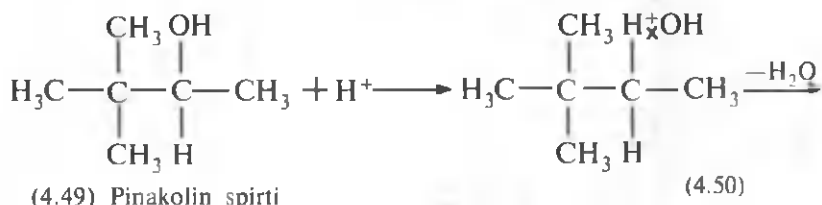
Reaksiya natijasida (4.48) emas, (4.46) mahsulot hosil bo'ladi. Chunki (4.44) dagi para- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ guruh C_6H_5 ga nisbatan kuchli elektron-donor va (4.45) o'tuvchan holat (4.47) ga nisbatan barqaror. 4.44 ning ortoizomerining qayta guruhlanishi, yuqorida ko'rilgan para-izomernikiga qaraganda taxminan ming marta sekin boradi. Bunga fazoviy omillar sababchidir.

Ushbu tipdagi



birikmalar qayta guruhlanganda alkil emas, C_6H_5 radikalning siljishi kuzatiladi. Chunki benzol xalqasida delokallanish uchun imkoniyat mavjud bo'lganidan, musbat zaryad shu halqaga tarqaladi. Alkil radikallarda esa musbat zaryadning delokallanishi uchun bunday imkoniyat mavjud emas.

Retropinakolin qayta guruhlanish quyidagicha amalga oshadi:



Retropinakolin qayta guruhlanish pinakolin qayta guruhlanishning aksidir. Pinakolin qayta guruhlanishda metil guruh ikkilamchidan ikkilamchi yoki uchlamchi uglerod atomi — ko'p tarmoqlanish tomon, retropinakolinda esa uchlamchidan ikkilamchi yoki tenglamadagidek birlamchi uglerod atomi tomon siljiydi. Retrapinakolin qayta guruhlanishni Vagner-Meyerveyn qayta guruhlanishi ham deyiladi. (4.53) kationga birikuvchi anion X^- reaksiyada katalizator sifatida ishtirok etuvchi mineral kislotaning anionidir.

O'tuvchan holat (4.52) da metil guruh hali C_2 ga o'tib ulgurmasdan, C_2 dagi vodorod atomi proton ko'rinishida ajrala boshlaydi va C_1-C_2 o'rtasida qo'shbog' hosil bo'ladi. Metil guruh uzoqlashayotgan C_1 uglerod atomiga anion X^- ning hujumi tufayli (4.54) mahsulot olinadi. Metil guruh uzoqlasha boshlashi bilan C_1 atomda ortiqcha musbat zaryad hosil bo'ladi. Chunki bu guruh elektron juftni o'zi bilan olib ketadi. Ushbu musbat zaryad C_1 atomga anionning yaqinlashishini osonlashtiradi.

To'rt a'zoli o'tuvchan holatlar kam uchraydi. Lekin besh, ayniqsa olti a'zoli o'tuvchan holatlar juda ko'pchilik reaksiyalarda hosil bo'ladi. Masalan, alken, alkin va nitrillarga 1,3-diqutbli birikish reaksiyalari besh a'zoli o'tuvchan holat orqali kechadi. Olti a'zoli o'tuvchan holatning hosil bo'lishi esa diyenlarnng dimerlanishi β -kislotalarning dekarboksil-lanishi, Klayzen qayta guruhlanishi, spirtlarning degidratlanishi, murakkab efirlarning kislotali va ishqoriy muhitda gidrolizlanishi, Kannisaro reaksiyasi, kislotali va ishqoriy muhitda boradigan aldol kondensatlanish reaksiyalarida kuzatiladi.

Barcha halqasimon o'tuvchan holatlarda elektron juftlar halqa bo'ylab sinxron siljiydi. Bir vaqtning o'zida juft uzoqlashayotgan atomga anion yaqinlashadi. Natijada ta'sirlashayotgan molekullardagi bog'larni uzish uchun energiya sarf qilishga zarurat qolmaydi. Molekulani faollangan holatga o'tkazish uchun zarur bo'lgan energiya xuddi shu reaksiya halqasimon o'tuvchan holat hosil qilmay kechgandagina nisbatan juda kichik. Bog'ning uzilishi va hosil bo'lishi sinxron sodir bo'lganidan, uning uzilishi uchun sarflanadigan energiyani bog' hosil bo'lganda chiqadigan energiya qoplab boradi. Shu boisdan ko'pchilik reaksiyalar halqasimon o'tuvchan holatlar hosil bo'lishi bilan kechadi.

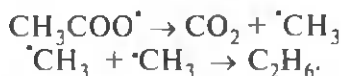
Suyuq fazadagi reaksiyalar. Suyuq moddalar o'rtasida boradigan reaksiyalar gazlarnikidan farq qiladi. Organik reaksiyalarning ko'pchiligi suyuq fazada boradi. Suyuqliklarda molekullar orasidagi masofa gazlarnikidan bir necha o'n marta qisqa va o'rtacha harakat

uzunligi kichik. To'qnashishlar chastotasi hamda molekular o'rtasidagi ta'sirlashish kuchli va reaksiyalar gazlardagiga nisbatan tezroq boradi. Umuman suyuqliklar uchun o'rtacha harakat uzunligi degan tushuncha to'g'ri kelmaydi degan qarashlar mavjud. Chunki suyuqliklarda har bir molekula har bir daqiqada bir qancha boshqa molekular bilan o'rab olingan bo'ladi. Gazlar molekulari bundan mustasno. Shu boisdan to'qnashishdan keyin suyuqlik molekulari gazlardagidek birdaniga ajrab ketmasdan, muayan vaqt davomida birga bo'ladi. Bu vaqt 10^{-11} s atrofida bo'lib, to'qnashish vaqti 10^{-13} s ga nisbatan ancha katta.

Reaksiya eritmada borganda, to'qnashayotgan va to'qnashib ulgurchan zarrachalarni erituvchi molekulari o'rab olib, ularning ajralishini qiyinlashtiradi. Go'yo erituvchi molekularidan iborat «qobiq» hosil bo'ladi. Bu hodisani ba'zan zarrachalar erituvchi molekulari hosil qilgan hujayrada bo'ladi deyiladi. Diasetil peroksidning gaz va suyuq fazalardagi parchalanish reaksiyasini o'rganish bu hulosani tasdiqlaydi. Reaksiya gaz fazada borganda uning oxirgi mahsuloti etandir:



Diatsetilperoksid

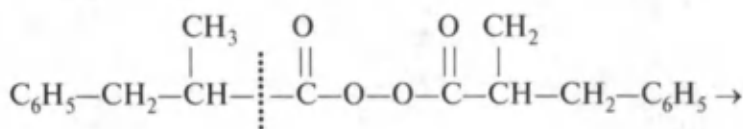


Reaksiya muhitiga yod bug'lari kiritilsa, etan o'rniga metil yodid ajraladi:

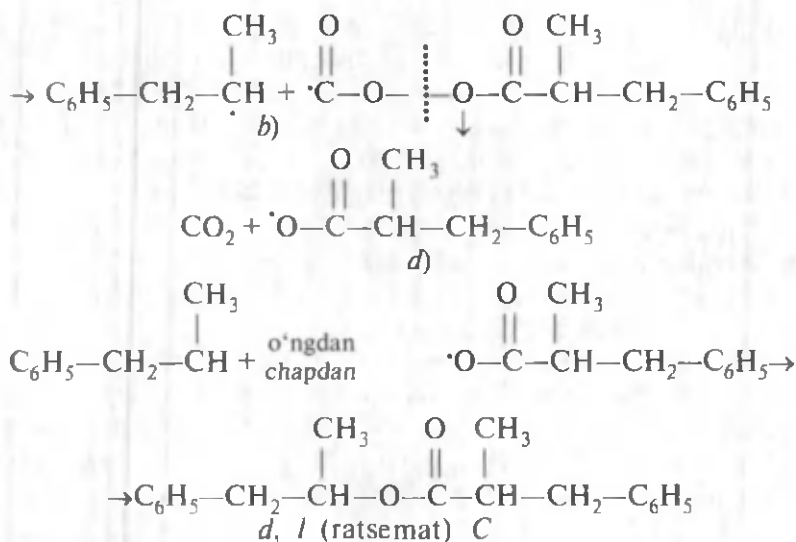


Reaksiya erituvchida olib borilsa aralashmaga yod kiritilganda CH_3J hosil bo'lmasdan faqat etan olinadi. Sababi, ikkita metil radikali yod molekulari bilan to'qnashishga ulgurmasdan avval o'zaro birikib, etan hosil qiladi.

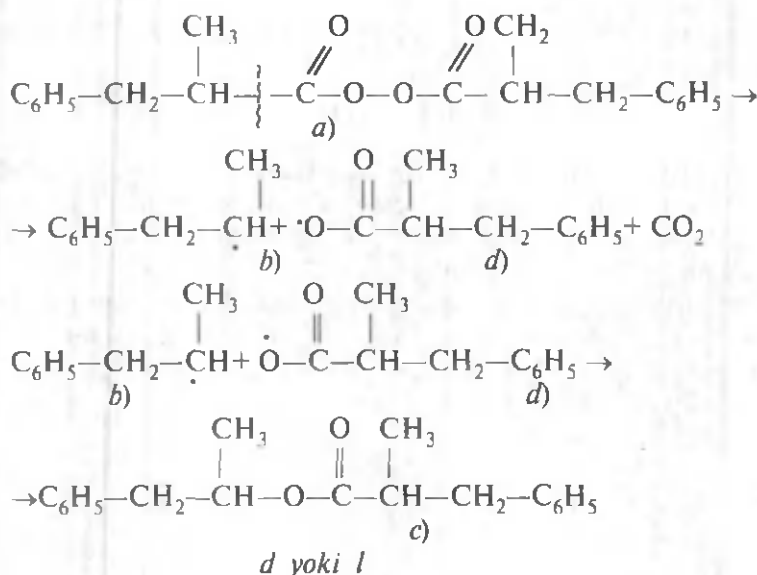
β -fenilizopropilperoksid (a) ning parchalanish reaksiyasi erituvchi (CCl_4) ishtirokida va erituvchisiz olib borilsa ham ikki xil mahsulot yuzaga keladi. Reaksiya erituvchisiz olib borilganda:



a)



Ikkinchi bosqichda 1-fenil-2-propil radikal *b* ga karboksil radikal *d* hujum qiladi. *b* radikal uglerodi sp^2 -gibridlangani va yassi tuzilishli bo'lganidan, unga radikal (*d*) o'ngdan va chapdan hujum qilishi mumkin. Shunga ko'ra, *d*- va *l*-izomerlar aralashmasi — rasemat murakkab efir hosil bo'ladi. Reaksiya erituvchi (CCl_4) da olib borilganda esa



dastlabki (*a*) peroksid konfiguratsiyasi 75% o'zgarishsiz qoladi. Chunki *b* va *d* lar bitta erituvchi hujayrasida bo'lgani uchun, juda tez ta'sirlashib *c* mahsulotni hosil qiladi. Jarayon shu darajada tez boradiki, *d* radikal hosil bo'lgan paytdagi (*b*) ga nisbatan yo'nalishini o'zgartirishga ulgura olmaydi. Natijada konfiguratsiya saqlanadi. 25% radikallar bu oriyentatsiyani o'zaro birikishdan oldin o'zgartirishga muvaffaq bo'lsalar ham, dastlabki konfiguratsiya o'zgar olmaydi.

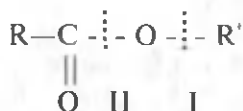
Shunday qilib, organik moddalar o'rtasidagi reaksiyalar eritmalarida olib borilganda reaksiya tezligiga erituvchi ta'sir ko'rsatadi. Etil spirtning gaz va suyuq fazalardagi oksidlanish reaksiyasining tezliklari taqqoslanadigan bo'lsa, to'qnashishlarni nazarda tutib hisoblangan suyuq fazadagi reaksiya tezligi gaz fazadagidan 5—6 marta katta bo'lishi kerak edi. Tajribada yuz martadan ortiq bo'lishi kuzatiladi.

Reaksiyalar mexanizmini aniqlash usullari

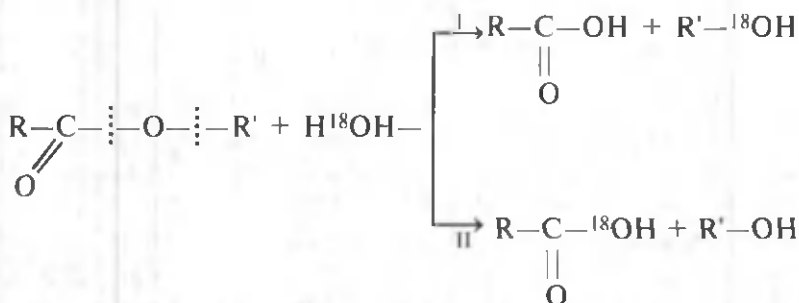
Reaksiya mexanizmini bilish uni zarur yo'nalishda olib borish sharoitlarini aniqlashga imkon beradi. Reaksiya mexanizmini aniqlashda turli usullardan foydalaniladi. Shulardan kinetik usullar ko'p qo'llaniladi. Kinetik usul yordamida olinadigan ma'lumotlardan foydalanish ko'p hollarda muayyan qiyinchiliklar bilan bog'liq. Sababi, aksariyat reaksiyalarda biz kiritgan moddalar emas, butunlay boshqa zarrachalar ishtirok etadi. Masalan, aromatik uglevodorodlar nitrolanganda reagent sifatida nitrat kislotasi ishlatiladi. Aslida esa nitrolovchi agent shu nitrat kislotadan hosil bo'ladigan nitroniy kationi (NO_2^+) dir Nitrolash reaksiyasining tezligini o'rganishda nitrat kislotasi konsentratsiyasining vaqt birligi ichida o'zgarishi asos qilib olinsa, shubhasiz, NO_2^+ va HNO_3 konsentratsiyalar nisbatini ham hisobga olish kerak bo'ladi.

Alkil galogenidlarning suvli eritmalarida gidrolizlanish jarayonini ko'rib o'tamiz. Reaksiyaning kinetik tenglamasi $v=[\text{RX}]$ kabi ifodalanadi va jarayon tezligi faqat alkil galogenidning konsentratsiyasiga bog'liqligi, erituvchi — suvning miqdori esa unga ta'sir ko'rsatmasligi aniqlangan. Lekin bu suv reaksiyada umuman ishtirok etmaydi degani emas. Suv ko'p miqdorda olinadi va muhit rolini bajaradi. Uning reaksiyada ishtirok etish-etmasligini aniqlash maqsadida gidrolizni boshqa biror erituvchida ozroq suv ishtirokida (suv bunda reagent vazifasini bajaradi) olib borilgan va reaksiya tezligi suvning miqdoriga ham bog'liqligi, ya'ni $v=[\text{RX}]\cdot[\text{H}_2\text{O}]$ topilgan.

Ushbu misollar kinetik usullar natijalariga asoslanib, reaksiya mexanizmini aniqlashga ko'p hollarda ehtiyotlik bilan yondoshish kerakligini ko'rsatadi. Reaksiyalar mexanizmini aniqlashda nishonli atomlardan foydalanish ishonchli natijalar beradi. Misol uchun murakkab efirlarning gidroliz reaksiyalarida bog' uzilishi ikki xil sodir bo'lishi mumkin:

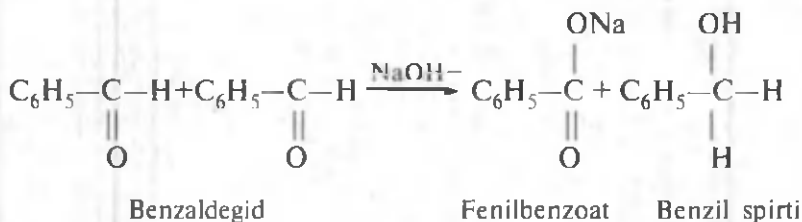


I da alkil-kislorod, II da asil-kislorod bog' uziladi. Qaysi bog' uzilishini aniqlash uchun gidrolizni ^{18}O izotopini tutuvchi suv ishtirokida olib borilgan:

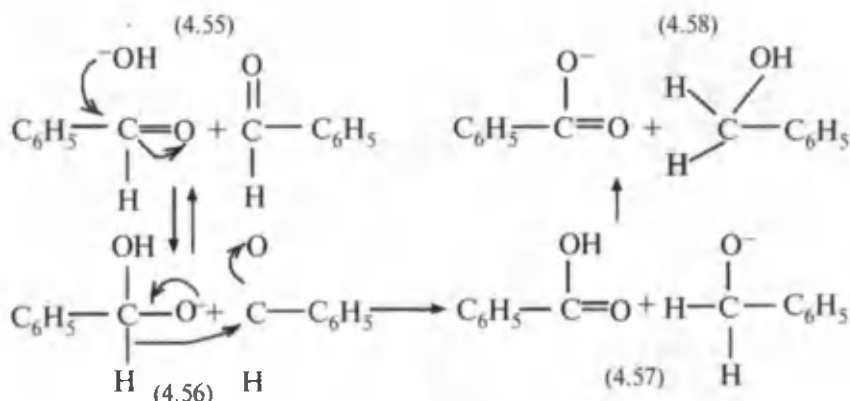


^{18}O izotopi kislota tarkibida topilgan va reaksiyada asil-kislorod bog' uzilishi aniqlangan. Alkil-kislorod bog' uzilsa, ^{18}O izotop spirt molekulasida topilgan bo'lur edi.

Kannitsaro reaksiyasi:

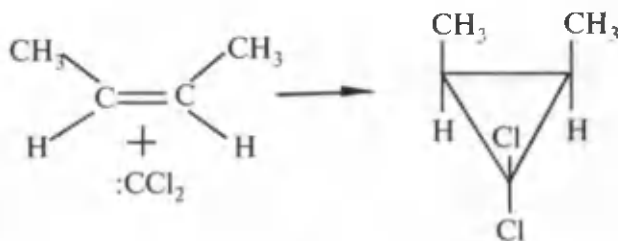


benzaldegidning konsentrlangan ishqorlar ishtirokida benzil spirt va benzoy kislota tuziga aylanish jarayoni mexanizmi ham «nishonli» atomlar usuli yordamida aniqlangan. Reaksiya quyidagi mexanizm bo'yicha amalga oshadi:



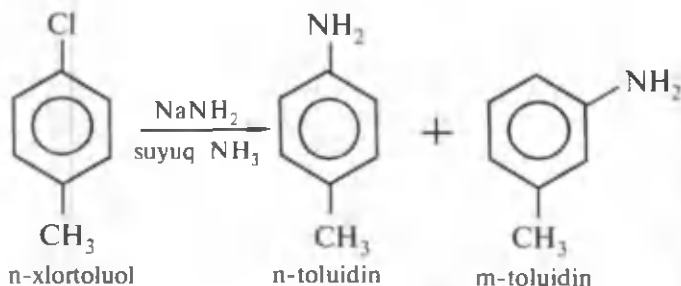
Dastlab anion ON^- bir molekula aldegidga birikadi (4.55). So'ngra benzaldegid (4.56) dagi vodorod atomi o'zining elektron jufti bilan gidrid ion ko'rinishida ikkinchi molekula aldegidga o'tadi. Hosil bo'lgan kislota va alkogolyat anion (4.57) nisbatan barqaror kislota anioni va benzil spirt (4.58) ga aylanadi. Reaksiyaning (4.56) bosqichida ikkinchi molekula aldegidga vodorod atomi birinchi molekuladan keladimi yoki uni suv molekulasi beradimi degan masalada o'yinlik kiritish uchun reaksiyani og'ir suv — D_2O ishtirokida o'tkazilib, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CDOH}$ tarkibli benzil spirt hosil bo'lmashligi aniqlandi va shu tariqa benzil spirt molekulasidagi ikkinchi vodorod atomini suv emas, ikkinchi molekula aldegid berishi isbotlandi.

Oraliq birikmalar usuli reaksiyada hosil bo'ladigan oraliq mahsulotlarni ajratib olib, ularning tuzilishi, xossalari bilgan holda uning mexanizmi to'g'risida xulosa chiqarishga asoslanadi. Oraliq mahsulot beqaror bo'lganda uni ajratib olib bo'lmaydi. Bunday hollarda uning hosil bo'lganligi spektroskopik usullar yordamida aniqlanadi. Oraliq modda juda beqaror bo'lsa, reaksiya aralashmasiga shu modda bilan barqaror birikma hosil qiluvchi reagent kiritiladi. Masalan, xloroform kuchli asoslar bilan gidrolizlanganda beqaror oraliq mahsulot sifatida elektronga o'ch dixlor-karben — $:\text{CCl}_2$ hosil bo'lishini tasdiqlash uchun reaksiyani elektronga boy sis-buten-2 ishtirokida o'tkazilgan. Bunda siklopropanning barqaror hosilasi hosil bo'ladi va u ajratib olingan:

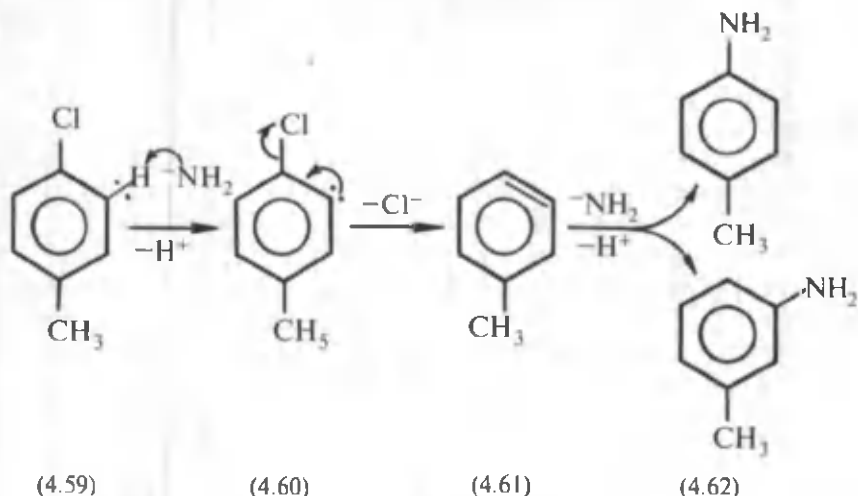


Ushbu reaksiya xloroform gidrolizida oraliq mahsulot dikhlor-karben hosil bo'lishini tasdiqlaydi.

Ko'p hollarda reaksiya mexanizmi haqida xulosa chiqarish uchun reaksiyaga kirishayotgan va reaksiyada hosil bo'ladigan moddalarning tuzilishini bilishning o'zi etarli. Buni quyidagi o'rin olish reaksiyasi misolida ko'rib chiqamiz:

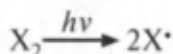
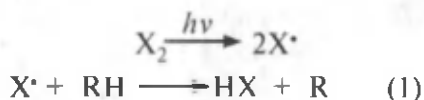


Reaksiyada anomal mahsulot — *m*-toluidinning hosil bo'lishini tushuntirib bo'lmaydi. Chunki xlor atomining o'rnini aminoguruh olishidan faqat *n*-toluidin hosil bo'lishi kerak edi. *n*-toluidin izomerlanib *m*-izomeriga o'tgan deyish ham asossiz. Chunki *n*-izomerning o'zi barqaror. Xullas, ushbu faktlar reaksiya qandaydir oraliq maxsulot holatidan o'tadi va bu oraliq maxsulotni har ikkala izomer ham hosil qilishi mumkin degan xulosaga olib keladi:

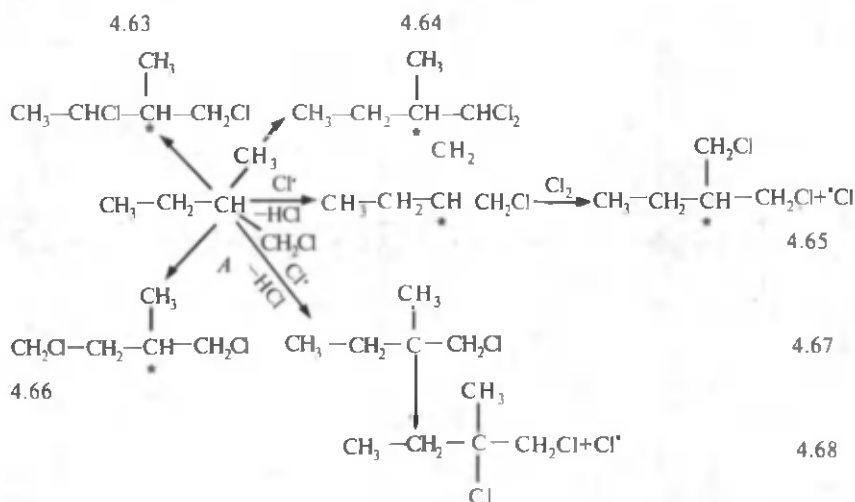


Asos ($-\text{NH}_2$) para-xlortoluol (4.59) dan proton tortib olib uni HCl ko'rinishida ajratadi. Hosil bo'lgan degidrotoluol (4.61) ga $-\text{NH}_2$ va H^+ , ya'ni ammiak ikki xil birikishi mumkin. Shunga ko'ra ikki xil izomer hosil bo'ladi.

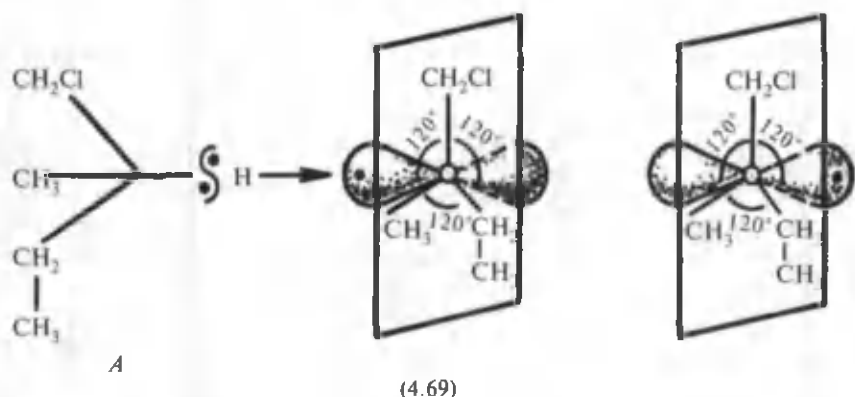
Reaksiyalar mexanizmi uning fazoviy kechishini o'rganish asosida ham aniqlanadi. Alkanlarning galogenlanish reaksiyalari uchun bir-biriga o'xshamaydigan ikki xil mexanizm tavsiya etish mumkin:



A mexanizmida oraliq mahsulot sifatida uglevodorod radikali ($R^\bullet$) hosil bo'lib, jarayon ajralish va birikish bosqichi orqali kechadi. Birinchi bosqich (1) da alkandan vodorod atomi ajraladi. Ikkinchi bosqichda esa hosil bo'lgan uglevodorod radikali galogen molekulasiga hujum qiladi. Galogenlanish ikkinchi mexanizm B da borganda esa, uglevodorod radikali hosil bo'lmaydi. Galogen alkanning vodorod atomi bilan birdaniga almashinadi I. Reaksiya qaysi mexanizm bo'yicha kechishini aniqlash uchun o'zida asimmetrik uglerod atomini tutuvchi 1-xlor - 2-metil butanning izomeri (A) ning xlorlanish reaksiyasi o'rganilgan. Bunda quyidagi mahsulotlar hosil bo'lishi mumkin:

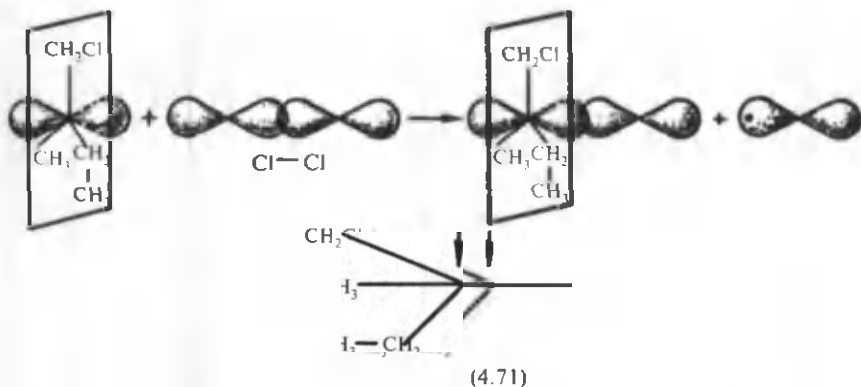


Bularning ichida eng ahamiyatlisi va borish ehtimoli katta bo'lgan yo'nalish (4.68) dir. Chunki reaksiya ushbu yo'nalishida uchlamchi radikal (4.67) hosil bo'lishi bilan boradi. Uchlamchi radikal birlamchi va ikkilamchilarga nisbatan barqaror. Reaksiya shu yo'nalishda *A* va *B* mexanizmlar bo'yicha borganda reaksiyaning fazoviy kechishi — reaksiyaga kirishayotgan oraliq va oxirgi mahsulot sifatida hosil bo'ladigan moddalar molekulasining fazoviy tuzilishi bilan tanishamiz. 1-xlor 2-metil butan molekulasidagi asimmetrik uglerod atomi tetraedrik. Radikal (4.67) da esa u trigonal gibridlangan. Demak, (4.67) radikal yassi tuzilishli. Yagona elektron joylashgan sof *p*-orbital esa molekula tekisligiga perpendikulyar joylashadi. Radikal (4.69) ga xlor molekulasini o'ngdan va chapdan hujum

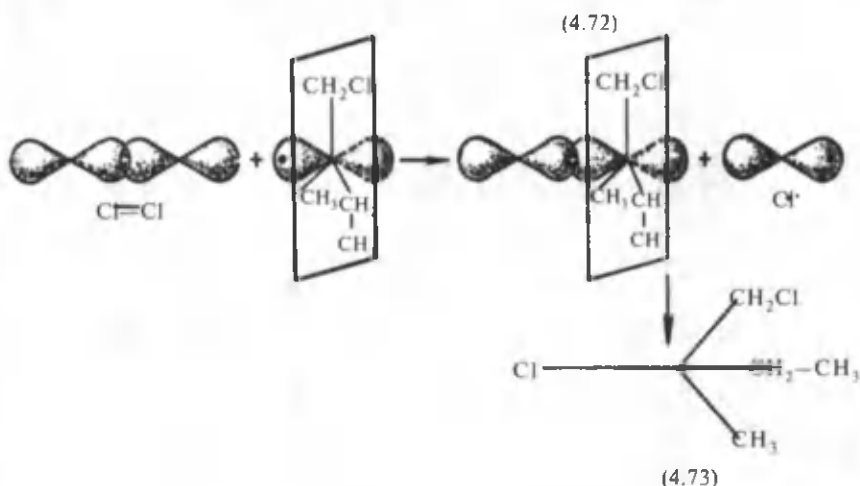


qilishi mumkin. Shunga ko'ra ikki xil optik izomer hosil bo'ladi:

(4.70)

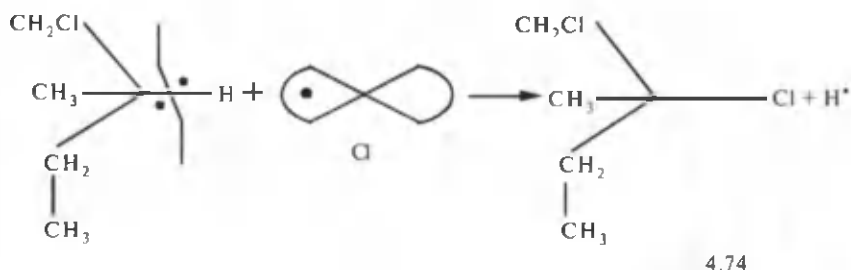


Galogen o'ngdan hujum qilganda olinadigan mahsulot 1,2-dixlor – 2-metilbutan (4.71) ning fazoviy tuzilishi dastlabki mahsulot 1-xlor-2-metil butanniki bilan bir xil:

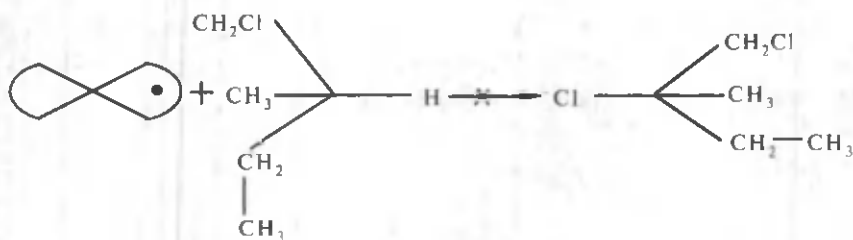


Reagent hujumi chapdan bo'lganda hosil bo'ladigan mahsulot (4.73) ning fazoviy tuzilishi dastlabki *d*-izomerining aksi kabidir. Har ikki tomondan yaqinlashish ehtimolligi baravar bo'lganidan *d*- va *l*- izomerlardan baravar miqdorda hosil bo'ladi. Optik faol bo'lmagan rasemat olinadi.

Endi *B* mexanizm bo'yicha ta'sirlashishni ko'ramiz. Bunda galogen birdaniga vodorod atomining o'rnini oladi. Ushbu holda ham reagent X ning molekulaga o'ngdan va chapdan hujum qilish ehtimolligi mavjud:

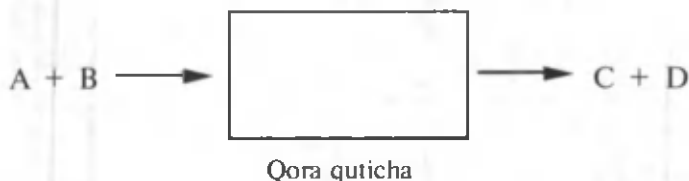


(4.71) va (4.74) lar bir xil fazoviy tuzilishga ega. Reagent substratga chap tomondan yaqinlashsa,



jarayonning ushbu yo'nalishda borish ehtimolligi yo'q hisobi. Chunki galogenning yaqinlashishiga hajmi katta guruh CH_3 , CH_2Cl , $\text{CH}_2\text{—CH}_3$ halal beradi. Bordi-yu, bunday yaqinlashishga imkon bo'lganda ham, hosil bo'ladigan 1 izomer miqdori haddan tashqari kam bo'ladi. Shunday qilib, reaksiyada 1, 2-dixlor-2-metil butanning *d*-izomeri hosil bo'ladi. Substrat 1-xlor-2-metil-butanning fazoviy tuzilishi o'zgarishsiz qoladi. X. Braun, M. Karash va G. Chao (AQSh) lar reaksiya aralashmasidan optik faol bo'lmagan, *d*- va *l*-optik antipodlar aralashmasidan iborat 1-2-dixlor-2-metil butanni ajratib olishga muvaffaq bo'lishdi. Bu alkanlarni galogenlash *A* mexanizm bo'yicha kechishini tasdiqlaydi.

U yoki bu usul yordamida aniqlangan reaksiya mexanizmi qay darajada haqiqiy degan savol tug'iladi. Reaksiya mexanizmi bu «qora quticha». Biz shu quticha ichiga kirib ketuvchi — reaksiyaga kirishayotgan va undan chiqadigan moddalar — reaksiya mahsulotlarini kuzatamiz xolos. «Qopa quticha» ning ichida nimalar bo'lishi, ya'ni moddalar qay tartibda ta'sirlashishi aniq emas. Shunday ekan, yagona yo'l qoladi. Reaksiyaga kirishayotgan moddalarning xossalari va tuzilishini reaksiya mahsulotlariniki bilan taqqoslab, shular asosida «qora quticha» ichida nimalar sodir bo'lganligi haqida xulosa chiqarish mumkin, xolos.



Reaksiyalar mexanizmini aniqlashning barcha usullari ana shunga asoslangan. Yuqorida ko'rilgan 1-xlor-2-metilbutanning xlorlanish reaksiyasining mexanizmini aniqlashda ham dastlabki va oxirgi moddalarning optik faolliklarini o'lchash asosida, keltirilgan reaksiya mexanizmi tavsiya qilingan. Hozirgi paytda «qora quticha»ni «ochmasdan» turib, uning ichida bo'layotgan o'zgarishlarni bilib

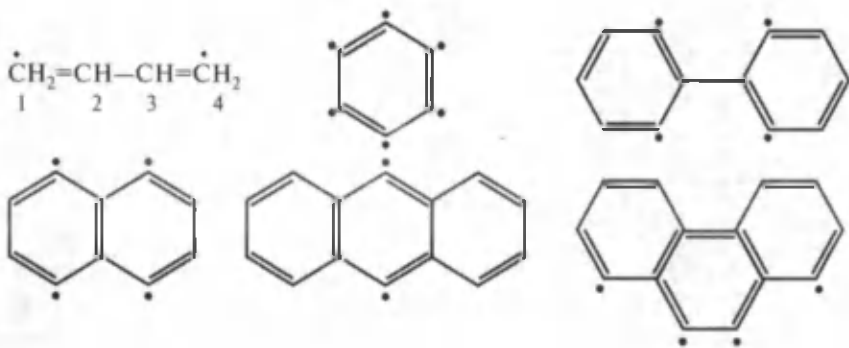
olishga imkon beradigan usullar mavjud. Bular tadqiqotning fizik va fizik- kimyoviy usullaridir.

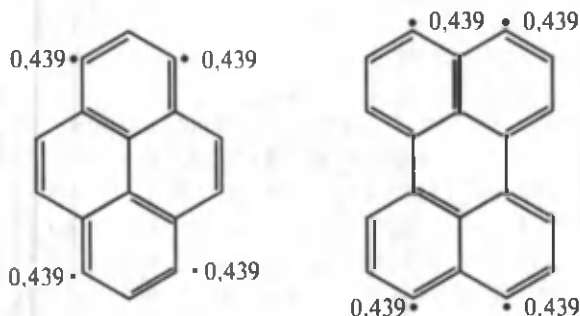
Statik usul. Aromatik xalqadagi o'rin olish reaksiyalarida u-kompleks tipidagi o'tuvchan holat hosil bo'lishi spektroskopik usullar yordamida isbotlangan. Demak, ushbu holda gipotetik tuzilish to'g'ri tanlangan deyishga asos bor. Lekin ko'p hollarda o'tuvchan holatning tuzilishini biron usulda aniqlashning imkoni bo'lmaydi va bunda tanlanadigan gipotetik tuzilishning qay darajada to'g'riligi xususida xulosa chiqarish qiyin. Dinamik usuldan foydalanilganda faollanish energiyasini nazarda tutib faqat π -elektronlar energiyasininggina dastlabki va o'tuvchan holatdagi farqi e'tiborga olinadi. σ -elektronlar va molekula umumiy energiyasiga ta'sir ko'rsatuvchi boshqa omillar esa hisobga olinmaydi.

Bundan tashqari, o'tuvchan holatlar to'g'risida ma'lumotlar kam bo'lgani uchun, reaksiya tezligini reagentlarning hisoblashga qulay bo'lgan xossalari bilan bog'lashga harakat qilinadi. Reagentlarning ana shunday kattaliklariga erkin valentlik indeksi, p-elektronlar zichligining taqsimlanishi, chetki orbitallar usuli, qutblanuvchanlik, induktiv va mezomer ta'sirlar kiradi.

Ma'lumki, erkin valentlik indeksi molekuladagi qaysi atomda katta qiymatga ega bo'lsa, reaksiya o'sha joyda ketadi. Quyida ba'zi bir AU keltirilgan va ulardagi erkin valentlik indeksi qiymati yuqori bo'lgan atomlar nuqtalar bilan ko'rsatilgan. 5-ilovadan foydalanib, shu holatlarning erkin valentlik indeksini boshqa holatlarniki bilan taqqoslang. Ushbu birikmalarda radikal reaksiyalarning ko'rsatilgan holatlarda borishi tajribalarda isbotlangan.

Butadiyenga radikal birikish 1,4-holatda sodir bo'ladi. Benzol molekulasida radikal hujum qilishi uchun qulay holatni ko'rsatib bo'lmaydi. Chunki oltita uglerod atomi ham bir xil erkin valentlik indeksiga ega. Ba'zi hollarda radikal molekuladagi ikkita uglerod





atomiga hujum qilishi ham mumkin. Dils-Alder reaksiyasi bunga misoldir. Yana misollar keltiramiz. Butadiyen molekulasidagi C_1 , C_4 atomlar uchun: $0,838+0,838=1,676$. C_2 , C_3 atomlar uchun esa $0,391+0,391=0,782$. Demak, radikal mexanizmida boruvchi Dils-Alder reaksiyasi butadiyenda 1,4-holatda boradi.

Antrasenda reaksiya qaysi holatlarda borishi mumkinligini aniqlaymiz:

C_9 , C_{10} atomlar: $0,520+0,520=1,040$;

C_1 , C_4 atomlar: $0,459+0,459=0,918$.

Antratsenda C_9 , C_{10} holatlarda reaksiya ketishi tajribalarda tasdiqlangan. Monoalmashingan galogenbenzollarda radikal o'rin olish reaksiyalarining orto-, meta-, para- holatlarda qaysi birida amalga oshishi shu holatlarning erkin valentlik indeksi qiymatiga bog'liq (4.5-jadval).

4.5-jadval.

Benzol hosilalarida orto-, meta, para- holatlarning reaksiyaga kirishish faolligi

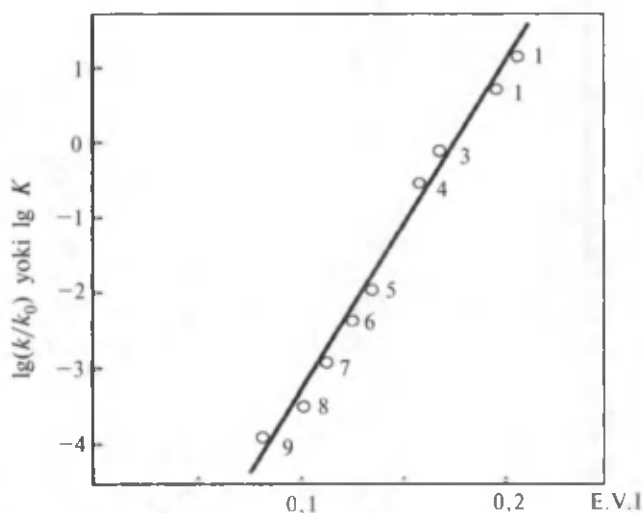
Birikma	Erkin valentlik indeksi			Parsial tezliklar omili		
	orto-	meta-	para-	K_O	K_M	K_P
Ftorbenzol	0,412	0,398	0,404	1,7	0,95	0,86
Xlorbenzol	0,410	0,400	0,404	1,6	1,0	1,2
Brombenzol	0,413	0,400	0,404	1,9	1,3	1,3
Yodbenzol	0,432	0,397	0,412	2,0	1,3	1,3

Erkin valentlik indekslarining qiymatlaridan foydalanib, birikmaning kisloata yoki asos xossasi haqida xulosa chiqarish ham mumkin. Tutash sistemadagi biron-bir o'rinbosar bilan bog'langan

uglerod atomining erkin valentlik indeksi qancha katta bo'lsa, tutashish shuncha kuchli bo'ladi. Masalan, gidroksil guruh aromatik halqa bilan bog'langan fenolda halqa uglerodlarining erkin valentlik indeksi 0,399 ga teng. Fenol gidroksilidan proton ajralgandan keyin hosil bo'ladigan manfiy zaryad aromatik halqada taqsimlanadi. Bu holat protonning ajralishini osonlashtiradi. Shuning uchun ham fenol alifatik spirtlarga nisbatan kuchli kislota o'isoblanadi.

Naftalindagi α , β -uglerod atomlarining erkin valentlik indeksi benzol halqasidagi uglerod atomlarinikidan katta bo'lgani uchun, muvofiq ravishda 0,452 va 0,404, α va β -naftollar fenolga nisbatan kuchli kislotalardir. α -naftolning kislota xossasi β -naftolga nisbatan ham kuchli. Aminoguruh aromatik halqa bilan bog'langanda ham xalqa aminoguruhdan elektron tortadi va tutashish sodir bo'ladi. Natijada amin guruhning azot atomida musbat zaryad hosil bo'lib, u protonning birikishini qiyinlashtiradi va asoslik kuchi kamayadi. Darhaqiqat, anilin alifatik aminlarga nisbatan kuchsiz asos, α va β -naftilaminlarning anilinga nisbatan ham kuchsiz asos xossasiga ega bo'lishi ayon. Chunki aminoguruh bog'langan xalqadagi uglerod atomlarining erkin valentlik indeksleri katta va tutashish kuchli. Shunga o'xshash, α -naftilaminning β -naftilaminga qaraganda asoslik xossasi zaif.

Erkin valentli indeksi bilan reaksiyaning tezlik konstantasi logarifmi o'rtasida chiziqli bog'lanish mavjud (4.21-rasm). Xulosa



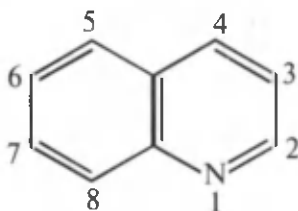
4.21-rasm. Aromatik radikallar va CCl_3 radikali o'rtasidagi reaksiyaning nisbiy tezlik konstantasi bilan erkin valentlik indeksleri orasidagi bog'lanish:

1—naftatsen; 2—anratsen; 3—stilben; 4—piren; 5—xrizen; 6—naftalin;
7—fenantren; 8—difenil; 9—benzol.

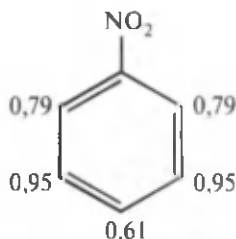
qilib aytganda, radikal reaksiyalar molekuladagi erkin valentlik indeksi katta bo'lgan atomda tezroq boradi.

π -elektron zichligi va reaksiyaga kirishish qobiliyati. Ma'lumki, geteroatom tutmaydigan AU butadiyen va benzolda p-elektronlar zichligi molekuladagi barcha atomlarda baravar taqsimlanganidan, uning zichligi asosida molekuladagi elektrofil yoki nukleofil hujumiga qulay markazlarni ko'rsatib bo'lmaydi. Ushbu molekulalardagi barcha uglerod atomlari elektrofil ta'siriga moyillik ko'rsatadi. Elektrofil zarracha butadiyenda C_1 va C_4 , benzolda esa halqadagi uglerod atomlarining istalgan biriga hujum qilishi mumkinligi tajribada tasdiqlangan. Statik usul hisoblangan chetki elektronlar usuli va o'z-o'zidan qutblanuvchanlik buning sababini yaxshi tushuntiradi. Elektrofil zarracha molekuladagi elektron zichlikning katta, nukleofil reagent esa kam joyiga hujum qiladi. Geterohalqasimon birikmalar misolida π -elektron zichlikdan foydalanib, elektrofil va nukleofil reaksiyalarning borishi ehtimolligi katta bo'lgan markazlarni aniqlashni ko'ramiz.

Xinolinning molekulyar diagrammasidan ko'rinadiki (5-ilova) π -elektronlar eng zich holat C_8 (1,003), zichlikning eng kam nuqtasi esa 4-holatdagi uglerod atomidir (0,772). U holda elektrofil o'rin olish C_8 , nukleofil o'rin olish



reaksiyasi esa C_4 atomda borishi zarur. Radikal o'rin olish reaksiyasining C_2 holatda borish ehtimoli ko'proq. Chunki erkin valentlik indeksi katta qiymatga ega (0,530). Anilinda (5-ilovaga qarang) orto- va para-holatlarda α -elektron zichligi muvofiq ravishda 1,081 va 1,064 ga teng. Elektrofil o'rin olish reaksiyalarining o'sha holatlarda borish ehtimolligi katta. Bu xulosani tajriba natijalari tasdiqlaydi:



Nitrobenzolda aksincha, π -elektronlar zichligi meta-holatlarda katta. Haqiqatan ham, nitrobenzolga elektrofil hujum qilganda, meta-izomer hosil bo'ladi. Shunday qilib, π -elektron zichligi qiy-matlaridan foydalanib, elektrofil va nukleofil reaksiyalar boradigan markazlar to'g'risida oldindan xulosalar chiqarish mumkin.

Chetki elektronlar usuli (ch.e.u.) Elektrofil reagent molekula-dagi energiyasi nisbatan katta bo'lgan bog'lovchi yuqori band MO ga, nukleofil reagent esa quyi bo'sh ajratuvchi MO ga hujum qiladi. Sababi, elektrofil reagentda yuqori band MO da elektronlarni qabul qilish uchun bo'sh orbital, nukleofil reagentda esa elektron juft mavjud. Bog'lovchi MO elektronlar bilan to'lganligidan, u nukleofil reagentning elektron juftini qabul qila olmaydi. Yuqori band yoki quyi bo'sh MO lar molekuladagi barcha uglerod atomlarini yoki ularning bir qismini o'rab olgan bo'lishi mumkin, ya'ni yuqori band MO dagi ikkita π -elektron zichligi molekuladagi atomlarda turlicha taqsimlanadi. Elektron zichligi qaysi atomda katta bo'lsa, elektrofil reagent o'sha atomga hujum qiladi. Butadiyen molekulasidagi yuqori band bog'lovchi MO to'rttala uglerod atomlarini ham o'rab olgan (3.2-rasm, B va o'sha joydagi butadiyen MO larining energetik diagrammasiga hamda 2.7-jadvalga qarang).

J. Roberts yuqori band MO dagi π -elektronlar zichligining butadiyendagi uglerod atomlarida taqsimlanishini hisoblab topdi (4.6-jadval).

4.6-jadval

Butadiyendagi yuqori band MO da elektronlar zichligining taqsimlanishi

Bog'lovchi MO lar	Uglerod atomlari raqami			
	1	2	3	4
$\psi_2 E_2 = a + 0,618$ (yuqori band)	0,363	0,138	0,138	0,363
$\psi_1 E_1 = a + 1,618$	0,138	0,363	0,363	0,136

Taqqoslash uchun eng barqaror bog'lovchi MO ψ_1 dagi ikkita π -elektronning uglerod atomlarida taqsimlanishi keltirilgan. Ko'rinib turibdiki, yuqori band ψ_2 bog'lovchi MO dagi elektronlar zichligi C_1 va C_4 atomlarda katta. Agar bu zichlik foizlarda ifodalansa, C_1 , C_4 atomlarining har biriga ikkita π -elektron zaryadining 36 %, C_2 , C_3 uglerod atomlariga esa 14 % to'g'ri keladi. Haqiqatan ham, butadiyenga elektrofil birikish reaksiyalari C_1 va C_4 holatlarda boradi (1.4-birikish). Ta'kidlanganidek, quyi bo'sh ajratuvchi MO

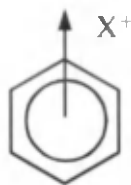
ni nukleofilning jufti band qilishi uchun imkoniyat mavjudligidan, nukleofil ana shu MO ga hujum qiladi. Butadiyenda quyi bo'sh MO φ_3 hisoblanadi (3.2-rasm). Bu MO ham to'rtala uglerod atomini ham o'rab olgan. Unda nukleofil φ_1 va φ_3 MO larning qaysi biriga hujum qiladi? Quyi bo'sh MO hosil bo'lishida qaysi uglerod AO larining hissassi katta bo'lsa, nukleofilning hujmi o'sha uglerod atomiga yo'naladi. 2.7- jadval ma'lumotlariga ko'ra, ψ_3 MO ifodasi quyidagicha ko'rinishga ega:

$$\psi_3 = 0,6015\varphi_1 - 0,3717\varphi_2 - 0,3717\varphi_3 + 0,6015\varphi_4.$$

ψ_4 MO hosil bo'lishida C_1 va C_4 atomlarning hissassi 0,6015 ga teng. U holda butadiyenga nukleofilning hujumi uchun qulay markaz 1,4-holatlardir, degan xulosa kelib chiqadi. Shunday qilib, chetki elektronlar usuliga binoan elektrofil molekuladagi yaxlit π -elektron bulutning istalgan joyiga emas, bulut ichidagi yuqori band bog'lovchi MO ga, nukleofil esa quyi bo'sh MO ga hujum qiladi. Shu boisdan chetki elektronlar usulini chetki orbitalar usuli ham deyiladi.

«Chetki» orbitalar yuqori band bog'lovchi va quyi bo'sh ajratuvchi MO lardir. Aromatik halqaga elektrofil hujumining birinchi bosqichida π -kompleks hosil bo'ladi va u tezda σ -kompleksga o'tadi. Bunda elektrofil benzoldagi yaxlit π -elektron bulutning yuqori band MO ga muvofiq keluvchi qismiga hujum qiladi. Aniqrog'i, elektrofil reagentning p -orbitali ana shu MO bilan qoplanadi. Yuqori band MO lar benzolda ikkita bo'lib, reagent ularning istalgan biriga hujum qilishi mumkin (2.28-rasm, II yoki III, hamda 2.27-rasm). Hujum qilinayotgan MO dagi ikkita elektronning bittasi elektrofilning bo'sh p -orbitaliga beriladi.

π -kompleks σ -kompleksga aylanganda esa MO dagi ikkala elektron ham elektrofil reagentga beriladi. Bu elektronlar hisobiga elektrofil reagent halqadagi uglerod atomlarining istalgan bittasi bilan ikki elektronli haqiqiy kovalent bog' hosil qila oladi. Oltita π -elektrondan ikkitasini sarflagach, halqa musbat zaryadlanadi. Benzolda π -elektronlar buluti barcha yadrolarni bir xilda o'rab olgani va uglerod atomlari ekvivalent bo'lganligidan, elektrofilning p -orbitali yaxlit bulutning qaysi qismi bilan qoplanishini ko'rsatib bo'lmaydi. Shu sababdan, π -kompleksning tuzilishi quyidagicha ifodalanadi:



Elektrofil reagent ta'kidlanganidek, π -elektron bulutining bir qismiga emas, butun hajmiga hujum qiladi. Lekin bu erda gap ChEM xulosasi to'g'ri kelmaganligida emas, balki hujum paytida molekulada vujudga keladigan elektronlarning qayta taqsimlanishini valent bog'lar nazariyasi asoslanadigan valent chiziqlarda ko'rgazmali ifodalab bo'lmazligidadir. MOU ga asoslangan energetik diagrammalarda esa, π -bog' bulutining bir qismi — yuqori band MO dagi elektronlarga bo'ladigan hujumni ko'rgazmali ifodalash mumkin.

Chetki orbitallar usulini K. Fukun (1954- y) tavsiya qilgan. Ta'kidlash lozimki, bu usul hamma vaqt ham aniq xulosalar chiqarishga imkon beravermaydi.

Qutblanuvchanlik. Ushbu qutblanuvchanlikni molekullarning doimiy elektr maydonida qutblanishidan (II bob) farq qilish zarur. Bu tushunchani MOU nazariyasiga Koulson va Longe—Xigginslar kiritgan bo'lib, unga ko'ra musbat yoki manfiy zaryadlangan reagent neytral molekulaga yaqinlashganda substratdagi π -elektronlar zaryadi qutblanadi.

Elektrofil reagent tutash sistemadagi uglerod atomlaridan birortasiga yaqinlashganda o'sha uglerod atomida manfiy zaryad yig'iladi. Chunki uglerod atomi elektrofil bilan bog' hosil qilish uchun unga elektron juftini berishi zarur. Juftni u tutash tuzilishli molekulaning π -elektron sistemasidan olib beradi. Hali uglerod - elektrofil bog' hosil bo'lmadanoq, elektrofil reagent qaysi uglerod atomiga yaqinlashsa, elektron—musbat zaryad kulon tortishish kuchi tufayli o'sha uglerod atomida harakatchan π -elektronlarning bir qismi yig'iladi. Buning oqibatida π -elektron zichlik barcha atomlarda qayta taqsimlanadi. Molekuladagi biror atomga nukleofil yaqinlashganda π -elektron bulutning nukleofil elektron juftidan itarilishi tufayli shu uglerod atomida musbat zaryad yuzaga keladi. Elektrofil hujumida bo'lganidek, π -elektronlarning qayta taqsimlanish hodisasi — qutblanish sodir bo'ladi. π -elektron zaryadi zichligi katta uglerod atomida elektrofil reaksiya tez boradi. Zaryadlar benzoldagi uglerod atomlarining barchasida bir xil bo'ladi. Shuning uchun ham elektrofil o'rin olish halqadagi oltita uglerod atomlarning barchasida bir xil tezlikda boradi.

Biroq, boshqa tutash bog'li birikmalar — naftalin va antrasen-dagi uglerod atomlariga elektrofil yoki nukleofil hujumi tufayli ularda hosil bo'ladigan manfiy va musbat zaryadlar miqdori barcha atomlarda bir xil miqdorda emas. Natijada o'rin olish reaksiyalari ulardagi turli atomlarda turlicha tezlikda boradi. Molekuladagi atomlarning reagent ta'sirida qutblanuvchanlik darajasini bilgan

holda, undagi qaysi holatlarda elektrofil yoki nukleofil reaksiyalarning oson borishi to'g'risida xulosa chiqarish mumkin. Molekulaga elektrofil yoki nukleofil yaqinlashganda π -elektron zichlikning taqsimlanishi o'zgarsa ham, umumiy zaryad zichliklari yig'indisi avvalgidек qolaveradi. Bundan tashqari, ayni molekulaga nukleofil ko'rsatadigan ta'sir elektrofil reagent ta'siriga teng. Lekin ishorasi qarama-qarshi va qutblanuvchanlik darajasi har ikkala holda ham bir xil.

Shunday qilib, tutash bog'li birikmaning bir qismiga tashqi ta'sir ko'rsatilsa, ushbu ta'sir π -elektronlar bulutining harakatchanligi tufayli, undagi barcha atomlarga beriladi. Bu esa molekuladagi atomlarning kulon integrallari (α) ni o'zgartiradi. Aytaylik, tutash sistemadagi biror r — atomning kulon integrali α_r ta'sir tufayli o'zgarib, σ_{ar} ga aylansin. Bu o'zgarish sistemadagi ixtiyoriy tanlab olingan atomlarning biri (s) da π -elektron zichlik (q_s) ni o'zgartiradi va u endi σ_s ga teng bo'lib qoladi. Buni quyidagicha ifodalanadi:

$$\sigma q_s = \frac{\partial q_s}{\partial \alpha_r} \cdot \sigma_{ar} = \pi_{s,r} \cdot \sigma_{ar}; \quad (4.75)$$

$$\frac{\partial q_s}{\partial \alpha_r} = \pi_{s,r}.$$

$\frac{\partial q_s}{\partial \alpha_r}$ nisbatni s atomning r atom ta'sirida qutblanuvchanligi yoki atom-atom qutblanuvchanlik deyiladi. Bu kattalik atomga elektrofil yaqinlashganda, uning kulon integrali o'zgarishiga muvofiq ravishda, s atomdagi p-elektron zaryadning taqsimlanishi o'zgarishini differensial ko'rinishida ifodalaydi. (4.75) dan:

$$\pi_{s,r} = \frac{\partial q_s}{\partial \alpha_r} = \frac{\partial q_r}{\partial \alpha_s} = \pi_{r,s}, \text{ ya'ni } \pi_{s,r} = \pi_{r,s}. \quad (4.76)$$

(4.76) tenglamadan shunday xulosa kelib chiqadi. s atomning Kulon integrali α_s o'zgarganda, r atomdagi elektron zichlik q_r qanchaga oshsa yoki kamaysa, r atomning Kulon integrali α_r oshishi yoki kamayishi tufayli s atomdagi elektron zichlik q_s ham shuncha miqdorga ortadi yoki kamayadi. Agar $s = r$, ya'ni atomlar bir xil bo'lsa:

$$\pi_{r,r} = \pi_{r,r} = \frac{\partial q_r}{\partial \alpha_r}.$$

$\pi_{r,r}$ ni r atomning o'z-o'zidan qutblanuvchanligi deyiladi. Molekulaga neytral, elektrofil yoki nukleofil reagent yaqinlashganda kulon integrali α o'zgarishsiz qoladi. Almashinuv integrali β esa

reagent-substrat o'rtasida vujudga keladigan kovalent bog' tufayli o'zgaradi. Natijada molekuladagi kimyoviy bog'larda elektronlar qayta taqsimlanadi. Reagent ta'sirida molekuladagi $a-b$ bog'ning almashinuv integrali β_{ab} o'zgarsa, bu shu molekuladagi $c-d$ bog'ning elektron zichligi, ya'ni bog' tartibi (P_{cd}) ni u P_{cd} gacha o'zgartiradi:

$$\sigma P_{cd} = \frac{\partial P_{cd}}{\partial \beta_{ab}} \cdot \sigma \beta_{ab} = \pi_{cd, ab} \cdot \beta_{ab}. \quad (4.77)$$

$\pi_{cd, ab}$ $c-d$ bog'ning $a-b$ bog' ta'sirida qutblanuvchanligi yoki bog'-bog' qutblanuvchanlikdir. (4.76) ga o'xshash (4.77) dan

$$\pi_{ab, cd} = \pi_{cd, ab}.$$

Agar $a-b = cd$ bo'lsa,

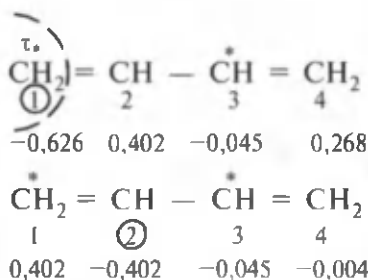
$$\pi_{ab, ab} = \frac{\partial P_{ab}}{\partial \beta_{ab}}$$

nisbatni $a-b$ bog'ning o'z-o'zidan qutblanuvchanligi deyiladi.

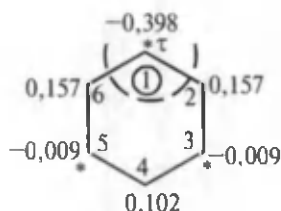
$$\pi_{r, r} = \frac{\partial q_r}{\partial \alpha_r} < 0, \quad (4.78)$$

$$\pi_{ab, ab} = \frac{\partial P_{ab}}{\partial \beta_{ab}} < 0. \quad (4.79)$$

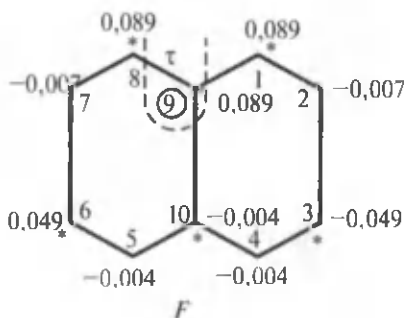
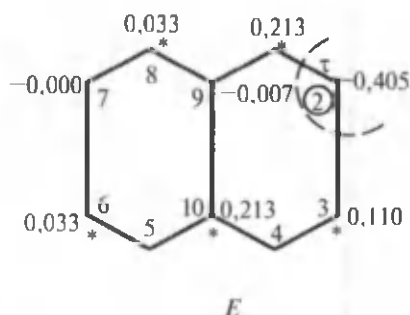
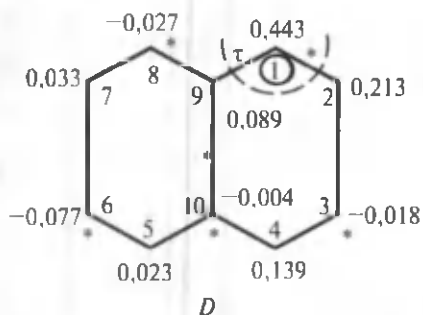
Sababi, har ikkala kasrning maxraji manfiy ishorali. (4.78) da $\partial \alpha_r < 0$ bo'lgani uchun, surat ∂q_r katta son bo'ladi. Bu hodisa r atomning elektrmanfiyligi yuqori bo'lgan hollarda kuzatiladi. AU molekulasidagi r va s atomlar bir xil ($r = s$) yoki har ikkala atom ham belgilangan yoki belgilanmagan bo'lsa, ularning o'zaro qutblanuvchanligi manfiy, aksincha, atomlar turlicha va har xil guruhga kirsalar, o'zaro qutblanuvchanlik musbat songa teng. Misollar keltiramiz:



A



B



Doiracha ichiga olingan atomlar r , boshqa barcha atomlar esa s atomni bildiradi. Masalan, butadiyen dagi C_1 atom r ga, qolgan C_2, C_3, C_4 atomlar esa s atomga, shunga o'xshash, benzoldagi C_1 atom r , C_2, C_3, C_4, C_5, C_6 atomlar bo'lsa, s atomga muvofiq keladi. Qiymatlar elektrofil C_1 ga hujum qilganda butadiyenda va benzolda C_1 atom (r) ta'sirida boshqa atomlar (s) da elektron zichliklarning taqsimlanishini ko'rsatadi. Manfiy ishora o'sha atomda elektron zichlik ortganini, musbat ishora esa uning kamayganini anglatadi.

Demak, elektrofil belgilangan atomga hujum qilganda, jamiki belgilangan atomlarda, aksincha, hujum belgilanmagan atomga yo'nalganda esa, belgilanmagan atomlarda elektron zichlik ortadi. Butadiyenda r atom deb C_2 qabul qilinib, hujum unga bo'lganda o'zaro qutblanuvchanlik va C_2 atomning o'z-o'zidan qutblanuvchanligi elektrofil C_1 ga hujum qilgandagidan - o'z-o'zidan qutblanuvchanlik -0.626 farq qiladi. Benzolda hujum istalgan holatga bo'lganda ham o'z-o'zidan qutblanuvchanlik - $\pi_{1,1}; \pi_{2,2}; \pi_{3,3}; \pi_{4,4}; \pi_{5,5}; \pi_{6,6}$ lar qiymatlari bir xil bo'lib, -0.398 ga teng. Elektrofil biror atomga yaqinlashganda shu atomda vujudga keladigan zaryad zichligini o'z-o'zidan qutblanuvchanlik deb

ataladi. Butadiyenda qutblanuvchanlik qiymatlarining bir xil emasligiga sabab, C—C bog'lar uzunligi hamda uglerod atomlarining tabiatli turlichadir. Lekin hujum C_4 atomga bo'lgandagi o'z-o'zidan qutblanuvchanlik $\pi_{4,4}=\pi_{1,1}$, shuningdek $\pi_{1,1}=\pi_{3,3}$ kabidir. Chunki C_1 va C_3 , C_2 hamda C_4 atomlar ekvivalent.

Naftalinda, hujum $C_1(B)$, $C_2(G)$ va $C_9(D)$ holatlarga bo'lgandagi o'z-o'zidan qutblanuvchanliklar o'zaro teng emas va muvofiq ravishda $-0,443$, $-0,405$, $-0,330$ ni tashkil etadi. Taqqoslash qulay bo'lsin uchun ko'pincha qutblanuvchanligining absolyut qiymati olinadi. Biror molekuladagi o'z-o'zidan qutblanuvchanlik ($\pi_{r,r}$) ning absolyut qiymati o'zaro qutblanuvchanlik ($\pi_{r,s}$) absolyut qiymatidan doimo katta bo'lishi diagrammalardan ko'rinib turibdi.

O'z-o'zidan atom-atom qutblanuvchanlikni quyidagi formuladan hisoblab topiladi:

$$\pi_{r,r} \approx \frac{1}{2\beta \left| \sum \alpha_{or} \right|} \quad (4.80)$$

Bunda α_{or} — elektrofil ta'sir qilayotgan juft AU dan r atom hayolan ajratib olingandan keyin hosil bo'ladigan toq AU dagi s atomning AO oldidagi koeffitsiyent. Summalash g atomga qo'shni barcha atomlarga nisbatan olinadi.

$\pi_{r,r}$ ma'lum bo'lsa, molekuladagi elektronlar zichligining to'la taqsimlanishini aniqlash mumkin.

Misol keltiramiz. Benzol uchun $\pi_{1,1}$ ni hisoblaymiz. C_1 atom sistemadan hayolan ajratilsa (B chizma) siklopentadiyenil-sistema hosil bo'ladi. Shu sistemadagi C_2 va C_6 atomlar, ya'ni r atomga qo'shni C_1 atom oldidagi koeffitsiyentlarni topish zarur. Ular Longe—Xiggins—Dyuar usuli yordamida ilgari topilgan edi (4.7-jadval):

$$C_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}; \quad C_6 = \frac{1}{\sqrt{3}};$$

$$\pi_{1,1} = \frac{1}{2\beta \left[\frac{1}{\sqrt{3}} + \frac{1}{\sqrt{3}} \right]} = -0,432 \quad .$$

Ushbu $-0,432$ qiymat B diagrammada keltirilgan $-0,398$ dan bir oz farq qiladi. Chunki koeffitsiyentlarni topishning Longe—Xiggins—Dyuar usuli juda aniq emas. Ikkinchidan, (4.80) formula yaqinlashgan $\pi_{r,r}$ ni beradi.

$\pi_{r,r}$ bilan bog' tartibi $r-r$ o'zaro quyidagicha bog'langan:

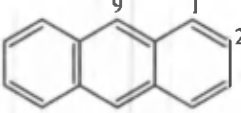
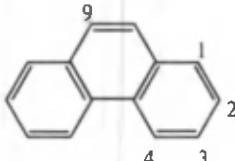
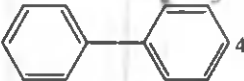
$$\pi_{r,r} = \frac{1}{\beta P_r},$$

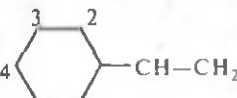
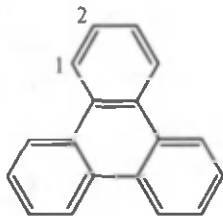
P_r – bog' tartibi. Bog' tartibi qancha kichik bo'lsa, atom-atom qutblanuvchanlik shuncha katta. Qutblanuvchanlik yuqori bo'lganda atom elektrofil yoki nukleofil hujumiga shuncha sezgir bo'lishi yuqorida ta'kidlangan edi. Shu boisdan, $\pi_{r,r}$ tutash AU lar uchun ulardagi atomlarning reaksiyaga kirishish qobiliyatining o'lchovidir.

Ko'rib chiqilgan erkin valentlik indeksi, p-elektron zichligi, lokallanish energiyasi, chetki elektronlar zichligi, qutblanuvchanlik kabi kattaliklar AU lar molekularlarining faol markazlarini ifodalagani uchun reaksiyon qobiliyat indeksleri deb ataladi. Ushbu indekslar asosida chiqariladigan xulosalarning bir-biriga muvofiq kelishi tajribalarda tasdiqlangan (4.7-jadval).

4.7-jadval

Ba'zi tutash bog'li AU larning reaksiyon qobiliyati indeksleri

Birikma	Atom	Erkin valentlik indeksi, F	Chetki elektronlar zichligi, I	Lokallanish energiyasi		Qutblanuvchanlik $\pi_{r,r}(\frac{1}{-\beta^-}$ birlikda)
				$(L(r))$ ($-\beta$ birlikda)	$L(r)$ ($-\beta$ birlikda)	
1	2	3	4	5	6	7
Benzol Naftalin 	1	0,399	0,333	2,536	2,31	0,398
	2	0,452 (1)	0,362 (1)	2,299 (1)	1,81 (1)	0,443 (1)
	9	0,404 (2)	0,138 (2)	2,480 (2)	2,12 (2)	0,405 (2)
Antrotsen 	1	0,459 (2)	0,193 (2)	2,25 (2)	1,57 (2)	0,454 (2)
	2	0,408 (3)	0,097 (3)	2,40 (3)	1,89 (3)	0,411 (3)
	3	0,520 (1)	0,387 (1)	2,01 (1)	1,26 (1)	0,526 (1)
	9	0,452 (1)		2,32 (1)	1,86 (2)	0,44 (1)
Fenantren 	1	0,452 (1)		2,32 (1)	1,86 (2)	0,44 (1)
	2	0,404 (4)		2,50 (4)	2,18 (4)	0,40 (4)
	3	0,407 (3)		2,45 (3)	2,04 (3)	0,41 (3)
	4	0,440 (2)		2,37 (2)	1,96 (2)	0,43 (2)
Difenil 	2	0,450 (1)		2,30 (1)	1,80 (1)	0,44 (1)
	3	0,436 (1)	0,179 (1)	2,400 (1)	2,07 (1)	0,423 (1)
	4	0,395 (3)	0,039 (3)	2,544 (3)	2,31 (3)	0,396 (3)
	4	0,412 (2)	0,317 (2)	2,447 (2)	2,07 (2)	0,411 (2)

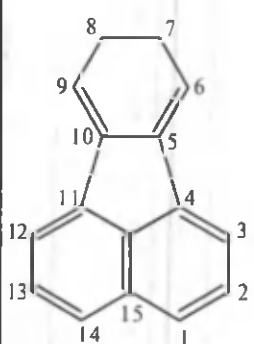
1	2	3	4	5	6	7
 <i>Stirol</i>	α	0,415 (3)	0,259 (2)	2,424 (3)	2,00 (2)	
	β	0,821 (1)	0,683 (1)	1,704 (1)	1,51 (1)	
	2	0,443 (2)	0,170 (3)	2,370 (2)	2,00 (2)	
	3	0,395 (4)	0,098 (4)	2,546 (4)	2,31 (4)	
	4	0,415 (3)	0,259 (2)	2,424 (3)	2,00 (2)	
 <i>Trifenilen</i>	1	0,440 (1)		2,38 (1)	2,00 (1)	0,43 (1)
	2	0,410 (2)		2,48 (2)	2,12 (2)	0,41 (2)

Eslatma: Qavs ichidagi raqamlar molekuladagi atomlarning reaksiyon qobiliyati faolligining ketma-ketligini ko'rsatadi.

Ko'rib chiqilgan erkin valentlik indeksi, p-elektron zichligi, lokallanish energiyasi, chetki elektronlar zichligi, qutblanuvchanlik kabi kattaliklar AU lar molekulalarining faol markazlarini ifodalagani uchun reaksiyon qobiliyat indeksleri deb ataladi. Ushbu indekslar asosida chiqariladigan xulosalarning bir-biriga muvofiq kelishi tajribalarda tasdiqlangan (4.7-jadval).

Noalternant uglevodorodlarda AUdagidek muvofiqlik kuza-tilmaydi. Indeksler qiymatlariga ko'ra reaksiya boradi deb kutilgan holatlarda tajribada reaksiya juda sust ketishi yoki umuman bormasligi aniqlangan. Misol tariqasida NAU fluorantenni ko'ramiz (4.8-jadval).

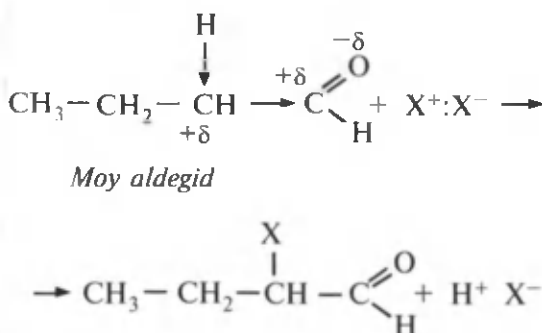
Nitrolash reaksiyasida markazlar faolligi $1 > 8 > 9 > 3 > 2$ tartibda kamayishi aniqlangan. Bu ketma-ketlikka eng yaqin keladigan indeks lokallanish energiyasidir. Lokallanish energiyasi 9 va 8-atomlar uchun tajribada kuzatilganiga teskari natija beradi. Erkin valentlik indeksi va π -elektron zichligi qiymatlari asosida chiqariladigan xulosalar tajriba natijalaridan ko'p farq qiladi. Demak, AU uchun turlicha reaksiyon qobiliyat indekslarining bir-biriga muvofiq kelishiga sabab, ushbu indekslarning lokallanish energiyasi bilan bog'liqligidir.

Fluoranten	Atom	Erkin valentlik indeksi, F	π elektron zichligi, q	Qutblanuv- chanlik, $\pi_{r,r}$	Lokallanish energiyasi, L
	3	0,453 (2)	0,947 (5)	0,440 (3)	2,47 (4)
	2	0,398 (5)	1,005 (2)	0,400 (5)	2,50 (5)
	1	0,470 (1)	0,959 (4)	0,462 (2)	2,34 (1)
	9	0,438 (3)	0,997 (3)	0,427 (4)	2,37 (2)
	8	0,409 (4)	1,008 (1)	0,510 (1)	2,44 (3)
	10				

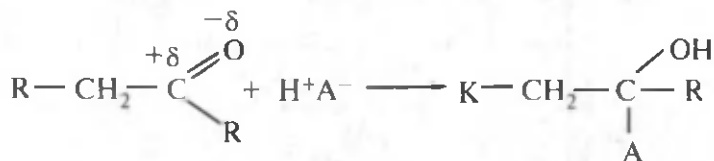
Reaksiyaga kirishish qobiliyatining induktiv hamda mezomer ta'sirlarga bog'liqligi

Organik moddalarning turli sinflariga mansub molekulalardagi reaksiyaga kirishish qobiliyati yuqori bo'lgan holatlarni aniqlashda induktiv va mezomer ta'sirlar muhim rol o'ynaydi. Misollar ko'ramiz.

1. Karbonil guruh - J namoyon qilishi ma'lum. $\overset{+\delta}{\text{C}}-\overset{+\delta}{\text{C}}=\overset{-\delta}{\text{O}}$
 Ushbu ta'sir tufayli aldegidlar, ketonlar, murakkab efirlar, karbon kislotalarda karbonilga nisbatan α -holatdagi vodorod atomlarining kislotaligi ortadi. Chunki shu vodorod bog'langan uglerod atomida elektron zichlik kamaygan. Natijada ushbu birikmalar galogenlar bilan ta'sirlashganda α -vodorod atomlari almashtinadi:



2. Karbonil guruhidagi elektron siljish tufayli aldegid va ketonlarda nukleofil karbonil uglerodida birikadi:



(A = CN⁻, OH⁻, HSO₃⁻, NH₂⁻)

3. Induktiv ta'sir birikmaning kislotalik kuchini belgilashda asosiy omillardan biri hisoblanadi.

4. Mezomer ta'sir tufayli vinil galogenidlardagi galogenning faolligi alkil galogenidlarnikiga nisbatan sust.

5. Induktiv va mezomer ta'sirlar aromatik halqaga ikkinchi o'rinbosar kiritilganda uning boradigan holatini, ya'ni halqadagi oriyentasiyani belgilaydi.

Statik usulni ko'rib chiqish nihoyasida elektrofil yoki nukleofil o'rin olish reaksiyalarida molekulaning reaksiyaga kirishish qobiliyati yuqori bo'lgan markazlarni rezonans nazariyasi asosida aniqlash mumkinligini ham ta'kidlaymiz. Bunda MOU asosida aniqlangan kattaliklar bilan bir xil natija olinadi. Rezonans nazariyasi bo'yicha faol markazlarni aniqlashda murakkab hisoblashlarsiz oraliq bosqichda hosil bo'ladigan o'tuvchan holatlarning barqarorligi xususida muhim xulosalar chiqarish mumkin.

Empirik usul. Hozirgi paytda organik birikmalarning tuzilishini ularning reaksiyaga kirishish qobiliyati va fizik kattaliklari bilan bog'laydigan munosabatlardan foydalanishi keng tus oladi. Ushbu munosabatlarning yangi shakllarini, ta'sir qilish va qo'llanilish sohalarini topish nazariy organik kimyoning eng muhim muammolaridan biridir. Ana shunday izlanishlar va topilgan qonuniyatlar majmuyi organik birikmalarning reaksiyaga kirishish qobiliyatini baholashning empirik usuli asosida yotadi. «Reaksiyaga kirishish qobiliyati — tuzilish» bog'liqlikni ifodalovchi tajriba natijalariga asoslanib aniqlanadigan empirik qonuniyatlarni korrelyasiya tenglamalari deyiladi. Ilmiy tadqiqotlarda biror empirik bog'lanishlarni aniqlash juda muhim bo'lib, bu masalaning mohiyatini bilishning birinchi bosqichi hisoblanadi. Ikkinchi, eng muhim bosqich, kuzatilgan munosabatlar mohiyatini nazariy asoslashdan iborat. Demak, empirik munosabatlar nazariyaning to'g'riligini ko'rsatuvchi muhim omildir. Hozirgi paytda juda yaxshi o'rganilgan «reaksiyaga kirishish qobiliyati — tuzilish» bog'liqlikni ifodalovchi empirik munosabatni ilk bor Gammet tavsiya etgan.

Gammet tadqiqotlarining mohiyati shundaki, u molekularning xossalari va reaksiyaga kirishish qobiliyatini ular tarkibiga kiruvchi atom yoki atomlar guruhlarining xossalari yig'indisidan iborat deb qarash o'rinsiz, ya'ni qat'iy additivlik mavjud emas deb qaraydi. Bu qoida avval ham ta'kidlab o'tilgan edi. Lekin boshqa variantlar bo'lmagan hollarda additivlik xossasidan foydalanish mumkin. Masalan, aminlar bilan aldegidlarning ta'sirlashishinn o'rganishda ulardan birini o'zgarishsiz qoldirib, ikkinchi molekuldagi funksional guruh yoniga turli o'rinbosarlar kiritib, shu funksional guruhning reaksiyaga kirishish qobiliyati xususida xulosa chiqarish mumkin. Bunda kuzatiladigan hodisani tushuntirish uchun molekula ikkita — reaksiya boruvchi markaz va o'rinbosardan iborat bo'laklarga ajratiladi. Bu bo'laklar o'zaro bog'langan va o'rinbosarlar tabiatining o'zgartirilishi, reaksiya boruvchi markazning reaksiyaga kirishish qobiliyatining o'zgarishiga sababchi bo'ladi. O'rinbosar ta'sirida reaksiyaga kirishish qobiliyatining qanday tartibda o'zgarishini aniqlab hamda bo'laklarning ta'sirlashishini muayyan kattaliklar orqali ifodalab, Gammet organik reaksiyalarining korrelyatsion tahliliga asos soldi (1937- yil).

Gammet tadqiqotlari benzoy kislota va uning aromatik halqada turli o'rinbosarlar tutuvchi hosilalarining dissotsiatsiyanishini o'rganishga bag'ishlandi. Karbon kislotalarda bo'lganidek, karboksil guruh uglerodidagi musbat zaryad miqdori kislotaning dissotsiatsiyanish tezligini belgilaydi. Musbat zaryad katta bo'lganda, dissotsiatsiyanuvchi O—N guruhning kislorod atomi tomon kuchli siljiydi va gidroksil guruh vodorodi shuncha harakatchan bo'lib qoladi. Karboksil guruh uglerodida elektron zichlikni kamaytiruvchi omillar — aromatik halqaga kiritilgan elektronakseptor o'rinbosarlar dissotsiatsiyanishni kuchaytiradi. Elektron bulutlarini karboksil guruh tomon siljitadigan halqadagi elektron donor o'rinbosarlar esa dissotsiatsiyanishni susaytiradi. Dissotsiatsiya konstantasini etarli darajada aniq o'lchash mumkin bo'lgani uchun, Gammet standart reaksiya sifatida dissotsiatsiyanish reaksiyalarini tanladi (25°C, erituvchi suv).

Aromatik halqada turli o'rinbosarlar tutuvchi karbon kislotalar hosilalarining dissotsiatsiyanishini o'rganib, u quyidagi empirik tenglamani topdi:

$$\lg \frac{K}{K_0} = \sigma \rho \text{ yoki } \lg K - \lg K_0 = \sigma \rho, \quad (4.81)$$

bunda K — halqada o'rinbosar tutuvchi benzoy kislota dissotsiatsiyanish reaksiyasining tezlik konstantasi; K_0 — halqada o'rin-

bosar tutmaydigan benzoy kislota uchun xuddi shu konstanta; σ — o‘rinbosar tabiati va uning halqadagi holatiga bog‘liq bo‘lgan kattalik; ρ — o‘rinbosar tabiatiga bog‘liq bo‘lmagan, molekula-dagi reaksiya boradigan markaz misolimizda karboksil guruh tabi-tiga hamda reaksiya o‘tkaziladigan shart-sharoitlar — harorat, eri-tuvchi ta’sirlarini ifodalovchi konstanta.

Dissotsiatsiyanish qaytar jarayon bo‘lganligi va muvozanat holatiga kelganligidan K almashingan, K_0 esa almashinmagan benzoy kislota dissotsiatsiyanishining muvozanat konstantalaridir. Benzoy kislota va uning hosilalarining dissotsiatsiyanish jarayon-lari uchun shartli ravishda $\rho=1$ deb qabul qilinadi. U holda Gammet tenglamasi quyidagi ko‘rinishga ega bo‘ladi:

$$\lg \frac{K}{K_0} = \sigma. \quad (4.82)$$

Benzoy kislota uchun K_0 ni hamda turli o‘rinbosar tutgan hosilalar uchun K ni tajribada aniqlab, (4.82) tenglamadan ayni o‘rinbosar uchun σ -konstantani topish mumkin. Ana shunday usulda topilgan meta- va para- holatlardagi turli o‘rinbosarlarning σ -konstantalari qiymatlari 4.9-jadvalda keltirilgan.

4.9-jadval

Aromatik halqada turli o‘rinbosarlar tutuvchi benzoy kislota uchun σ -konstanta qiymatlari.

O‘rinbosar	σ para	σ meta	O‘rinbosar	σ para	σ meta
NH ₂	-0,66	-0,16	H	0	0
N(CH ₂) ₂	-0,60	-0,21	F	+0,062	+0,337
OH	-0,357	-0,002	Br	+0,232	+0,39
OCH ₃	-0,268	+0,115	COCH ₃	+0,516	+0,306
CH ₃	-0,170	-0 ,069	COOCH ₃	+0,522	+0,398
uchl- C ₄ H ₉	-0,198	-0,120	NO ₂	+0,778	+0,710

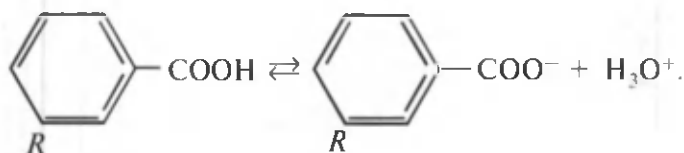
Ko‘rinib turibdiki, σ musbat bo‘lishi uchun (4.82) tenglamaga muvofiq benzoy kislotaning dissotsiatsiya konstantasi K_0 o‘rinbosar tutuvchi benzoy kislotaniki K dan kichik, ya’ni $K > K_0$ bo‘lishi kerak. O‘rinbosar dissotsiatsiyanishini kuchaytiradi.

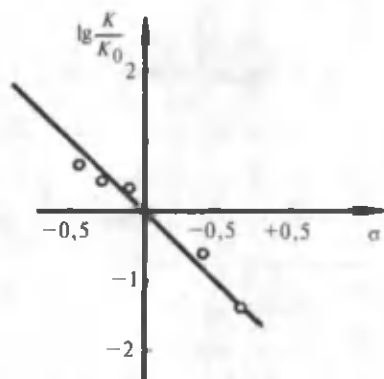
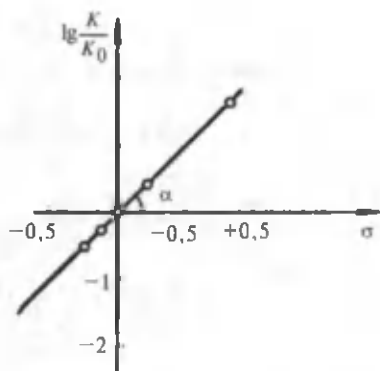
Bu holatda aromatik halqadagi o'rinbosar karboksil guruh uglerodidan elektron tortib oluvchi elektronakseptor atom yoki guruh bo'lganda amalga oshadi. Elektronakseptor o'rinbosarlar meta- va para-holatlarda joylashganda ham u musbat qiymatga ega. Aksincha, karboksil guruh uglerodida elektron zichlikni oshiruvchi elektrondonor o'rinbosarlar uchun u manfiy qiymatga ega. Chunki $K < K_0$ va o'rinbosar dissotsiatsiylanishni susaytiradi. O'rinbosarning elektron donorlik xossasi kuchayishi bilan σ ning manfiy qiymati ortadi, absolyut qiymati esa kamayadi. Elektronakseptorlik xossasining kuchayishi aksincha ta'sir ko'rsatadi.

Demak, σ va $\lg K/K_0$ to'g'ri proporsional kattaliklardir. Bu mutanosiblikni ular chiziqsimon bog'lanishda ham deyiladi. Turli o'rinbosarlar uchun bir xil sharoitda K aniqlanib (ushbu sharoit uchun K_0 o'zgarmas), $\lg K/K_0$ va u ning bir-biriga bog'liqlik grafigi chizilsa, to'g'ri chiziq hosil bo'ladi (4.22-rasm). Nuqtalarning bitta to'g'ri chiziqda yotmasligi chiziqsimon bog'lanishning mavjud emasligini ko'rsatadi.

Shunday qilib, σ ning ishorasi o'rinbosarning karboksil guruh uglerodida, umumiy holda reaksiya ketadigan markazda elektron zichlikning ortishi yoki kamayishini bildiradi.

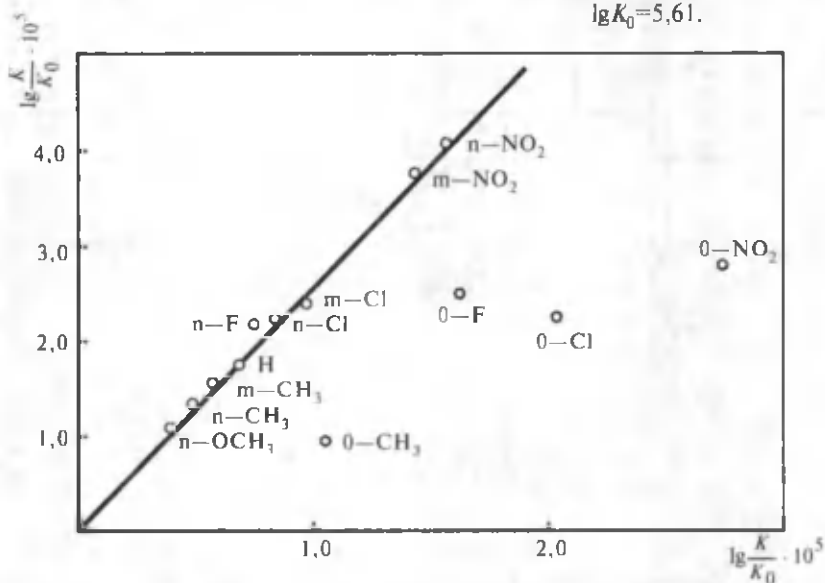
Reaksiyalarning tezlik, agar ular qaytar bo'lsa muvozanat konstantalari bilan σ o'rtasida chiziqsimon bog'lanishning mavjudligi Gammet tenglamasini faqat aromatik karbon kislotalarning dissotsiatsiyasi jarayonlarigagina emas, ko'pchilik boshqa reaksiyalarga ham tadbiiq etishga imkon beradi. Masalan, benzil xlorid ($C_6H_5-CH_2Cl$) ning hamda benzoy kislota efirlarining ishqoriy va kislotali muhitdagi gidrolizlanish reaksiyalarida chiziqsimon bog'lanish mavjud (4.23-rasm). Agar yon zanjirda boruvchi ikkita reaksiyaning har biri uchun $\lg K/K_0$ va σ o'rtasida chiziqsimon bog'liqlik mavjud bo'lsa, ushbu reaksiyalarning tezlik yoki muvozanat konstantalari $\lg K/K_0$ ham chiziqli bog'lanishda bo'ladi (4.24-rasm). Reaksiyalarning dissotsiatsiya va tezlik konstantalariga o'rinbosarlarning ta'siri ko'rib chiqilsa, bunday chiziqli bog'lanishning sababi ayon bo'ladi. Barcha galogenlar va nitroguruh yadroda orto-meta-, para- holatlarning qaysi birida joylashishidan qat'i nazar karbon kislotaning dissotsiatsiylanishini almashinmaganiga nisbatan oshiradi.





4.22-rasm. $\lg K/K_0$ ning u ga bog'liqligining almashingan benzoy kislotalar dissotsiatsiyasi misolida ifodalanishi ($t=25^\circ\text{C}$; erituvchi-suv; $s=1,0$; $\lg K_0=-4,203$).

4.23-rasm. Benzil xloridning suv ta'sirida gidrozlanish jarayoni uchun Gammet tenglamasining chizma ifodasi ($t=30^\circ\text{C}$; erituvchi—47% li etil spirt; $s=-2,20$; $\lg K_0=5,61$).



4.24-rasm. Almashingan benzoy kislotalar dissotsiatsiya konstantalari $\lg \frac{K}{K_0} \cdot 10^5$ ning ($t=30^\circ\text{C}$; erituvchi-suv), almashingan etil benzoatlarning gidrozlanish reaksiyalari tezlik konstantasi $\lg \frac{k}{k_0} \cdot 10^5$ ($t=30^\circ\text{C}$; erituvchi—85% li etanol) bilan bog'liqligi.

Eslatma: K_{dis} va K_{gidr} lar qiymatlari juda kichik son bo'lganidan, chizmani chizishda ularning 10^5 ga ko'paytmasi olingan.

Almashingan benzooy kislotalarning 25°C da suvli eritmalaridagi dissotsiatsiya konstantalari ($K \cdot 10^5$)

O'rinbosar holati	O'rinbosar					
	H	CH ₃	OCH ₃	F	Cl	NO ₂
Orto-	6,27	12,3	8,06	54,1	11,4	671
Meta-	6,27	5,35	8,17	13,6	14,8	32,1
Para-	6,27	4,24	3,33	7,22	10,5	37,0

Xuddi shunga o'xshash hodisa etil benzoat gidrolizi reaksiyalarida ham kuzatiladi.

Almashingan etilbenzoatlarning 85 % li etanolda ishqor ishtirokida gidrolizlanish reaksiyasi tezlik konstantalari ($k \cdot 10^5$)

O'rinbosar holati	O'rinbosar					
	H	CH ₃	OCH ₃	F	Cl	NO ₂
Orto-	81,7	15,8		4,2	267	912
Meta-	81,7	57,7			605	5180
Para-	81,7	38,2	17,5	251	353	8480

Boshqa o'rinbosarlar ko'rsatadigan ta'sir ularning tabiati va halqadagi o'rniga bog'liq.

Shunday qilib, $\lg K/K_0$ va $\lg k/k_0$ o'rtasida chiziqli bog'lanish mavjudligiga sabab, o'rinbosarlarning har ikkala reaksiya tezligiga bir xilda ta'sir ko'rsatishidir. 4.24-rasmdan ko'rinadiki, orto-almashingan hosilalar uchun $\lg K/K_0$ va $\lg k/k_0$ o'rtasida chiziqli bog'lanish mavjud emas, ushbu holda nuqtalar bitta to'g'ri chiziqda yotmaydi.

4.10 va 4.11-jadvallar hamda 4.24-rasmdan Gammet tenglamasini reaksiya aromatik halqada emas yon zanjirda boruvchi boshqa reaksiyalar uchun ham tatbiq etish mumkin degan xulosa kelib chiqadi. 6-ildovada ushbu reaksiyalarga misollar keltirilgan. Demak, Gammet qoidasi almashingan birikma dissotsiatsiya yoki tezlik konstantasi K yoki k ning, almashinmagan birikmaning xuddi shunday konstantasi K_0 yoki k_0 bilan ishda ekanligini ko'rsatadi. Bu bog'lanish δ va ρ ning ko'paytmasi ko'rinishida ifodalanadi. δ faqat o'rinbosar tabiatiga hamda uning molekuladagi o'rniga, ρ esa faqat reaksiyaga bog'liq:

$$\lg \frac{K}{K_0} = \delta \cdot \rho \quad \text{yoki} \quad \lg \frac{k}{k_0} = \delta \cdot \rho.$$

Boshqacha aytganda, reaksiya tezligiga yoki muvozanat holatiga ta'sir ko'rsatishidan qat'i nazar, o'rinbosarlarni bitta qatorga joylashtirish mumkin. Bu ta'sir elektrostatik tabiatli bo'lib, u o'rinbosarlar molekula atrofidagi elektr maydonini o'zgartirishi tufayli yuzaga keladi. Natijada qanday reagent hujum qilayotganidan qat'iy nazar, muayyan mexanizmda boruvchi reaksiyalarning erkin faollanish energiyasi bir xil miqdorga ortadi yoki kamayadi. Buni ba'zan erkin energiyaning chiziqsimonlik prinsipi ham deyiladi. Ushbu prinsip asosida ikkita reaksiyaning tezlik yoki muvozanat konstantalari logarifmlarining chiziqsimon korrelyatsiyasi — bog'liqligi yotadi. Ushbu chiziqsimon korrelyatsiyalar substrat (Gammet va Taft tenglamalari) yoki reagent (Brensted tenglamasi) tuzilishidagi o'zgarishlarni baholashga imkon beradi.

σ - va ρ - konstantalar. Ko'rib o'tilganidek, u konstanta o'rinbosarning tabiati va uning halqadagi holatiga bog'liq kattalik bo'lib, o'rinbosarning reaksiya borayotgan markazdan elektron tortib olishi yoki unga tomon elektron siljitishini miqdor baholaydi. u ni o'rinbosar konstantasi ham deyiladi. ρ konstanta haqida faqat ixtiyoriy ravishda standart reaksiya sifatida tanlangan benzoy kislotaning dissotsiatsiya jarayoni uchun shartli $\rho=1$ deb qabul qilish mumkinligi avval ta'kidlab o'tilgan edi. O'rinbosarning tabiatiga bog'liq bo'lmagan, aksincha, jarayonni o'tkazish shart-sharoitlariga bog'liq bu kattalik (ρ) ni reaksiyaning konstantasi deb atashladi. ρ meta- va para-holatlardagi o'rinbosarlarning elektron ta'sirlariga va ulardagi tuzilish o'zgarishlariga reaksiyaning sezgirlikini ifodalaydi.

ρ manfiy yoki musbat ishorali bo'lishidan qat'i nazar, uning absolyut qiymati qancha katta bo'lsa reaksiya o'rinbosarning elektron ta'siriga shuncha sezgir. Reaksiya boruvchi markazda elektron zichlikning ortishi reaksiya tezligini oshiradigan elektrofil reaksiyalar uchun ρ manfiy, aksincha, undan elektron tortib olinganda tezlashadigan nuklefil jarayonlar uchun ρ musbat qiymatga ega (6-ilova). Agar σ konstanta turli o'rinbosarlar uchun bitta reaksiyada aniqlangan bo'lsa, undan boshqa reaksiyalar uchun ρ konstantani topishda foydalanish mumkin. Buning uchun tezlik yoki muvozanat konstantasining σ ga bog'liqlik grafigi chiziladi. Hosil bo'ladigan to'g'ri chiziqning yotiqlik darajasi yoki burchak koeffitsiyenti ρ ning qiymatiga muvofiq keladi. Burchak koeffitsiyenti qancha katta bo'lsa, ρ ning qiymati ham yuqori va reaksiya o'rinbosar ta'siriga shuncha sezgir.

Reaksiya konstantasi ρ ning bir tip reaksiyadan ikkinchisiga o'tilganda o'zgarishi quyidagi sabablar bilan bog'liq: 1) reaksiya mexanizmining o'zgarishi; 2) o'rinbosarning elektron ta'sirining reaksiya boruvchi markazga berilish darajasi; 3) jarayon o'tkazilayotgan shart-sharoitlar. Aromatik yadroga elektrondonor o'rinbosarlar kiritilganda reaksiya tezlashadi va u ham, ρ ham manfiy ishoraga ega bo'ladi:

$$\lg K - \lg K_0 > 0 \quad \rho\sigma > 0.$$

$\rho < 0$, chunki $\rho\sigma$ ko'paytma noldan katta bo'lishi uchun, σ musbat yoki manfiy ishoraga ega bo'lishi kerak. Elektrondonor o'rinbosarlar reaksiya boradigan markazda elektron zichlikni oshirgani uchun, ρ ning manfiy qiymati reaksiyaning reagentga nisbatan nukleofil, substratga nisbatan esa elektrofil ekanligini ko'rsatadi. Boshqacha aytganda, o'rinbosar tutuvchi substratdagi o'rinbosarning elektrondonor ta'siri tufayli reaksiya boruvchi markazda elektron zichlik ortib, unga musbat zarrachaning hujumi qulaylashadi. Bu reaksiya substratga nisbatan elektrofil demakdir. Agar elektrondonor o'rinbosar reaksiya tezligini susaytirs:

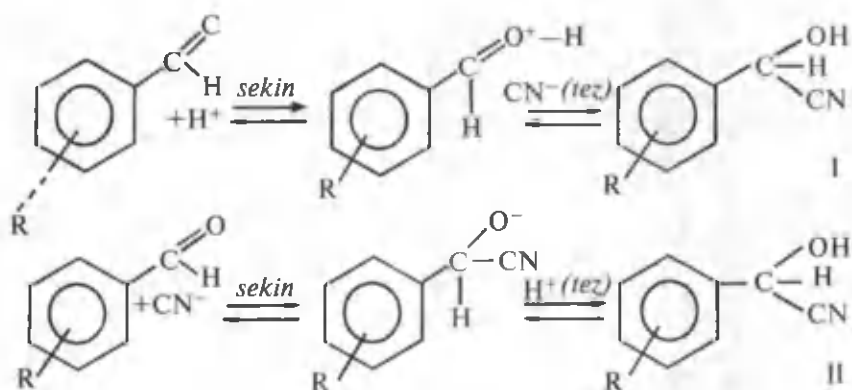
$$\lg K - \lg K_0 < 0 \quad \rho\sigma < 0.$$

va

$$\sigma < 0 \text{ bo'lgani uchun } \rho > 0.$$

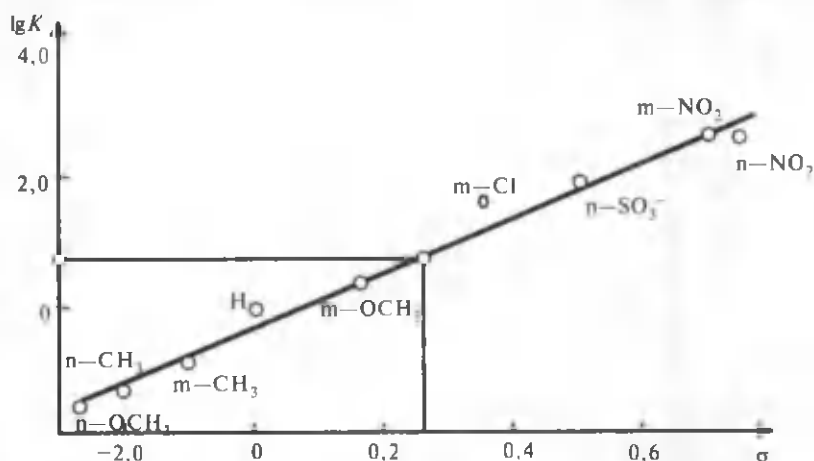
Bu reaksiyalarda elektronakseptor o'rinbosar jarayon tezligini oshiradi. U holda reaksiya substratga nisbatan nukleofil, reagentga nisbatan esa elektrofil hisoblanadi. Substratdagi reaksiya boruvchi markaz elektronakseptor o'rinbosar ta'sirida musbat zaryadlanganligidan, unga nukleofilning hujumi osonlashadi. Ma'lumki, reaksiya tezligi faollanish energiyasi katta bo'lgan eng sekin boradigan bosqich bilan aniqlanadi. Turli mexanizmda boruvchi reaksiyalar tezliklariga o'rinbosarlarning ta'siri turlicha bo'lganidan, ρ ning qiymatiga asoslanib, jarayonning qanday mexanizmda borishi to'g'risida xulosa chiqarish mumkin. Masalan, HCN ning karbonil guruhiga birikishi elektrofil I hamda nukleofil II reaksiya deb qaralishi mumkin. O'rinbosar (R) elektrondonor bo'lganda s manfiy va $C=O$ guruh uglerodida elektron zichlik ortib, reaksiya tezlashadi. Reaksiya II mexanizmda kechganda esa, uni elektronakseptor o'rinbosarlar tezlashtiradi va ρ musbat.

Aldegidlarning HCN bilan ta'sirlashish reaksiyasi ($20^\circ C$) kinektikasini o'rganish asosida topilgan ρ ning qiymati 2,329 ga teng. Demak, reaksiya II mexanizmda boradi. Ko'pchilik reaksiyalar



uchun ρ ning qiymati 0—3,5 oraliqda yotadi. $\rho=0$ ga teng bo'lgan jarayonlarga o'rinbosarlar ta'sir ko'rsatmaydi.

Gammet tenglamasi yordamida X o'rinbosar tutuvchi biror birikma ishtirok etadigan reaksiyaning tezlik konstantasini ham aniqlash mumkin. Buning uchun xuddi shu tipdagi, lekin turlicha o'rinbosarlar (x, y, z) tutuvchi reaksiyalarning tezlik konstantalari logarifmi bilan ρ konstanta o'rtasidagi bog'liqlik grafigi chiziladi. X o'rinbosar uchun ρ qiymatini bilgan holda absissa o'qidan shu qiymatni belgilab, undan vertikal chiziq chiqariladi va chizmadagi to'g'ri chiziq bilan kesishguncha davom ettiriladi. Kesishish nuqtasidan absissa o'qiga parallel holda o'tkazilgan to'g'ri chiziq ordinata o'qidan biror kesma ajratadi. Ana shu kesma X o'rinbosar



4.25-rasm. Meta- va para- X—C₆H₄—N₂ bilan 2.6-naftalin disulfokislota o'rtasida boradigan reaksiyalar tezlik konstantalari logarifmining ρ bilan bog'liqligi ($\rho=+4.26$).

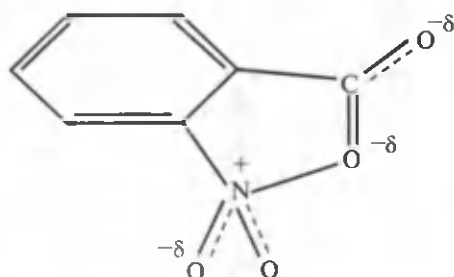
tutuvchi shu seriyadagi reaksiyaning tezlik konstantasi qiymatini bildiradi. 4.25-rasmda meta- va para-almashingan diazokationlar ($X-C_6H_4-N_2^+$) bilan 2,6-naftalin disulfokislotaning ta'sirlashish reaksiyalarining $\lg K-\sigma$ bog'liqlik grafigi keltirilgan.

Aytaylik, $X=\text{para-Cl}$ bo'lgan holat uchun reaksiyaning tezlik konstantasini aniqlash kerak bo'lsin. Rasmdan ko'rinadiki, $\lg K-\sigma$ bog'liqlik $X=\text{para-OCH}_3$, para-CH_3 , meta-CH_3 , para-SO_3^- , para-NO_2 , meta-Cl va meta-NO_2 o'rinbosarlar bo'lgan holatlar uchun chizma ravishda ifodalangan. Chizmadagi absissa o'qida para-Cl o'rinbosarga muvofiq keluvchi nuqta aniqlanadi. Buning uchun 7-ildovan para-Cl o'rinbosarning qiymati olinib ($\sigma=0,227$), yuqorida bayon qilingan usulda $\lg K$ aniqlanadi. Meta- va para-almashingan izomerlar uchun Gammet qoidasi qoniqarli natijalar bersa ham, uni orto- izomerlar uchun tadbiiq etib bo'lmaydi. Chunki meta-holatdagi o'rinbosarlar reaksiya boruvchi markazga faqat induktiv ta'sir ko'rsatadi. Ma'lum sabablarga ko'ra (III bob) meta-o'rinbosar mezomer ta'sirining reaksiya boradigan markazga berilishi qiyin. Para-o'rinbosar reaksiya boruvchi markazdan uzoqda bo'lganidan, uning induktiv ta'siri zaif va u asosan mezomer ta'sir ko'rsatadi.

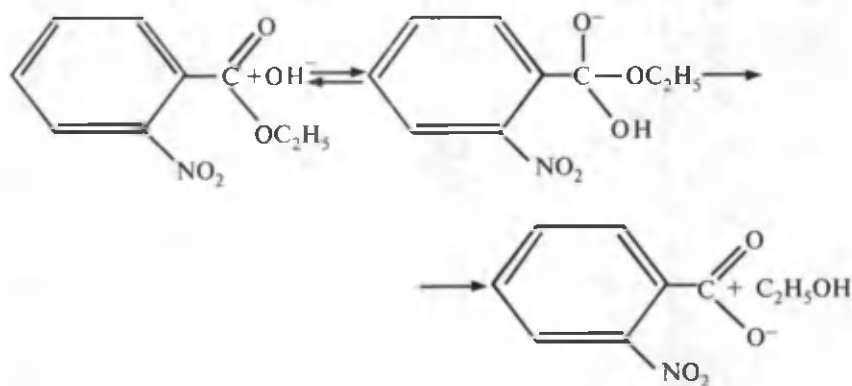
Orto-o'rinbosar kuchli induktiv va mezomer ta'sirdan tashqari fazoviy (fazoviy) omil ham ramoyon qiladi. Meta- va para-izomerlardagi fazoviy ta'sir juda zaif va uni hisobga olmaslik mumkin. Fazoviy ta'sirlashish deganda o'rinbosar va reaksiya boruvchi markazni ajratib turuvchi bog'lar orqali berilmaydigan jamiki ta'sirlashishlar tushuniladi. Bularga o'tuvchan holat hosil bo'lishidagi fazoviy qiyinchiliklar, o'rinbosar xamda reaksiya boruvchi markaz o'rtasidagi qutbli ta'sirlashishlar va boshqalar kiradi. Demak, Gammet qoidasi orto-o'rinbosarlar uchun to'g'ri kelmaydi. O'rinbosar va reaksiya boruvchi markaz o'rtasida kuchli mezomer ta'sirlashish mavjud bo'lganda, uni meta-va para-izomerlar uchun ham qo'llab bo'lmaydi. Masalan, reaksiya boruvchi markazga elektronlarni faqat mezomer ta'sir tufayli siljituvchi $-\text{OCH}_3$, $-\text{OH}$, $-\text{O}-$, $-\text{NH}_2$, $-\text{Cl}$ kabi o'rinbosarlar tutuvchi aromatik halqadagi elektrofil hamda S_N tipdagi nukleofil o'rin olish reaksiyalari ham Gammet qoidasiga bo'ysunmaydi.

Shuningdek, reaksiya boruvchi markazdan elektron tortib olish uni tezlashtirsa va bu o'rinbosarning mezomer ta'siri tufayli vujudga kelsa, masalan, aromatik halqadagi nukleofil o'rin olish ham, Gammet qoidasiga bo'ysunmaydi. Bu o'rinbosarlar: $-\text{NO}_2$, $-\text{N}_2^+$, $-\text{C}\equiv\text{N}$.

O'rinbosarning fazoviy ta'siriga doir ikkita misol keltiramiz. Orto-nitrobenzoy kislota meta- va para-izomerlarga nisbatan kuchli kislota hisoblanadi. Kislota anioni COO^- nitroguruhdagi musbat zaryadlangan azot atomiga yaqin joylashgani uchun, anionning zaryadi kamayib barqarorligi ortadi:



Meta- va para-nitrobenzoy kislotalarda o'rinbosarlar bir-biridan uzoqda joylashganligidan, ular bunday imkoniyat mavjud emas. Orto-etil benzoatning ishqoriy gidrolizi meta- va para-izomerlarnikiga nisbatan qiyin borishiga sabab ham, nitro- va murakkab efir guruh o'rtasidagi fazoviy omil bo'lib, ular reagent (OH^-) ning yaqinlashishini qiyinlashtiradi.



Keltirilgan misollar va bayan etilganlar faqat meta- va para-izomerlarga Gammet qoidasiga bo'ysunishini tasdiqlaydi. Shunda ham o'rinbosarlar ko'rsatadigan mezomer ta'sir kuchli bo'lmasligi lozim. Umuman, bitta seriyadagi reaksiyalar o'rtasida Gammet tenglamasidan chetlanishlar reaksiya mexanizmi yoki o'tuvchan holat tuzilishining o'zgarishi bilan bog'liq deb hisoblaydilar.

Gammet tenglamasini ochiq zanjirli alifatik birikmalarga ham tadbiq etib bo'lmaydi. Alifatik birikmalardagi fazoviy ta'sirlashish

kuchli bo'lgani uchun, almashingan sirka kislotalar — $R-CH_2-COOH$ ning dissosiasiya konstantasi logarifmi ($\lg K$) bilan xuddi shunday almashingan etilbenzoatlar — $R-CH_2-COOC_2H_5$ ning gidroliz konstantalari reaksiyalari ($\lg K$) o'rtasida chiziqli bog'lanish kuzatilmaydi. O'rinbosar reaksiya boruvchi markazdan juda uzoqda joylashgan hollarda ham fazoviy ta'sirlashish kuzatiladi. Xulosa qilib aytganda, alifatik sinf birikmalariga Gammet tenglamasini tadbqiq qilish uchun tenglamadagi induktiv ta'sirni ko'rsatuvchi konstanta fazoviy ta'sirlashishdan ajratilishi kerak.

R.Taft tadqiqotlari ana shunga bag'ishlandi (1952 yil). Taft standart reaksiya sifatida sirka kislota murakkab efirlari ($R-CH_2-COOCH_3$) ning kislotali va ishqoriy gidrolizi reaksiyalarini, shuningdek, orto- o'rinbosar tutuvchi benzoy kislota efirlari gidrolizini o'rganib, quyidagi tenglamani topdi:

$$\lg \frac{K}{K_0} = \rho^* \cdot \sigma^* + SE_s \quad (4.83)$$

Bunda: $\lg K/K_0$ — gidroliz reaksiyalarining muvozanat konstantalari; ρ^* — reaksiyaning induktiv ta'sirlarga sezgirlikining o'lchovi; σ^* — o'rinbosarning induktiv konstantasi; E_s — o'rinbosarning fazoviy konstantasi; S — reaksiyaning fazoviy ta'sirlarga sezgirlikining o'lchovi. Ishqoriy gidroliz konstantasini B , kislotali gidrolizini A bilan belgilab (4.83) tenglamani quyidagicha yozish mumkin:

$$\lg \left(\frac{K}{K_0} \right)_B = \sigma^* \cdot \rho_B^* + (SE_s)_B, \quad (4.84)$$

$$\lg \left(\frac{K}{K_0} \right)_A = \sigma^* \cdot \rho_A^* + (SE_s)_A. \quad (4.85)$$

Efirlarning kislotali va ishqoriy gidroliz reaksiyalari uchun fazoviy ta'sir deyarli bir xilligi-har ikkala reaksiyaning o'tuvchan holatlari juda yaqinligi e'tiborga olinsa:

$$(SE_s)_B = (SE_s)_A = E_s.$$

Standart reaksiya uchun $s=1$ deb qabul qilinadi. U holda

$$(E_s)_B = (E_s)_A = E_s. \quad (4.86)$$

Ko'p tajribalar yordamida efirlarning kislotali gidrolizi reaksiyasi uchun induktiv ta'sir jarayon tezligiga katta ta'sir ko'rsat-

masligi aniqlangan. Reaksiya o'rinbosarning elektrondonor yoki elektron akseptor xossasiga deyarli bog'liq emas va $\rho_A^* \approx 0$ o'rinlidir. Demak, (4.85) tenglamadan

$$\lg\left(\frac{K}{K_s}\right)_A = E_s \quad (4.87)$$

kelib chiqadi. (4.85) dan (4.87) ayirib tashlansa hamda 4.86 e'tiborga olinsa

$$\lg\left(\frac{K}{K_0}\right)_B - \lg\left(\frac{K}{K_0}\right)_A = \sigma^* \cdot \rho^* \quad (4.88)$$

Benzoy kislota efirlarining kislotali va ishqoriy muhitdagi gidroliz reaksiyalari qiymatlarining farqi 2,48 ga tengligi aniqlangan. $\lg K$ yoki $\lg K_0$ bilan σ^* ning bog'liqlik grafigi chizilsa, to'g'ri chiziq hosil bo'ladi. To'g'ri chiziqning egikligi ρ^* ning qiymatini ifodalaydi. U holda (4.88)

$$\lg\left(\frac{K}{K_0}\right)_B - \lg\left(\frac{K}{K_0}\right)_A = \sigma^* \cdot 2,48$$

ko'rinishga keladi. Formuladan σ^* topilsa

$$\sigma^* = \frac{\lg\left(\frac{K}{K_0}\right)_B - \lg\left(\frac{K}{K_0}\right)_A}{2,48},$$

$$\sigma^* = \frac{1}{2,48} \left[\lg\left(\frac{K}{K_0}\right)_B - \lg\left(\frac{K}{K_0}\right)_A \right] \quad (4.89)$$

Boshqa reaksiyalar uchun ρ^* 2,48 dan farq qiladi. (4.89) tenglama Taft tenglamasidir. Unda induktiv ta'sir σ^* fazoviy ta'sirdan ajratilgan bo'lib, tenglamadagi σ^* induktiv ta'sirning miqdor o'lchovini bildiradi. (4.89) tenglama biz avval ko'rgan Gammet tenglamasi (4.81) ga o'xshaydi:

$$\sigma \cdot \rho = \lg K - \lg K_0;$$

$$\sigma^* \cdot \rho^* = \lg K - \lg K_0.$$

Fazoviy ta'sirlashishlar juda kuchli bo'lgan hollarda Taft tenglamasini qo'llab bo'lmaydi. Kislotalar ishtirokida boradigan reaksiyalar uchun $\rho^* \approx 0$ bo'lganligi sababli (4.85) ni $\lg(K/K_0)_A = SE_s$ kabi yozish mumkin. Standart reaksiya uchun $s=1$. Demak:

$$\lg\left(\frac{K}{K_s}\right)_A = E_s. \quad (4.90)$$

(4.90) tenglamadan foydalanib, tajribada E_s ning qiymatini aniqlash qiyin emas. 4.12-jadvalda turli alifatik sinf birikmalari uchun o'rinbosarlarning σ^* konstantasi qiymatlari keltirilgan.

4.12-jadval

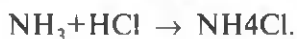
R	σ^*	R	σ^*	R	σ^*
CH_3	0	FCH_3	+1,10	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	+0,215
Cl_3C	+2,65	ClCH_2	+1,05	C_2H_5	-0,10
F_2CH	+2,05	BrCH_2	+1,00	$\text{H}-\text{C}_3\text{H}_7$	-0,115
$(\text{CH}_3)_3\text{H}^+-\text{CH}_2$	+1,90	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{C}$	+1,35	Цикло- C_5H_9	-0,20
$\text{N}\equiv\text{CCH}_2$	+1,30	C_6H_5	+0,60	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	-0,30
		H	+0,49		
COOCH_3	+2,00	JCH_2	+0,85	Изо- C_5H_7	-0,125

BESHINCHI BOB

ORGANIK BIRIKMALARNING KISLOTA VA ASOS XOSSALARI

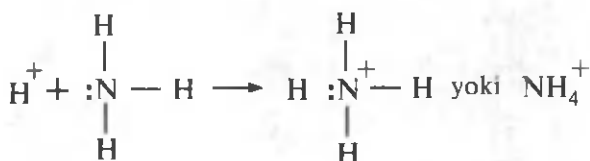
Organik birikmalarning kislota-asos xossalari ular ishtirokidagi reaksiyalar va turli jarayonlarning kechish mexanizmini tushunib olishda katta ahamiyatga ega.

Moddaning kislota yoki asosligini belgilovchi dastlabki nazariyani Arrenius yaratgan bo'lib, uningcha 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 bunda 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:



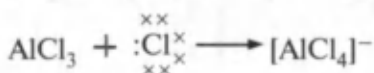
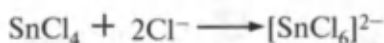
Buning sababini Arrenius nazariyasi tushuntirib bera olmaydi.

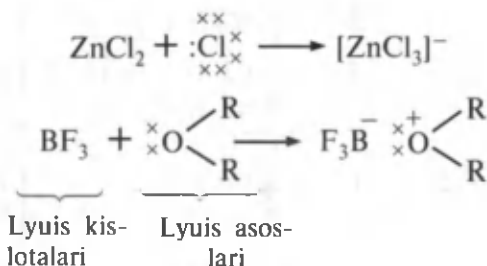
Moddalarning kislota va asos xossalari haqidagi birmuncha mukammal nazariya deyarli bir vaqtda Lyuis va Brensted-Lourilar tomonidan yaratildi. Lyuis ta'limotiga ko'ra, kislota elektron juftni qabul qiluvchi elektrofil, asos esa uni beruvchi nukleofil tabiatli modda. Masalan, proton H^+ kislota, chunki u boshqa atom yoki molekuladan elektron qabul qilib olib, kovalent bog' hosil qiladi. Bir vaqtning o'zida sirtqi elektron qavatini barqaror dubletga to'ldiradi. Ammiak esa asos, uning molekulasidagi azot atomi o'zida bo'linmagan elektron juftiga ega:



Lyuis kislotalari

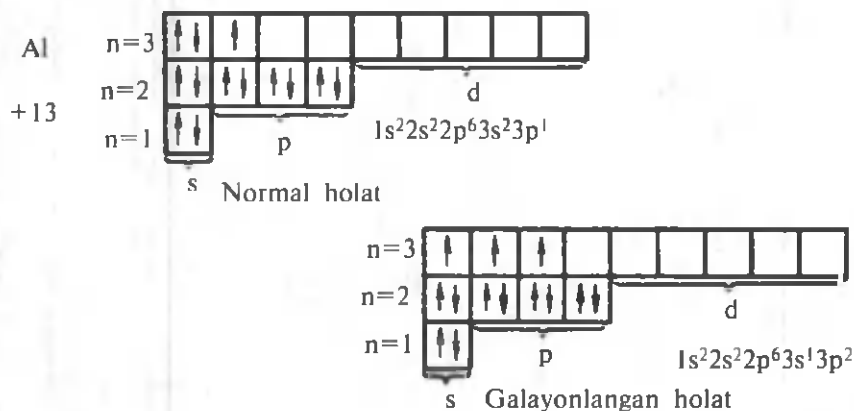
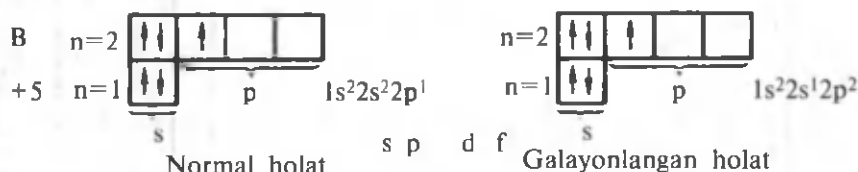
Lyuis asosi

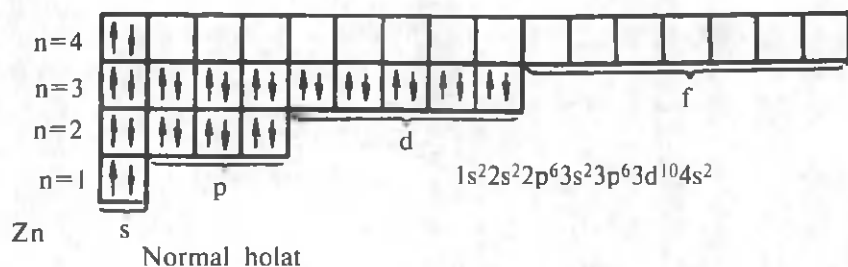




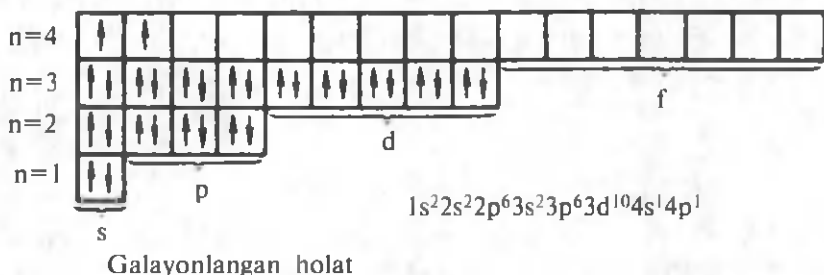
Shunga o'xshash BF_3 , AlCl_3 , ZnCl_2 lar kislota. BF_3 molekulasidagi bor atomi sirtqi elektron qavatida bog' hosil qilib turgan oltita elektron tutadi. U yana ikkita elektron qabul qilib, barqaror oktet qavat hosil qilishga intiladi.

Ko'rinib turibdiki, vodorod atomini tutmaydigan neytral molekularlar 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. Lyuis nazariyasiga ko'ra, kislotalar o'zida vodorod atomini tutishi shart emas. Lyuis kislotalari tarkibidagi atom o'zida bo'sh orbitallar tutadi. Lyuis asoslari esa elektron juftiga ega. Bu shu asos tarkibidagi atomning bo'linmagan yoki bog'ning geterolitik uzilishi natijasida hosil bo'lgan anion jufti bo'lishi mumkin. Misollar:





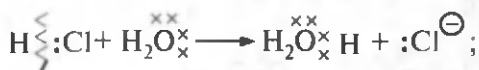
+30



Lyuis kislotalari BF_3 , AlCl_3 , ZnCl_2 tarkibidagi bor, alyuminiy va rux atomlarida p -orbitallar bo'sh. Ularda boshqa atom yoki molekular beradigan elektron juftlar joylashadi.

Lyuis asoslariga o'zida umumlashmagan juft tutuvchi S, O, N, F, Cl, Br, J, P kabi atomlar va anionlar kiradi.

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. Masalan, xlorid va sulfat kislotalar suvda eritilganda eritmaga H^+ ni beradi. Bu ion erituvchi molekulari bilan solvatlangan, erituvchi suv bo'lsa, gidratlangan hollarda bo'ladi:



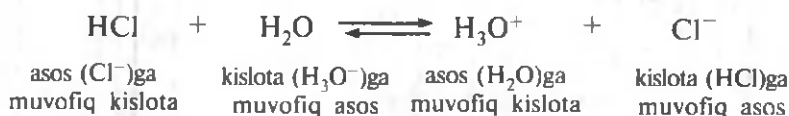
Xlorid va sulfat kislotalar proton bergani uchun kislota, suv molekulari esa, uni qabul qilgani uchun asosdir. Teskari jarayon ham borishi mumkin:



Gidroksoniy — kation ushbu holda proton bergani uchun kislota, anionlar Cl^- va HSO_4^- esa uni qabul qilganidan asosdir. Har ikkala reaksiya tenglamasi umumlashtirilsa:



Kislotalarga ularning qoldiqlari bo'lmish asoslar muvofiq keladi. Ularni kislotalar bilan bog'langan asoslar, aksincha HCl , H_2SO_4 larni esa asoslar (Cl^- , HSO_4^-) bilan bog'langan kislotalar deyiladi. Shunga o'xshash H_3O^+ kislota va u asos (H_2O) bilan bog'langan.



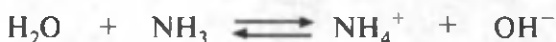
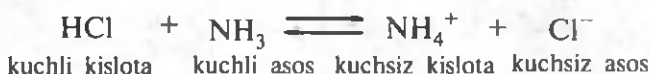
Brensted—Louri nazariyasiga binoan kislotalarning kuchi uning proton berishga, asosning kuchi esa proton qabul qilishga bo'lgan intilishi bilan belgilanadi. Kislota protonni qancha oson bersa, u shuncha kuchli bo'ladi. Shu boisdan HCl va H_2SO_4 lar H_3O^+ ga nisbatan kuchli. Chunki xlorid va sulfat kislotalarning suvli eritmalarida dissotsiatsiylanmagan molekulalar bo'lmisligi aniqlangan. Boshqacha aytganda, (5.1) jarayonlarda muvozanat butunlay o'ngga siljigan. Muvozanat chapga siljishi uchun bog'langan kislota H_3O^+ bog'langan asos Cl^- ga proton berishi zarur. H_3O^+ juda kuchsiz kislota bo'lganidan, bu jarayon amalda kuzatilmaydi.

Bog'langan asos (Cl^-) ning H_2O ga nisbatan kuchsiz asos ekanligini ham shunga o'xshash mulohazalar asosida isbotlash mumkin:



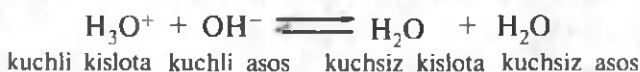
kuchli kislota kuchli asos kuchsiz kislota kuchsiz asos

Ushbu holat eritmada ionlar o'rtasida boradigan almashinish reaksiyalarining oxirigacha borish shartlariga muvofiq keladi. Reaksiyada kam dissosiasiyalanadigan kuchsiz kislota va asos hosil bo'lgani uchun muvozanat o'ngga siljiydi. Yana misollar keltiramiz:

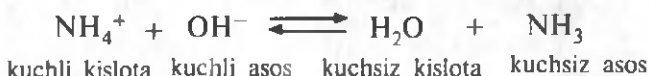


(5.1) da suv asos rolini o'tayotgan bo'lsa, (5.2) jarayonlarda u kislota xossasini namoyon qiladi.

Kislota qancha kuchli bo'lsa, unga muvofiq bog'langan asos shuncha kuchsiz bo'ladi va aksincha. Bu asoslar uchun ham o'rinli. Agar NaOH va HCl eritmaları aralashtirilsa:

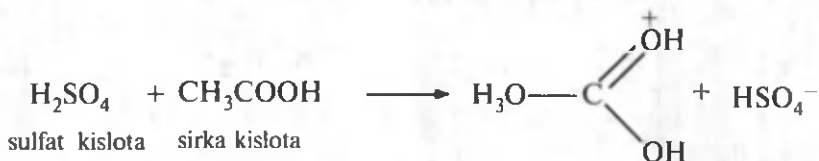


NH_4Cl va NaOH eritmaları bir-biriga qo'shilganda esa



«Kuchli» va «kuchsiz» atamaları reaksiya tenglamasiga kiruvchi ikkinchi asos yoki kislota nisbatan olingan.

Sirka kislota ishtirokidagi ushbu reaksiyani ko'ramiz:



Reaksiyada sulfat kislota ikkinchi kislota (CH_3COOH) ga proton bergani uchun, u CH_3COOH ga nisbatan kuchli. O'z navbatida sirka kislota suvga nisbatan kuchli kislota hisoblanadi:



Demak, ayni modda nima bilan ta'sirlashayotganiga qarab ham asos, ham kislota tabiatini namoyon qilishi mumkin.

Kislotaning kuchi dissosiasiya konstantasining qiymati bilan belgilanganidan, sirka kislota uchun:



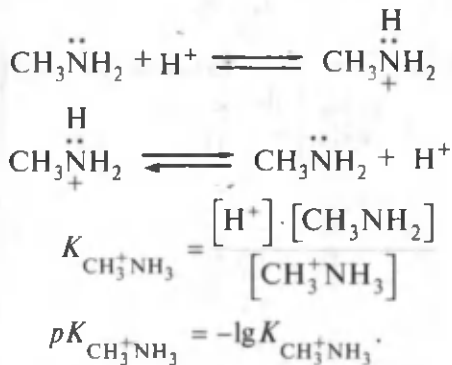
$$K_k = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 0,0000176 = 1,76 \cdot 10^{-5}.$$

Manfiy darajali sonlar bilan ish 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 $-\lg 1,76 \cdot 10^{-5} = -\lg(1,76 + 10^{-5}) = 5 - \lg 1,76 = 4,7$. 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 kislotalaning 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 ($\text{CH}_3\overset{+}{\text{NH}}_2$) ning pK_k qiymatiga bog'liq:



Dissotsiatsiyalanadigan vodorod atomi qanday atom bilan bog'langanligiga qarab organik kislotalarni quyidagi tiplarga ajratiladi.

I. C—H kislotalar. C—H bog' tutuvchi barcha birikmalar — alkanlar, alkenlar, alkinlar va boshqalar kiradi. Ularni karbo-kislotalar ham deyiladi.

II. O—H kislotalar. Spirtlar, fenollar, karbon kislotalar, suv va gidroksil guruh tutuvchi boshqa sinf birikmalar.

III. N—H kislotalar. Ammiak, aminlar va amidlar.

IV. S—H kislotalar. vodorod sulfid, tiollar, tiol kislotalar va S—H bog' tutuvchi boshqa birikmalar.

V. Si—H, P—H, As—H kislotalar.

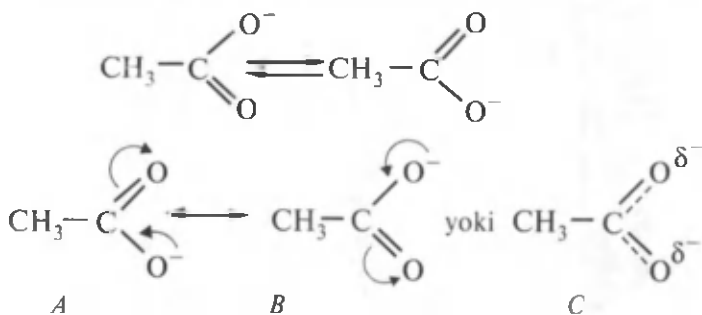
Organik birikma (X—H) ning kislotaligi X—H bog'ning mustahkamliligiga, X atom yoki guruhning elektrmanfiyligiga, dissosiasiyalanish natijasida hosil bo'ladigan anion — (X⁻) ning barqarorligini oshiruvchi shart-sharoitlarga va erituvchining tabiatiga bog'liq.

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 CH₃—OH va CH₃—H larning *pK_k* qiymatlari bu fikrni tasdiqlaydi (16 va 43).

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'shboq' va uchboqlar ham ana shunday ta'sir ko'rsatadi. Masalan, sirka kislotadagi O—H bevosita karbonil guruh (>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. Dissotsiasiyalanadigan vodorod atomi bog'langan atomdagi elektron zichlikni kamaytiruvchi har kandy omil protonning ajralishini osonlashtiradi.

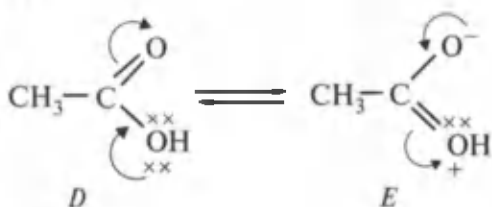
Anion (X⁻) ning barqarorligi. Kislotalik kuchiga dissotsiasiyalanish natijasida hosil bo'ladigan anionning barqarorligi ham katta ta'sir ko'rsatadi. Anion qancha barqaror bo'lsa, kislota shuncha kuchli. Anionni barqarorlashtiruvchi omillar turli xil bo'lishi mumkin. Elektronlarning delokallanishi ana shularning bittasi hisoblanadi. Tushunish asosli bo'lishi uchun misollar ko'ramiz.

Atsetat-anion tubandagicha rezonans tuzilishlarga ega:



Atsetat ionidagi manfiy zaryadning bunday delokallanishi anionni barqarorlashtiradi.

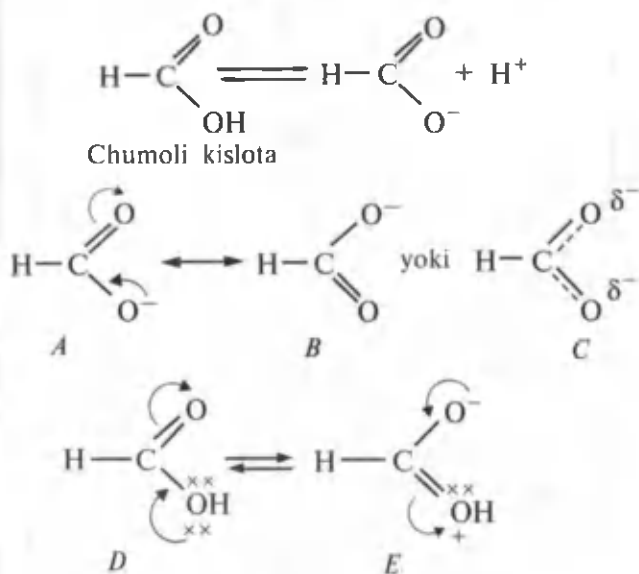
Kislotaning o'zining molekulasida ham zaryadning delokallanishi uchun imkoniyat mavjudligidan, u ham rezonans tuzilishlarga ega:



D va *E* tuzilishlar ekvivalent emas. *E* tuzilishda musbat va manfiy zaryadlar mavjud. Anion barqaror bo'lishi uchun molekula hajmida manfiy zaryad tarqalishi zarur. Bunga molekula hajmi go'yo «torlik» qiladi. Tuzilishda musbat va manfiy zaryadlarning yuzaga kelishiga delokallanish tufayli zaryadlarning taqsimlanishi deyiladi.

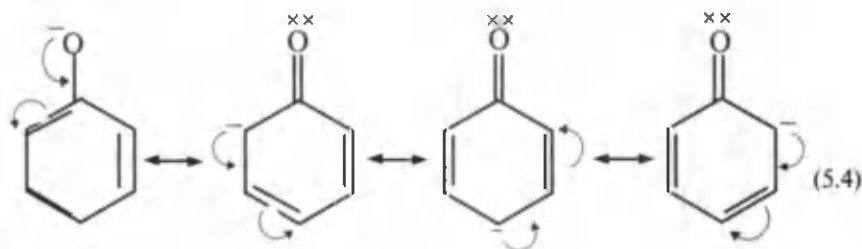
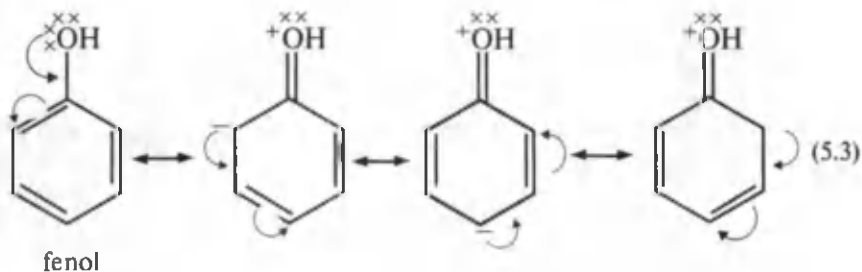
Atsetat anionini ikkita ekvivalent rezonans tuzilish — *A* va *B* ko'rinishida ifodalash mumkin. Rezonans sistemani barqarorlashtirgani uchun, atsetat-anion sirka kislota molekulasiga nisbatan energetik jihatdan barqaror. Sirka kislota dissotsiatsiyalanishining sabablaridan biri ana shu.

Ushbu xulosalar chumoli kislota va formiat-anion HCOO^- uchun ham o'rinni:



Atsetat- va formiat- anionlarning barqarorligi yaqin bo'lsa ham, chumoli kislota pK_k 3,77 sirka kislota pK_k 4,7 ga nisbatan ancha kuchli hisoblanadi. Bunga sabab sirka kislotaldagi radikal CH_3 ning $+J$ ta'siridir. Metil guruh elektrondonor bo'lgani uchun elektron akseptor karbonil guruh kislorodining elektronga bo'lgan talabini muayyan darajada qondiradi. $\text{O}-\text{H}$ bog'ning elektron jufti kislorod atomi tomon kamroq siljigan. Vodorod atomi kislorodga kuchli tortiladi va qiyin ajraladi

Alifatik spirtlar ROH tarkibida gidroksil guruh bo'lishiga qaramay, karbon kislotalardan farq qilib ular dissotsiatsiyanamaydi. Alifatik spirtlarda kislota xossasi juda kuchsiz. Chunki dissotsiatsiyanish $\text{R}-\text{O}-\text{H}-\text{R}-\text{O}^- + \text{H}^+$ natijasida hosil bo'ladigan anion (RO^-) ni barqarorlashtiruvchi delokallanish spirtlarda mavjud emas. Spirtlardan farq qilib, fenol molekulasida (5.3) da va fenolyat — anion (5.4) da bunday imkoniyat mavjud:



Fenol molekulasida va fenolyat - anionda zaryadlar qayta taqsimlanadi. Fenolyat-anionda imkon bunday delokallanish kuchli va shu boisdan fenolyat-anion fenol molekulasiga nisbatan barqaror.

Bundan tashqari, pastki qatordagi to'rtta tuzilishning eng barqarori (5.4) dir. Chunki unda manfiy zaryad elektrmanfiy kislorod atomida lokallangan. Kolgan uchlasida bu zaryad elektrmanfiyligi kislorodga nisbatan kichik bo'lgan uglerod atomida yig'ilgan. U holda, fenollar ancha kuchli kislotalardir. Fenol va uning hosilalarining ishqorlar ta'sirida fenolyatlar berishi bu fikrni

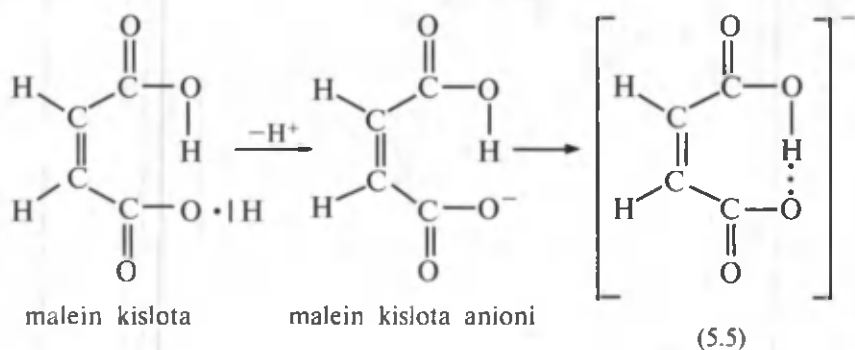
tasdiqlaydi. Spirtlardan esa alkogolyatlar ishqorlar bilan emas, balki metallar ta'sirida hosil bo'ladi.

Erituvchining tabiati. Kislota-asos xossasiga muhit — erituvchining tabiati ham katta ta'sir ko'rsatadi. Erituvchi ta'sirining kuchliligi erigan modda - kislolaning solvatlanishi va erituvchi molekulalarining 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 molekulalari 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 guruhlarining joylashishi vodorod bog'larining vujudga kelishiga imkon bergani va bu anionni barqaror qilgani uchun u fumar kislota (pK_k 3,02) ga nisbatan kuchli:



Barqaror halqasimon tuzilishli anion 5.5 ning hosil bo'lishi bu sistemadan ikkinchi protonning ajralishini qiyinlashtiradi. Haqiqatan ham, malein kislota dissosiasiyalanishining ikkinchi bosqichi (pK_k 6,23) fumar kislota (pK_k 4,38) nikidan qiyin boradi.

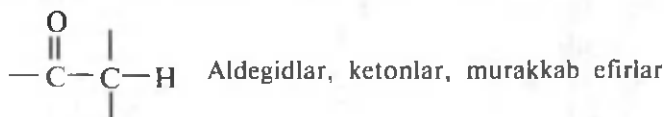
C—H kislotalar. Ko'pchilik birikmalar kislota xususiyatini shu darajada kuchsiz namoyon kiladiki, mavjud asoslar ulardan proton tortib ola olmaydi. C—H kislotalar ana shunday birikmalar jumlasiga kiradi.

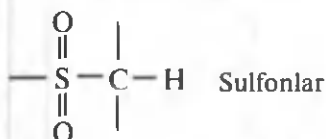
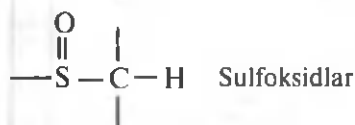
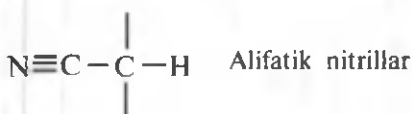


kabi dissosiatshiyalanishi mumkin. Lekin bu jarayon juda qiyin boradi. Quyida ba'zi C—H kislotalarining pK_k qiymatlari keltirilgan:

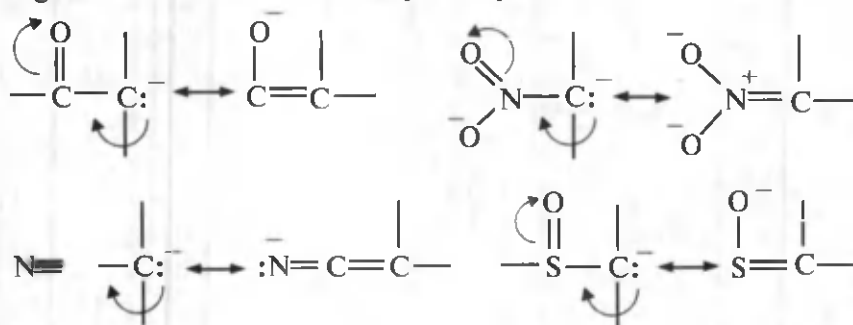
Kislota	pK_k	Birikma nomlari	Kislota	pK_k	Birikma nomlari
$\text{CH}_3\text{—H}$	40	Metan	CH_3NO_2	10,2	Nitrometan
C_6H_6	37	Benzol	$\text{CH}_2(\text{NO}_2)_2$	3,6	Dinitrometan
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	36,5	Etilen	$\text{CH}(\text{NO}_2)_3$	0,2	Trinitrometan
$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—H}$	35	Toluol			
$\text{H—C}\equiv\text{C—H}$	25	Atsetilen			
$\text{CH}_3\text{—CN}$	25	Metilsianid			
$\text{CH}_3\text{—C(=O)—CH}_3$	20	Atseton			

sp^3 — gibridlanish holatidagi uglerod atomining elektrmanfiyligi azotga nisbatan kichik bo'lgani uchun C—H kislotalar H—N kislotalariga qaraganda kuchsiz. Lekin sp^3 -, sp^2 -, sp - gibridlanish qatorida uglerod atomining elektrmanfiyligi ortib borgani sababli qo'shbog' va uchbog' uglerodlari bilan bog'langan vodorod atomlari kislota xususiyatiga ega. Etilendagi vodorod atomlari etannikiga, atsetilen vodorodlari esa etilennikiga nisbatan harakatchan. Atsetilen vodorodlarining juda kam faol kumush, mis kabi metallarga almashina olishi, $\text{R—C}\equiv\text{C}^- \text{—Me}^+$ tarkibli atsetilenidlarning hosil bo'lishi buning dalilidir. Agar uglerod atomi uchbog' orqali nisbatan elektrmafiy atom bilan bog'langan bo'lsa, kislotalik ortadi. Elektrmanfiy o'rinbosarlar tutuvchi bunday birikmalar juda ko'p bo'lib, ularning barchasi C—H kislotalar hisoblanadi.

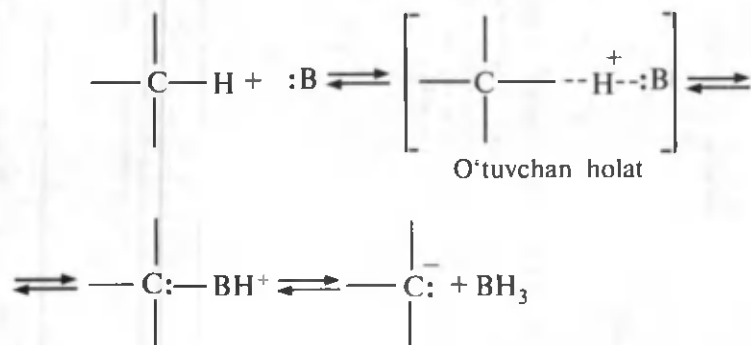




Ushbu birikmalarning dissotsiatsiylanish natijasida hosil bo'ladigan anion delokallanish tufayli barqaror:



Karbokislotalarning yuqorida keltirilgan dissotsiatsiylanish jarayoni — karbanionlarning hosil bo'lishini biomolekulyar nukleofil o'rin olish reaksiyasi deb qaraladi:

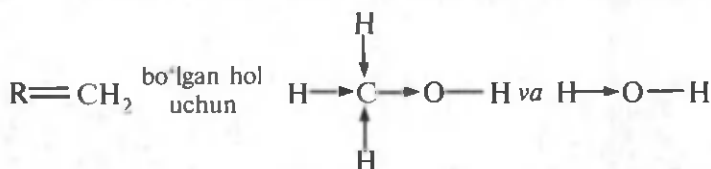


Reaksiya tezligi karbokislotalaning hamda asos (:B) ning, ya'ni nukleofil reagent tabiatiga bog'liq. Reagentning nukleofillik kuchi

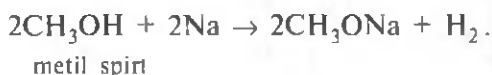
qancha katta bo'lsa, reaksiya shuncha tezlashadi. Ushbu holda nukleofil reagent ($:B$) karboksilota $\begin{array}{c} | \\ -C:H \\ | \end{array}$ dagi vodorod atomining $1s$ orbitaliga hujum qiladi. $1s$ - orbitalning bo'shligiga sabab, molekuladagi $\begin{array}{c} | \\ -C:H \\ | \end{array}$ elektron juftning elektrmanfiyligi yuqori atom yoki guruh ta'sirida uglerod atomi tomon siljiganligidir.

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.

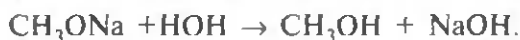
$O-H$ kislotalar uch xil bo'ladi: 1) alifatik spirtlar, 2) fenollar, 3) alifatik va aromatik karbon kislotalar. Alifatik spirtlar ($R-OH$, $R=X$) suvga nisbatan ham kuchsiz kislota hisoblanadi.



taqqoslansa, spirt gidroksili kislorodida $+J$ tufayli ko'proq manfiy zaryad yig'ilgan va $O-H$ bog' elektron jufti kislorod atomi tomon kam siljigan. Natijada $O-H$ guruhdagi vodorod atomi kuchli ushlanib turadi. Suvli eritmalarida spirtlarning kislota xossalari sezilmaydi. Lekin spirtlar suv bo'lmaganda ishqoriy metallar bilan ta'sirlashib alkogolyatlar hosil qiladi:



Alkogolyatlar $CH_3O^-Na^+$ kabi tuzilishli bo'lib, anion CH_3O^- kuchli asos va suvli muhitda beqaror. Suvdan proton tortib olib, tezda dastlabki spirtga aylanadi:



Suv spirtni uning tuzi CH_3ONa dan siqib chiqaradi. Demak, suv spirtga nisbatan kuchli kislotaadir.

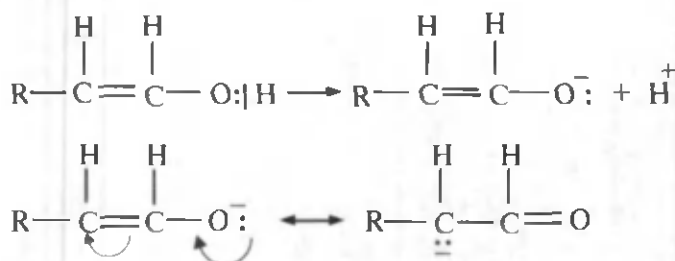
Alkogolyat eritmasiga suv qo'shilsa, muvozanat Le-Shatelye prinsipiga binoan o'ngga siljiydi. Metil spirtidan uning yuqori gomologlariga o'tilganda radikalning $+J$ ortib, kislotalik kuchi susayadi. Metanol uchun pK_k 16, etanol uchun 18 ga teng. Taqqoslash uchun esa suvning pK_k qiymati 15,7 ga tengligini eslatib o'tamiz. 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:

		pK_k
C_2H_5OH	<i>etanol</i>	18
ClH_2C-CH_2OH	<i>2-xloretnol</i>	14·3
Cl_3H_2C-OH	<i>2,2,2,-trixloretnol</i>	12·2
$(CF_3)_2CHOH$	<i>1,1,1,3,3,3,-geskaftoretnol</i>	9·3

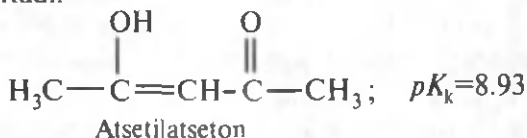
2, 2, 2-trixloretnolning suvda erimasligi, ishqor eritmasida erishi, shuningdek, karbonat kislota tuzlaridan kislotalarni siqib chiqarishi uning kislota xossasi ancha kuchliligini ko'rsatadi. Ko'p atomli spirtlar ham nisbatan yuqori kislotalar sanaladi. Glitserindagi gidroksil guruhlar vodorodlarining faolligi kam metall misga almashinishi va mis glitseratning hosil bo'lishi bunga dalildir.

Ko'p atomli spirtlarning kislota xossalari nisbatan kuchli bo'lishiga sabab, gidroksil guruhlar bir-birining kislotalik kuchini oshiradi.

Spirtlarga nisbatan enollar kuchli kislota. Enollarda gidroksil guruh qo'shbog' uglerodi bilan bog'langan. Bu uglerod sp^2 -gibridlanish holatida bo'lganidan, elektrmanfiyligi yuqori va gidroksil guruh kislorodidagi elektron zichlikni kamaytiradi. Buning ustiga, dissotsiatsiya natijasida hosil bo'ladigan anionning barqarorligi delokallanish tufayli yuqori:



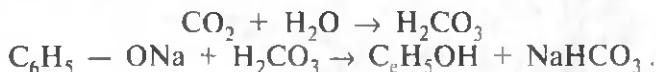
Demak, radikal qo'sh yoki uchbog' bilan bog'langan hollarda kislotalik ortadi:



Fenollar alifatik spirtlarga nisbatan kuchli kislota sanaladi. Fenol uchun pK_k 9,7. Fenolning ishqorlar bilan tasirlashishi neytrallanish reaksiyasiga o'xshaydi:

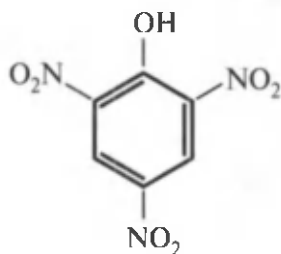


Reaksiyada fenol kislota xossasini namoyon qiladi. Natriy fenolat eritmasining muhiti ishqoriyligiga asoslanib, ushbu tuz kuchsiz kislota va kuchli asosdan hosil bo'lgan deyish o'rinli. Uning eritmasi orqali karbonat ангидрид o'tkazilsa, fenol ajralib chiqadi. Bunda kuchli kislota H_2CO_3 kuchsiz kislota hisoblangan fenolni uning tuzidan siqib chiqarishi, uning karbonat kislotaga nisbatan kuchsizligini ko'rsatadi:



Fenolniig alifatik spirtlarga nisbatan kuchli kislota xossasi gidroksil guruh kislorodining umumlashmagan elektron juftinn 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, dissotsiasiyalanish natijasida hosil bo'ladigan fenolat - anionida delokalanish fenol molekulasidagiga nisbatan kuchli.

Benzol halqasiga, ayniqsa orto- va para-holatlarga elektron-akseptor guruhning kiritilishi fenollarning kislotalik xossasini keskin oshiradi. Masalan, *n*-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 kislotaaning pK_k qiymatiga yaqin.



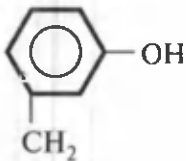
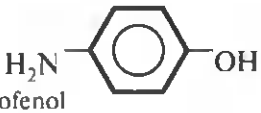
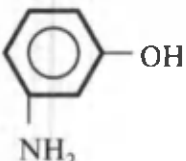
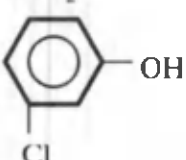
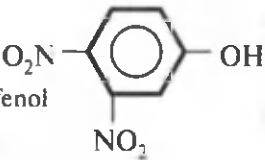
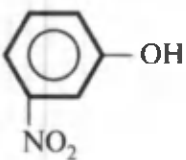
2,4,6-trinitrofenol



n-nitrofenol

Pikrin kislota ko'pchilik organik asoslar bilan juda oson kristallanuvchi tuzlar hosil qiladi. Ularni pikratlar deyiladi. Bu tuzlarning suyuqlanish haroratidan foydalanib, shu asoslarni identifikatsiya qilinadi. Pikrat tuzlarining oson hosil bo'lishi pikrin kislotalarining haqiqatan ham kuchliligi dalildir.

Agar fenol gidroksil guruhining vodorod atomi vodorod bog' hosil qilsa, kislotalik kuchi kamayadi. Chunki protonning ajralishi qiyinlashadi. Tubanda ba'zi bir fenol hosilalarining pK_k qiymatlari keltirilgan.

Birikma nomi	Formulasi	pK_k	birikma nomi	Formulasi	pK_k
<i>m</i> -metilfenol		10,09	<i>n</i> -aminofenol		10,06
<i>m</i> -aminofenol		10,07	<i>n</i> -xlorfenol		9,38
<i>m</i> -xlorfenol		9,02	dinitrofenol		5,42
<i>m</i> -nitrofenol		8,39			

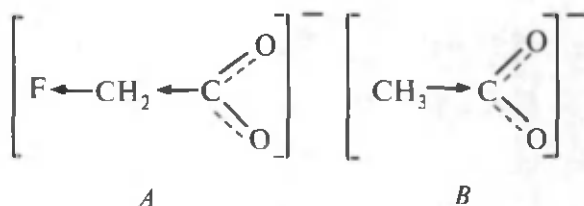
O—H kislotalardan eng kuchlisi karbon kislotalardir. Karbon kislotalarning kuchliligiga ikkita omil sababchi. 1) Karboksil guruh gidroksili elektrmanfiyligi yuqori bo'lgan karbonil guruh bilan yonma-yon joylashgan. 2) Karboksilat anion — RCOO^- delokallashtirish tufayli barqaror. Karbon kislotalardagi radikal katta bo'lsa, radikalning +J tufayli kislotalik kuchi kamayadi. Molekulada tarmoqlanish kuchaysa, uning hajmi ham kattalashib, hosil bo'ladigan anionning solvatlanishi juda zaiflashadi:

	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOOH}$	$(\text{CH}_3)_3\text{CCOOH}$
pK_k	4,88	4,86	5,05
	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	
pK_k	4,82	4,86	

Radikaldagi vodorod atomlaridan bir yoki bir nechta galogenga almashtirilganda, galogenning — J tufayli kislotalik kuchi keskin ortadi.

	pK_k		pK_k
$\text{H}_3\text{C} \rightarrow \text{COOH}$	4,76	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \uparrow \\ \text{Cl} \leftarrow \text{C} \leftarrow \text{COOH} \end{array}$	1,29
$\text{F} \leftarrow \text{CH}_2 \leftarrow \text{COOH}$	2,66	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \uparrow \\ \text{Cl} \leftarrow \text{C} \leftarrow \text{COOH} \\ \downarrow \\ \text{Cl} \end{array}$	0,65
$\text{Cl} \leftarrow \text{CH}_2 \leftarrow \text{COOH}$	2,86		
$\text{Br} \leftarrow \text{CH}_2 \leftarrow \text{COOH}$	2,90		
$\text{I} \leftarrow \text{CH}_2 \leftarrow \text{COOH}$	3,16		

Trixlorsirka kislotaning kuchi mineral kislotalarniki bilan deyarli bir xil. Ftorning elektrmanfiyligi katta bo'lganidan, triftorsirka kislota xlor sirka kislotalarga nisbatan ham kuchli. Galogen almashingan karbon kislotalarning kuchliligi galogenli karboksilat- anionining oson solvatlanishi bilan ham tushuntiriladi. Aniondagi elektrmanfiy galogen atomida mavjud, manfiy zaryad karboksilat-iondagiga qaraganda ham oson tarqaladi. A tuzilishda manfiy zaryad butun molekula hajmida, B da esa faqat COO^- guruhda tarqalgan. Zaryadning tekis taqsimlanishi A ionning solvatlanishini kuchaytiradi. Solvatlanish qancha kuchli bo'lsa, kislotalik ham shuncha yuqori bo'ladi:

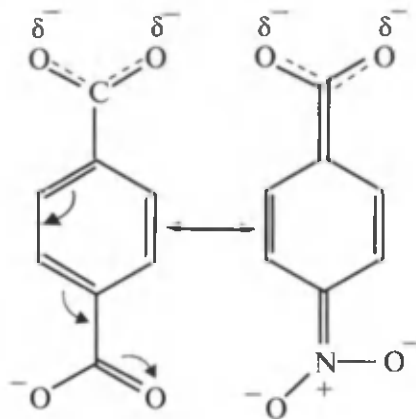


Galogen atomi karboksil guruhga nisbatan uzoq joylashganda — I ta'sir susaygani uchun, kislotalik kuchi ham kamayadi:

	pK_k
$H_3C-CH_2-CH_2-COOH$	4.82
$H_3C-CH_2-CHCl-COOH$	2.84
$H_3C-CHCl-CH_2-COOH$	4.06
$ClH_2C-CH_2-CH_2-COOH$	4.52

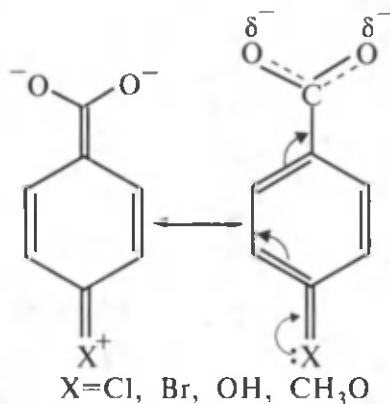
Karboksil guruh qo'shbog' bilan tutash bo'lgan to'yinmagan kislotalarda qo'shbog'ning—J tufayli kislotalik ortadi. Masalan, akril kislota ($CH_2 = CHCOOH$, $pK_k=4,25$) propan kislota (CH_3-CH_2-COOH , pK_k 4,88) ga nisbatan kuchli. Qo'shbog' o'rnida uchbog' bo'lsa, bu ta'sir yanada kuchayadi. Jumladan propan kislota — $HC\equiv CCOOH$ 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. Benzol halqasiga alkil guruhlar kiritilsa, benzoy kislotaning kuchi deyarli o'zgarmaydi. Lekin elektrmanfiy o'rinbosarlar kiritilganda kislotalik keskin ortadi. Ushbu guruhlar orto- va para- holatlarda ayniqsa, kuchli ta'sir ko'rsatadi. Chunki orto- va para- holatlardagi elektrmanfiy o'rinbosarlar, masalan, nitroguruh bilan karboksil guruh uglerodi o'rtasida tutashish vujudga keladi. Meta- holatda joylashishda esa bunday delokallanish mavjud bo'la olmaydi:



Orto- va para- nitrobenzoy kislotalar uchun pK_k muvofiq ravishda 2,17 va 3,43 ga teng bo'lsa, bu qiymat meta-izomer uchun 3,45 ni tashkil etadi. Orto-izomerda nitroguruh karboksilat guruhga

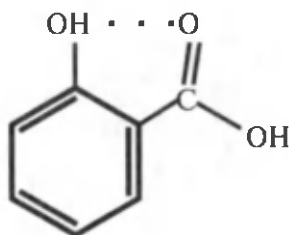
yaqin joylashganidan, nitroguruhning $-I$ katta va kislotalik ham yuqori. Aromatik halqaga $-I$ beruvchi elektrmanfiy gidroksil, metoksil guruhlar hamda galogen atomlari kiritilganda, kislotalik kuchi oshishi zarur. Lekin bu guruhlar *c*- va *p*- holatlarda joylashganda ularning $+M$ ta'siri tufayli kislotalik kuchi kamayadi:



Shu o'rinbosarlar meta-holatda bo'lganda ular ko'rsatadigan $-I$ orto- izomerlarnikidan kuchsiz, para-izomerlarga nisbatan esa kuchli bo'ladi. Bu orto-, meta- va para- izomerlarning kislotalik kuchiga ta'sir ko'rsatadi. para-izomer

O'rinbosar	orto-izomer	meta-izomer	para-izomer	
Cl	2,94	2,85	3,99	} pK_k
Br	2,85	3,81	4,00	
CH_3	4,09	4,09	4,47	
OH	2,98	4,08	4,58	
H	4,20	4,20	4,20	

Orto-holatdagi o'rinbosar karboksil guruh kislorodi bilan vodorod bog' hosil qila oladigan hollarda ham kislotalik kuchi keskin ortadi:



O — salitsil kislota

Masalan, orto-salitsil kislota para- va meta- izomerlarga nisbatan kuchli. Chunki vodorod bog' tufayli karboksil guruh uglerodida musbat zaryad ortgan.

Dikarbon kislotalar ikkita karboksil guruh tutgani va bu guruhlar elektrmanfiy bo'lganligi uchun biri ikkinchisidan elektron bulutlarni tortadi. Shu boisdan ular monokarbon kislotalarga nisbatan kuchli (5.1-jadval).

5.1-jadval

Kislotalar	pK_k	Kislotalar	pK_k
H—COOH	3,77	HOOC—COOH	1,23
CH ₃ —COOH	4,76	HOOC—CH ₂ —COOH	2,83
H ₃ C—CH ₂ —COOH*	4,88	HOOC—CH ₂ —CH ₂ —COOH	4,19
C ₆ H ₅ —COOH	4,17	orto- HOOC—C ₆ H ₄ —COOH	2,98
		meta- HOOC—C ₆ H ₄ —COOH	3,46
		para- HOOC—C ₆ H ₄ —COOH	3,51

Organik asoslar

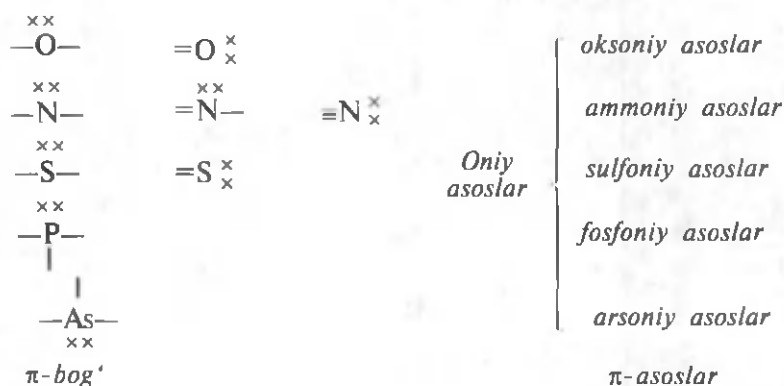
Bu tip birikmalarni ikki guruhga ajratish mumkin.

1. Suvda eriganda kation va gidroksil anioniga ajraladigan asoslar.
2. Bevosita gidroksil anioniga dissotsiatsiyalanmasdan, suv bilan ta'sirlashib undan proton tortib olib, OH⁻ anionini hosil qiluvchi moddalar natijada 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'shbo'g'ning π -elektronlari juft bo'lishi mumkin.

Umumlashmagan elektron jufti hisobiga asoslik xossalarini namoyon qiluvchi birikmalarni oniy, tipdagi ikkinchi xilini esa π -asoslar deyiladi. Umumlashmagan elektron jufti tutuvchi elementlarga azot, kislorod, oltingugurt, fosfor, mishyak va galogenlar kiradi:



Asoslik kuchini xarakterlash uchun asos ko'rsatkich pK_a dan foydalaniladi:



E – asoslik markazi,

X – o‘rinbosar $\text{H} \begin{array}{c} + \\ \times \end{array} \text{E} - \text{X}$ bog‘langan kislota.

Ushbu muvozanat uchun:

$$K_a = \frac{[\text{H} - \begin{array}{c} + \\ \text{E} \end{array} - \text{X}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\begin{array}{c} \times \\ \times \end{array} \text{E} - \text{X}]}$$

K_a qancha katta qiymatga ega bo‘lsa, asoslik ham shuncha kuchli. $pK_a = -\lg K_a$ deb qabul qilinadi. U holda pK_a ning qiymati asoslik kuchiga teskari proporsionaldir. Asoslik kuchini bog‘langan kislota

$\text{H} \begin{array}{c} + \\ \times \end{array} \text{E} - \text{X}$ ning dissotsiatsiyanishi orqali, ya'ni shu ionning kislotaligi bilan ham ifodalash mumkin:



$$K_k = \frac{[\begin{array}{c} \times \\ \times \end{array} \text{E} - \text{X}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{H} \begin{array}{c} + \\ \times \end{array} \text{E} - \text{X}]}$$

Bog'langan kislota qancha kuchli — K_k katta qiymatga ega bo'lsa, ${}^x\text{E}-\text{X}$ birikma shuncha kuchsiz asos hisoblanadi. Bu $\text{H}^x\text{E}-\text{X}$ ion beqaror, hosil bo'lishi bilan dissotsiatsiyalanib dastlabki mahsulotlarga o'tadi, demakdir. Haqiqatan ham, bog'langan kislota qancha barqaror bo'lsa, (5.6) tenglamada muvozanat o'ngga siljiydi. Umumiy holda asoslik xossasini belgilovchi element umumlashmagan elektron juftini qancha oson bersa, shu juftni tutuvchi birikmaning asoslik kuchi ham shuncha yuqori bo'ladi.

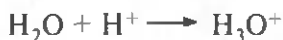
Ammoniy, oksoniy, fosfoniyl asoslar sulfoniyl asoslarga nisbatan kuchli hisoblanadi. Asoslarga muvofiq keluvchi bog'langan kislotalarda teskari qonuniyat kuzatiladi. Oksoniy asoslarning bog'langan kislotalari xuddi shunday ammoniy asoslarnikiga nisbatan kuchli. Buni quyidagi misolda ko'rish mumkin:



Ammiakning suvdan proton tortib olishi ammiakning suvga nisbatan kuchli asosligini bildiradi. ${}^x\text{E}-\text{X}$ asosda o'rinbosar (X) ning elektrmanfiyligi qancha katta bo'lsa, asoslik kuchi shuncha zaif bo'ladi. E atomning o'lchami katta va qutblanuvchanligi yuqori bo'lgan hollarda ham asoslik kuchi kamayadi. Fosfoniyl, ammoniy, sulfoniyl asoslarning oksoniy asoslarga nisbatan kuchsizligi bu fikrni tasdiqlaydi. Shu boisdan $\text{R}-\text{F}^x$, $\text{R}-\text{Cl}^x$, $\text{R}-\text{Br}^x$, $\text{R}-\text{J}^x$ 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.

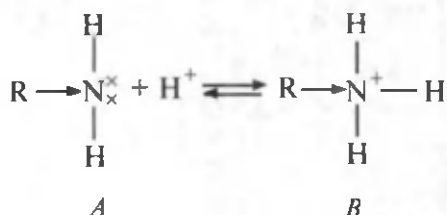
Aminlarga to'xtalib o'tamiz. Aminlar xuddi ammiakka o'xshab mineral kislotalar ta'sirida tuzga aylanib, ishqorlar ta'sirida tuzlaridan siqib chiqariladi.

Ammiak va aminlarning suvdan proton tortib olishi ularning suvga nisbatan kuchli asos ekanligini ko'rsatadi. Asoslar ta'sirida tuzlaridan siqib chiqarilishi esa ishqorlarga nisbatan asos xossasi



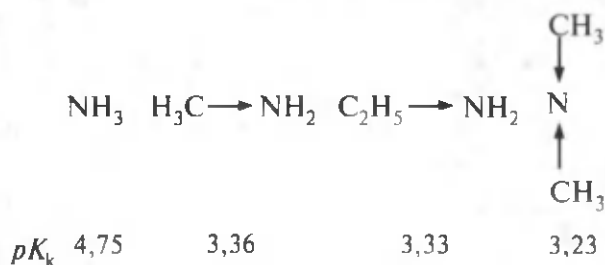


kuchsizligini bildiradi. Alifatik aminlar ammiakka nisbatan kuchli asos hisoblanadi. Buni shunday tushuntirish mumkin. Avvalo, alkil guruhlarining +J tufayli azot atomida elektron zichlik ortgan. Natijada umumlashmagan juftning protonga berilishi osonlashadi. Qolaversa, proton birikandan keyin ammoniy 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 umumlashmagan 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 chikadi.

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:

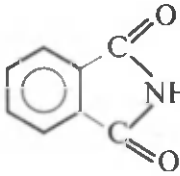


sasiga mos keladi. Erituvchi sifatida suv olinganda izchillik buziladi. Bunda pK_a birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi aminlar uchun muvofiq ravishda 3,39, 2,72 va 4,13 ga teng bo'ladi. To'rtlamchi alkilammoniy tuzlar- R_4N^+X , $X=Cl$, Br , I ga kumush gidroksid ta'sir ettirilganda asoslik kuchi ishqorlarnikiga yao'in birikma (R_4N^+OH) hosil bo'ladi. Bular to'rtlamchi asoslar deyiladi. Ularning asos xossalariining kuchlilik shunday tushuntiriladi: R_4N^+OH ion tuzilishli birikma va u dastlabki aminga o'ta olmaydi. Uchlamchi, ikkilamchi va birlamchi aminlarda esa bunday imkoniyat mavjud. Masalan, uchlamchi amin tuziga kumush gidroksid ta'sir ettirilsa ushbu reaksiya boradi:

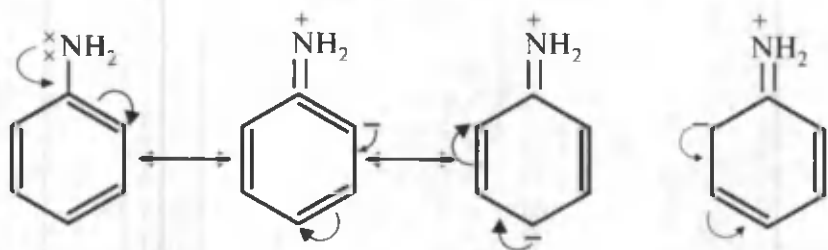


To'rtlamchi asos $[R_4N]^+OH^- \rightleftharpoons [R_4N]^+ + OH^-$ kabi dissotsiatsiyalanishi mumkin. Lekin dastlabki aminga esa o'ta olmaydi.

Ta'kidlanganidek, $E-X$ asosda X — o'rinbosarning elektrmanfiyligi katta bo'lsa, asoslik kuchi kamayadi. Shunga ko'ra kislota amidlar kuchsiz asos hisoblanadi. Atsetamidning pK_a qiymati 14,5 buning dalilidir. Agar ikkita elektrmanfiy o'rinbosar yonma-yon joylashgan bo'lsa, asoslik kuchi deyarli yo'qoladi va kislotalik xossa namoyon bo'ladi:

Masalan, ftalimid  ishqoriy metallar bilan tuzlar hosil qiladi.

Birikmaning asoslik xossasiga mezomeriya ham ta'sir ko'rsatadi. Mezomeriya bog'langan kislota — proton birikishidan hosil bo'lgan kationni barqarorlashtiruvchi hollarda asoslik kuchi keskin ortadi. Aksincha, delokallanish dastlabki aminni barqaror qilsa, asoslik kuchi kamayadi. Masalan, anilin molekulasiining alifatik aminlarga nisbatan kuchsiz asos ekanligi anilin molekulasiining aniliniy kationiga nisbatan barqarorligi va aromatik halkaning elektrmanfiyligi bilan tushuntiriladi:



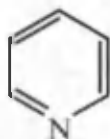
Aniliniy kation (5.7) da azot atomining elektron juftiga proton birikkani uchun bunday delokallanish mavjud emas. Anilinning (pK_a 9,38) tsiklogeksilaminga (pK_a 3,32) nisbatan kuchsiz asosligi bu xulosani tasdiqlaydi. Anilinning aromatik halqasiga elektrmanfiy o‘rinbosarning



kiritilishi asoslik kuchini kamaytiradi. NH_2 , OCH_3 , CH_3 elektrdonor o‘rinbosarlar esa uni oshiradi.

Difenilamin $C_6H_5-NH-C_6H_5$ juda kuchsiz asos, trifenilamin $C_6H_5-N(C_6H_5)_2$ da esa - I tufayli asoslik xossa umuman mavjud emas. C_6H_5

Geterotsiklik asoslardan piridin va pirrol haqida to‘xtalib o‘tamiz. Piridin anilindan kuchli, alifatik aminlarga nisbatan esa kuchsiz asos hisoblanadi. Uning tuzilishi



$>N^+$, $=N^+$, $\equiv N^+$ qatorda umumlashmagan juftning berilishi

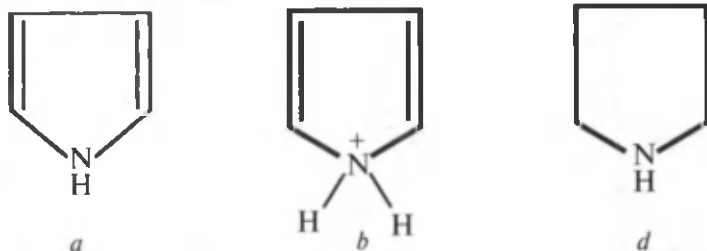
qiyinlashib, asoslik kuchi ham susayadi.

Pirroldagi azotning halqadagi uglerod atomlariga nisbatan

elektrmanfiyligi kam. Piridindagi azot atominiki esa, uglerodnikiga nisbatan yuqori.

Shu sababdan pirrol (*a*) piridinga nisbatan juda kuchsiz asos (pK_a 13,6). Bundan tashqari, pirroldagi azot atomining umumlashmagan elektron jufti halqadagi π -elektronlar sistemasiga o'tgani uchun, pirrol molekulasida bog'langan *b* kislotaga nisbatan barqarordir.

To'la qaytarilgan pirrol-pirrolidin (*d*) ning kuchli asos ekanligi (pK_a 2,73) ham, ushbu xulosaga muvofiq keladi:



Organik kimyoda kataliz va katalitik jarayonlar

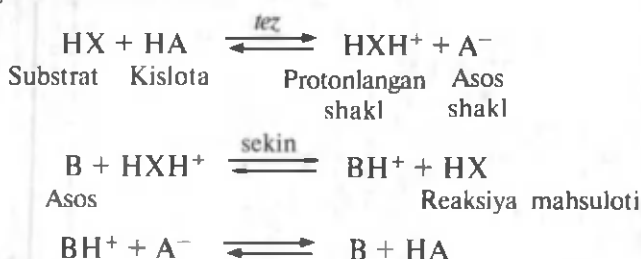
Katalizator ishtirokida kimyoviy reaksiya tezligining maqsadga muvofiq o'zgarishini kataliz deyiladi. Katalizatorlar reaksiyaning borishini tezlashtirib (musbat kataliz) yoki sekinlashtirib (manfiy kataliz) reaksiya oxirida o'zgarmasdan yana ajralib chiqadi. Katalizator u yoki bu tarzda kimyoviy jarayon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

Kislotasos kataliz. Kislotasos kataliz kislotasos 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 tabiiatli anion ta'sirida tezlashishidir.

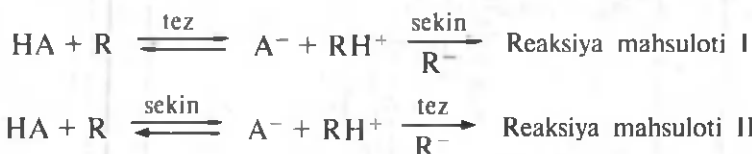
Kislotasos katalizning B. Ostvald va C. Arrhenius tavsiya qilgan klassik nazariyasi katalitik ta'sirni H^+ yoki OH^- ionlari bilan bog'laydi. Faqat H^+ yoki OH^- ta'sirida tezlashadigan ushbu reaksiyalarni «xususiy kislotasos kataliz» deb ataladi.

H^+ ishtirokida tezlashuvchi qand inversiyasi va asetallar gidrolizi, faqat OH^- tezlashtiradigan nitrozatriasetonaminning parchalanish reaksiyalari xususiy kislotasos katalizga misoldir. Tadqiqotlarning ko'rsatishicha, ko'p reaksiyalar H^+ yoki OH^- dan tashqari, kislotasos yoki asos tabiiatiga ega bo'lgan moddalar yoki

ionlar, masalan, NH_4^+ ta'sirida ham tezlashadi. Katalizning ushbu turini «umumiy kislota-asos kataliz» deb ataladi. Xususiyl kislotali katalizning mohiyati protonning substrat-asosga birikishi va hosil bo'lgan protonlangan oraliq birikmaning proton chiqarib reaksiya mahsulotiga o'tishidan iborat:

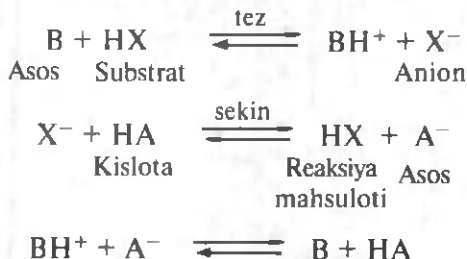


Reaksiya tezligi protonlangan shakl BH^+ konsentratsiyasiga to'g'ri proporsional. Agar $[\text{BH}^+] \ll [\text{B}]$ bo'lsa, kation BH^+ ning konsentratsiyasi H^+ miqdoriga, aniqrog'i, muhitning kislotaligiga proporsional. Muhitning kislotaligi yuqori bo'lsa, substrat V ning hammasi protonlangan shakl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



I reaksiyani H^+ ionlari tezlashtiradi, reaksiya tezligi muhitning pN kiymatiga bog'liq bo'lib, bu xususiyl kislotali katalizdir. Jara-yonda katalizator rolini kislota molekulas (AH) bajaradi va reaksiya tezligi muhit pN iga emas, kislota ning konsentratsiyasiga bog'liq. Buni umumiy kislotali kataliz deyiladi.

Xususiyl 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.

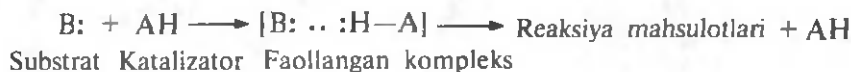
Umumiy asos kataliz tubandagicha ifodalanadi:



Umumiy asos katalizda reaksiya tezligi asos - B ning konsentratsiyasiga bog'liq.

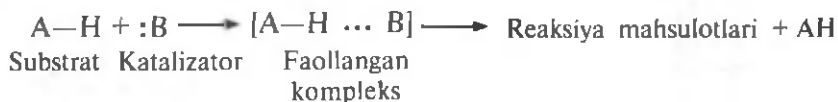
Har ikkala tip kataliz ham protonning ko'chishi bilan amalga oshadi. Shu boisdan har ikkala katalizda ham protonlar donori va akseptori ishtirok etadi. Proton ajralishi yoki birikishi bilan boradigan jarayonlarni protolitik reaksiyalar deyiladi.

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



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

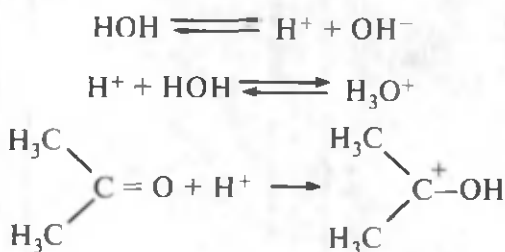
Umumiy asos katalizda faollangan kompleks tarkibiga katalizator rolini bajaruvchi asos kiradi:



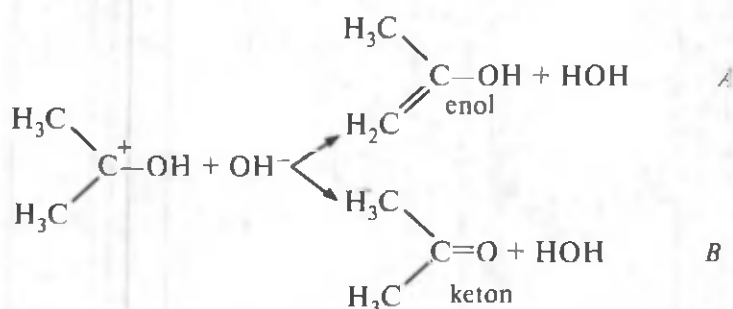
Umumiy kislota katalizdagidek bunda ham reaksiyada boshqa reagentlr ishtirok etishi mumkin. Ular tenglamada ko'rsatilmagan.

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.

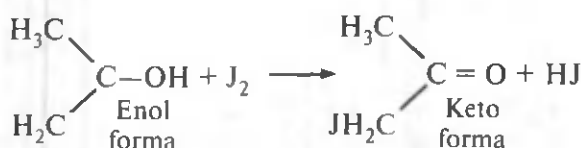
I. Atsetonning yod bilan reaksiyasi proton ta'sirida tezlashadi. Ushbu jarayonning birinchi bosqichida proton karbonil guruhga birikadi. Protonni kislota yoki suv molekulasiga berishi mumkin. Suvga kislota qo'shilsa, u protonlanadi va H_3O^+ kabi ko'rinishda bo'ladi. Suvga kislota qo'shilmaganda ham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



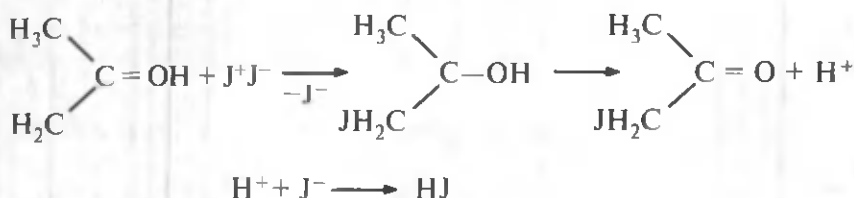
Bu bosqich sekin boradi. Ikkinchi bosqichda molekuladan yana proton ajraladi:



Reaksiya *B* yoʻnalishda bormaydi. Chunki yana dastlabki modda — aseton hosil boʻladi. Shu boisdan proton karbonil uglerodi bilan bogʻlangan metil guruhlarichg biridan ajraladi. Olingan enol yod bilan reaksiyaga kirishadi:

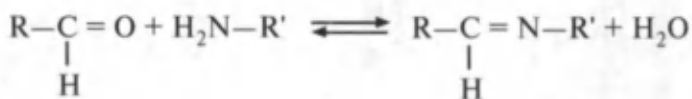


yoki

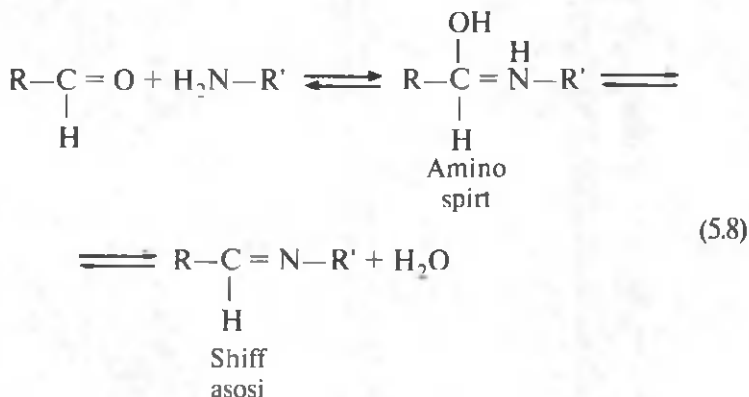


Proton atseton molekulasiga birikib, uni faollashtiradi.

II. Aminlarning aldegid guruhiga birikishi:



Reaksiya ikki bosqichda boradi. Birinchi bosqichda aminning karbonil guruhiga birikishidan aminospiirt hosil bo'ladi. Keyin suv ajraladi va reaksiya mahsuloti — Shiff asosi olinadi:



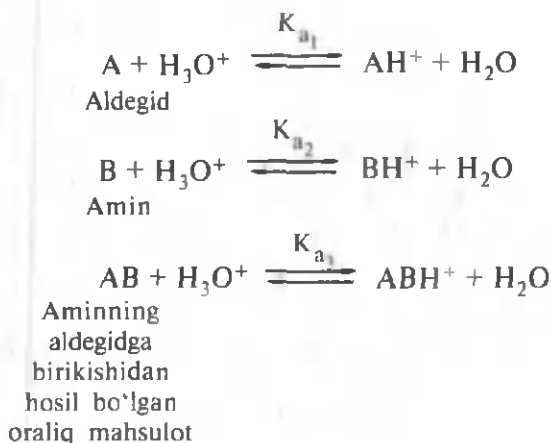
H^+ konsentratsiyasi oshirilsa, reaksiya tezligi ham ortadi. Lekin bu pN ning ma'lum qiymatigacha sodir bo'ladi. So'ngra konsentratsiyaning yanada oshirilishi reaksiya tezligiga ta'sir etmaydi.

Karbonil guruh uglerodi qutblanish tufayli musbat zaryadlangan. O'zida umumlashmagan elektron jufti tutuvchi amino guruhning azot atomi elektronga muhtoj o'sha uglerod atomiga hujum qiladi. Reaksiya aralashmasiga bir oz kislota qo'shilsa, vodorod ionlari sistemadagi ikkita manfiy markaz — karbonil kislorodi hamda amin azotining umumlashmagan elektron juftining ikkinchisiga hujum qiladi. Chunki karbonil guruh uglerodi musbat zaryadlanganligidan reagent (H^+) ning unga yaqinlashishi qiyin.

Eritmada vodorod ionlari konsentratsiyasi qancha katta bo'lsa, jarayon shuncha tez boradi. Massalar ta'siri qonuniga binoan:

$$W = K_{\text{kuzat}} \cdot [\text{RCHO}] \cdot [\text{H}_2\text{NR}'] \cdot [\text{H}^+]. \quad (5.9)$$

Lekin vodorod ionlari amin guruhi azotiga ham hujum qilishi mumkin. Bunda protonlangan amin hosil bo'ladi va u karbonil guruh uglerodiga hujum qila olmaydi. Chunki har ikkala markaz ham musbat zaryadlangan. U holda (5.8) reaksiyadan tashqari ushbu jarayonlar ham borishi mumkin:



bunda K_{a_1} , K_{a_2} , K_{a_3} — reaksiyada ishtirok etuvchi moddalarning dissotsiatsiya konstantalari.

$$K_{a_1} = \frac{[\text{A}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{AH}^+]}; \quad K_{a_2} = \frac{[\text{B}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{BH}^+]}; \quad K_{a_3} = \frac{[\text{AB}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{ABH}^+]}, \quad (5.10)$$

Bu konstantalar potentsiometrik titrlash usuli bilan tajribada aniqlanadi.

(5.8) reaksiyada eng sekin boradigani aminning protonlangan aldegidga birikish bosqichi hisoblanadi. U holda massalar ta'siri qonuniga ko'ra:

$$W_{\text{kuzat}} = a_1 \cdot [\text{AH}^+] \cdot [\text{B}], \quad (5.11)$$

a_1 — reaksiyaning tezlik konstaktasi.

Reaksiyaga kirishish qobiliyati yuqori bo'lgan zarrachalar AH^+ va B ning qo'shadigan hissasini aniqlash uchun dastavval moddiy balans tenglamasi tuziladi.

$$[\text{A}]_0 = [\text{A}] + [\text{AH}^+]; \quad [\text{B}]_0 = [\text{B}] + [\text{BH}^+], \quad (5.12)$$

ya'ni komponentlarning umumiy konsentrasiyasi protonlangan va erkin shakllarning yig'indisiga teng. (5.10) va (5.12) lardan $[\text{AH}^+]$ hamda $[\text{B}]$ ni topilsa:

$$[\text{AH}^+] = \frac{[\text{A}]_0 \cdot [\text{H}^+]}{K_{a_1} + [\text{H}^+]}; \quad [\text{B}] = \frac{[\text{B}]_0 \cdot K_{a_2}}{K_{a_2} + [\text{H}^+]}$$

Bu kattaliklar 5.11 ga qo'yilib, ma'lum matematik amallar bajarilgach,

$$W_{\text{kuzat}} = \frac{a_1 K_{a_2} [H^+] [A]_0 [B]_0}{[H^+]^2 + (K_{a_1} + K_{a_2}) [H^+] + K_{a_1} \cdot K_{a_2}} \quad (5.13)$$

kelib chikadi.

Reaksiyaning tezlik konstantasi

$$K_{\text{kuzat}} = \frac{a_1 K_{a_2} [H^+]}{[H^+]^2 + (K_{a_1} + K_{a_2}) [H^+] + K_{a_1} \cdot K_{a_2}} \quad (5.14)$$

Eng sekin boradigan bosqich aminning protonlangan aldegidga birikishi emas, oraliq birikma - aminospirtning degidratlanishi deb qabul kilinsa, (5.14) quyidagi ko'rinishda yoziladi:

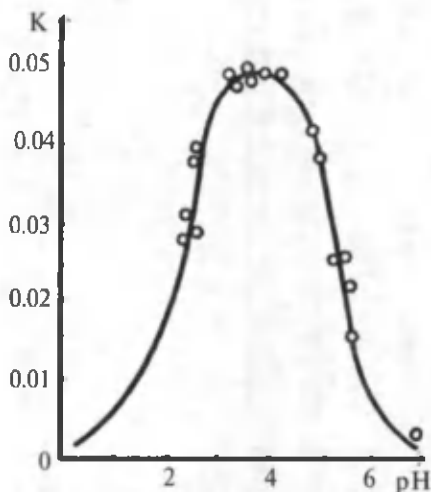
$$K_{\text{kuzat}} = \frac{a_2 K_{a_2} [H^+] K_p}{[H^+]^2 + (K_{a_1} + K_{a_2}) [H^+] + K_{a_1} \cdot K_{a_2}} \quad (5.15)$$

Bunda: a_3 — eng sekin boruvchi deb qabul qilingan bosqichning tezlik konstantasi; K_p — birinchi bosqichning muvozanat konstantasi, K_a — oraliq mahsulotning dissotsiatsiyalanish konstantasi (5.14) va (5.15) tenglamalar o'xshash.

(5.15) tenglamaga ko'ra, K_{kuzat} ning H^+ ga bog'liqlik grafigi chizilsa va qulaylik uchun $[H^+]$ o'rniga pH dan foydalilsa:

$$(pH = -\lg[H^+]).$$

Rasmdan ko'rinadiki, bu bog'liqlik chizmasi «qo'ng'iroq»ni eslatadi. «Qo'ng'iroq» ning ikki bo'lagi pH ning biror optimal qiymatiga nisbatan simmetrik joylashgan bo'lib, o'sha qiymatda K_{kuzat}



5.1-rasm. Kislotali katalizda reaksiya tezlik konstantasining pH bilan bog'liqligi.

ham maksimaldir. pH ning qaysi qiymatida K_{kuzat} maksimal bo'lishini hisoblab topishga imkon beruvchi formulani keltirib chiqarish mumkin. Buning uchun K_{kuzat} dan $[H^+]$ bo'yicha hosila olinadi va u nolga tenglanadi. U holda

$$[H^+]^2 = K_{a_2} \cdot K_{a_3},$$

yoki logarifmlangach:

$$pH_{\text{optimal}} = 0.5(pK_{a_2} + pK_{a_3}). \quad (5.16)$$

Demak, pH ning optimal qiymati dastlabki amin B va oraliq mahsulot AB larning protonakseptor markazlari dissosiasiya konstantalari yig'indisining yarmiga teng. pK_{a_2} va pK_{a_3} larni asos ko'rsatkich deyiladi. Birikmaning asos xossasi qancha kuchli bo'lsa, u protonni shuncha kuchli ushlab turishi va pK_a qiymati nisbatan katta bo'lishi ma'lum.

Yuqoridagi tenglamada pK_{a_2} ma'lum bo'lsa, pH_{opt} ni tajribada topib pK_{a_3} ni hisoblash qiyin emas. Aksincha, pK_{a_2} va pK_{a_3} lar qiymati berilgan bo'lsa, ular asosida reaksiya tezligi maksimal bo'ladigan pH qiymatni hisoblab topish mumkin. Aminning protonlangan aldegidga birikish bosqichi uchun olingan ushbu xulosalar jarayonning boshqa bosqichlari uchun ham keltirib chiqarsa bo'ladi.

Kislota-asos kataliz sanoatda muhim ahamiyatga ega. Alkenlarning gidratlanishi va izomerlanishi, efirlanish, uglevodorodlarni nitrolash, kraxmal va boshqa polisaxaridlar gidrolizi, aromatik birikmalarni Fridel-Krafts reaksiyasi bo'yicha alkilash, yuqori molekulyar polimer birikmalar sintezi va boshqalar sanoat ahamiyatiga ega juda muhim reaksiyalar bo'lib, ularni olib borishda katalizator sifatida kislotalar yoki asoslardan foydalaniladi.

Brensted tenglamalari. Brensted va Pedersen nitramidning parchalanish reaksiyasini tadqiq etib, umumiy asos katalizni kashf qilishdi (1924- yil). Ular turli asoslarning dissotsiatsiya konstantasi bilan shu asoslar ishtirokida tezlashadigan reaksiyalarning tezlik konstantasi o'rtasida bog'lanish mavjudligini aniqlashgdi. Keyinchalik atsetonning yodlanish reaksiyasi o'rganilganda ham tezlik konstantasi logarifmi bilan katalizator — kislotaaning dissotsiatsiya konstantasining o'zaro bog'liqligi kuzatildi va umumiy kislotali kataliz nazariyasiga asos solindi. Ushbu tadqiqotlar natijasida amalda keng qo'llaniladigan Brensted tenglamalari topildi:

$$\lg k_{HA} = \lg K_a - \alpha(pK_k), \quad (5.17)$$

$$\lg k_B = \lg K_b - \beta(pK_k), \quad (5.18)$$

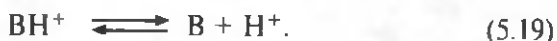
bunda: k_{HA} — kislota (HA) ishtirokida boruvchi reaksiyaning tezlik konstantasi; k_B — asos (B) ta'sirida kechadigan reaksiyaning tezlik konstantasi, K_a — kislota — katalizatorning, K_b — asos katalizatorning dissotsiatsiya konstantalari; α va β — berilgan sharoitda hap bir konkret reaksiya uchun xos konstantalar.

Tenglamalardan ko'rinadiki, katalitik reaksiyaning tezligi katalizator sifatida ishlatilayotgan asos yoki kislotalarning dissosiasiya konstantasining qiymatlari K_a va K_b ga to'g'ri proporsional. Shunisi borki, dissosiasiya konstantasi turli kislota va asoslarning kuchini taqqoslashda ishonchli kattalik emas. Chunki ayni kislota yoki asosning turli erituvchilarda aniqlangan dissotsiatsiya konstantasi qiymatlari turlicha bo'ladi.

Suvsiz yoki aralash erituvchilar, shuningdek, suvli quyuq eritmalar uchun L. Gammet va A. Deyrop tomonidan kislotalik funksiyasi tushunchasi kiritilgan bo'lib, u muhitning proton bera olish qobiliyatini ifodalaydi va kislota hamda asoslar ishtirokida tezlashuvchi reaksiyalar kinetikasini o'rganishda juda muhim hisoblanadi. Biron kislotaga asos (B) — amin, kislorod tutuvchi birikma ta'sir ettirilsa, tubandagi muvozanat qaror topadi:



B asosning tuzi hisoblangan BH^+ kation, ya'ni bog'langan kislota dissotsiatsiyalanadi:



(5.19) uchun dissotsiatsiya konstantasi yozilsa:

$$K_a = \frac{[B] \cdot [H^+]}{[BH^+]}$$

Konsentratsiyalar faolliklar bilan almashtirilgach:

$$K_a = \frac{a_B \cdot a_{H^+}}{a_{BH^+}} \quad a = f \cdot c \quad \text{bo'lganligidan}$$

$$K_a = \frac{a_H + f_B \cdot [B]}{f_{BH^+} \cdot [BH^+]},$$

f — faollik koeffitsiyenti $\frac{a_H + f_B}{f_{BH^+}} = h_0$ deb qabul qilinadi. Bu

kattalik kislotalik deyiladi. Unda:

$$K_a = h_0 \frac{[B]}{[BH^+]} \quad \text{yoki} \quad h_0 = K_a \frac{[B]}{[BH^+]}. \quad (5.20)$$

Kislotalikning manfiy ishora bilan olingan unli logarifmiga kislotalik funksiyasi deyiladi va H_0 kabi belgilanadi. (5.20) logarifmlanib, ishorasi teskarisiga o'zgartirilgach:

$$-\lg K_0 = -\lg k_a + \left(-\lg \frac{[B]}{[BH^+]} \right) \quad (5.21)$$

$$H_0 = pK_a + \lg \frac{[B]}{[BH^+]}$$

Suyultirilgan eritmalar uchun f_b va $f_{BH^+} = 1$ bo'lganidan,

$$h_0 = a_H^+ \frac{f_B}{f_{BH^+}}$$

ni $h_0 = a_{H^+}$ deyish o'rinli. $a_{H^+} = f_{H^+} \cdot [H^+]$ hamda $f_{H^+} = 1$ ekanligini hisobga olib, $h_0 = [H^+]$ yoki u logarifmlansa va ishorasi teskarisiga almashtirilsa:

$$\lg h_0 = \lg [H^+]$$

$$H_0 = pH.$$

Shunday qilib, kislotalik funksiyasi H_0 kislotalarning konsentrlangan eritmalar uchun pH shkalasining davom ettirilishi ekan.

H_0 ni tajribada o'lchash uchun kuchsiz asoslar sanaluvchi indikatorlardan foydalaniladi. Indikatorlarning pK_a qiymatlari jadvallarda beriladi. Asos B ning yutadigan yorug'ligi bog'langan kislota BH^+ nikidan keskin farq qilgani uchun, (5.21) formuladagi ikkinchi had $[B]$ va $[BH^+]$ ni spektroskopik usulda aniqlash mumkin. Bu o'lchashlarni har xil konsentratsiyali kislota eritmalarida eritilgan asos uchun bajarib, ayni kislota turli konsentratsiyali eritmalar uchun kislotalik funksiyalari topiladi.

(5.21) dan $\frac{[B]}{[BH^+]} = 1$ bo'lsa $H_0 = pK_a$ bo'lishi ko'rinib

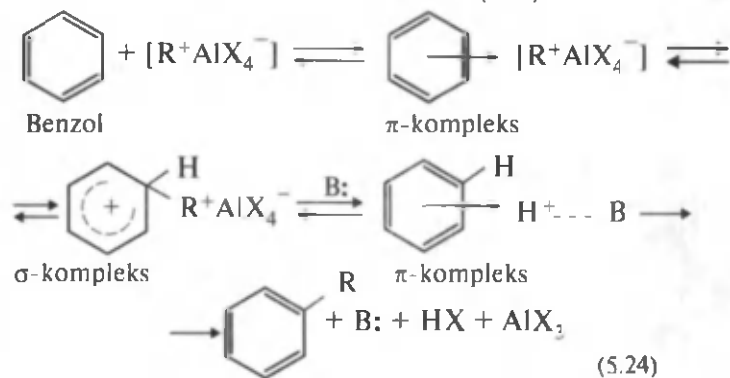
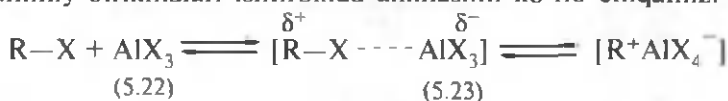
turibdi. Bu $[B] = [BH^+]$ bo'lganda, ya'ni jami B asosning teng

yarmisi proton biriktirganda sodir bo'ladi. Har bir indikatorni kislotalikning juda qisqa oralig'ida ishlatish mumkin bo'lgani uchun, o'lchashlarda indakatorlar komileksidan foydalaniladi. Quyidagi 5.2-jadvalda turli asos indikatorlarning pK_a qiymatlari keltirilgan.

5.2-jadval

Asoslar	pKa	Asoslar	pKa
n- Nitroanilin	+ 1,11	Benzalatsetofenon	-5,61
o- Nitroanilin	-0,13	n-benzoil bifenil	-6,19
n- Nitrodifenilamin	-2,38	Benzoy kislota	-7,26
n- nitroazobenzol	-3,35	Antraxinon	-8,15
2,4- Dinitroanilin	-4,38	2, 4, 6- trinitroanilin	-9,29

Koordinatsion-kompleks kataliz. Katalizning bu turi organik reaksiyalarning ko'pchiligida uchraydi va juda muhim aqamiyat. 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'shbog'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 («Kucheroov 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 (5.22) hosil bo'ladi va u ion jufti (5.23) ga aylanadi. Ion juftining aromatik halqa bilan ta'sirlashishi natijasida π - va σ -komplekslar hosil bo'ladi.

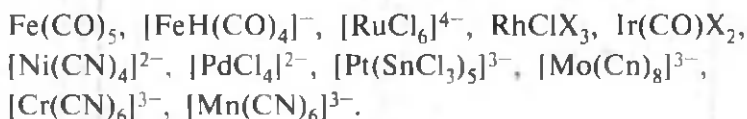
Dekarboksillanish reaksiyalarida metall kationlari karboksil-anion zaryadining molekulaning qolgan qismiga tarqalishini kuchaytiradi va karboksil guruhning ajralishi osonlashadi. Boshqacha aytganda, metall kationi COO^- guruhning manfiy zaryadini kamaytiradi. Bu metall bilan karbon kislota o'rtasida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

Dekarboksillanish reaksiyalarida metall ionlari — katalizatorlarning faolligi tubandagicha:



Ionning katalitik faolligi ion zaryadi kvadratining uning radiusiga nisbati $\frac{e^2}{r}$ 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_8 shular jumlasidandir. Etilenning etilen

oksidiga, naftalinning ftal angidridgacha oksidlanishi, gidrogenlanish, degidrogenlanish, vodorod peroksidning parchalanish, halqa va aromatik sistemalar vujudga kelishi bilan boradigan qator reaksiyalar oksidlanish - kaytarilish kataliz hisoblanadi.

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 efilanish 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.

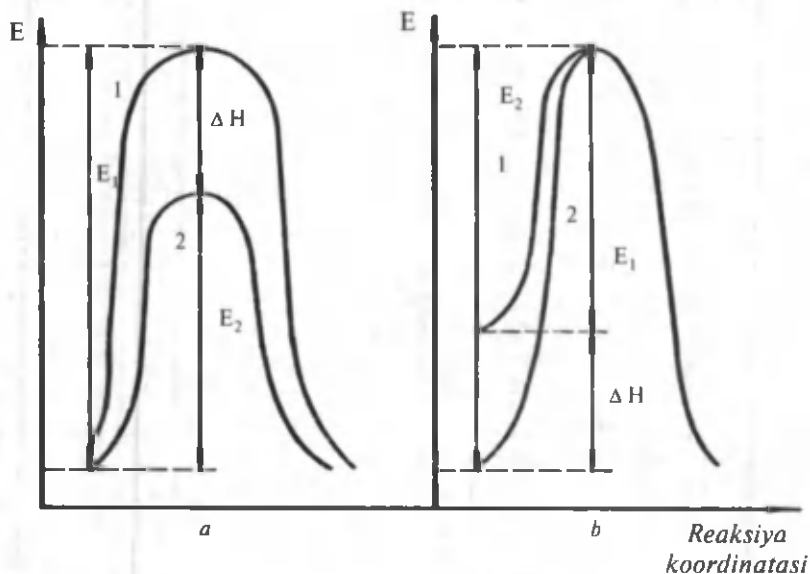
Xususiy solvatlanish reaksiyaga kirishayotgan moddalar va erituvchi o'rtasida donor-akseptor tipdagi komplekslarning vujudga kelishi bilan bog'liq. Vodorod bog'lar va π - komplekslar shular jumlasidandir. Solvatlanish reaksiya tezligini o'zgartirishi sababini shunday tushuntiriladi. Ta'sirlashayotgan 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.

Birinchi holda reaksiyaning faollanish energiyasi ortadi va reaksiya tezligi susayadi. Ikkinchi xolatda esa, faollanish energiyasi kamayib, reaksiya tezligi ortadi (5.2-rasm).

Erituvchi va reaksiyada ishtirok etayotgan moddalar o'rtasidagi ta'sirlashishlar uch xil bo'lishi mumkin: 1) ion-dipol (zaryad-dipol); 2) dipol-dipol; 3) dipol-vujudga keltirilgan dipol ta'sir.

Ion-dipol ta'sirlashish juda kuchli bo'lib, masofa o'zgarishiga bog'liq. Erituvchi molekulasida dipolining o'lchami kichik bo'lganda ionlar kuchli solvatlanadi va ularning harakat erkinligi hamda entropiyasi kamayadi. Shu boisdan, $H^{\delta+}-X^{\delta-}$ (X — galogen, kislorod, musbat zaryadlangan uglerod yoki azot atomi) tipidagi molekular anionlar uchun eng yaxshi erituvchi hisoblanadi. Vodород ionining o'lchami juda kichik bo'lganidan ionga maksimal



5.2-rasm. Sistema energiyasining reaksiya koordinatasi bo'ylab o'zgarishi. a) faqat faollangan kompleks solvatlangan, b) reaksiyaga kirishayotgan zarrachalar solvatlangan holatlar; 1—reaksiyaning solvatlanishsiz, 2—solvatlanish bilan kechishi.

yaqinlashib o'ray oladi va ion-dipol ta'sir kuchli. Bundan tashqari, erituvchi - dipol anion molekulasini bilan vodorod bog'lar hosil qilganda ham solvatlanish kuchli bo'ladi. Shunga ko'ra anionlar uchun eng yaxshi erituvchi formid va xloroformdir.

Umumlashmagan elektron jufti tutuvchi N, O, F kabi atomlar elementlar tarkibiga kiruvchi va bu juft gibrid orbitalda joylashgan erituvchilar kationlarni yaxshi solvatlaydi. Forlmamid ushbu tip erituvchilarga misol bo'laoladi.

Dipol-dipol ta'sirlashish ion-dipol ta'sirlashishga nisbatan ancha kuchsiz bo'lib, dipollar chiziqsimon joylashgandagina sezilarli bo'ladi:



Dipollarning tortishish kuchi ular o'rtasidagi masofa ortishi bilan keskin kamayadi.

Uchinchi tip ta'sirlashishda erituvchi qutbli, reaksiyaga kirishayotgan moddalar qutbsiz (yoki aksincha) bo'ladi va erituvchi ta'sirida erigan modda molekulari qutblanadi. Natijada erituvchi - erigan modda zarrachalar o'rtasida dispersion tabiatli ta'sirlashish tufayli tortishish kuchlari vujudga keladi.

Har uchchala tip ta'sirlashishlar umumlashtirilib, 5.3-jadvalda keltirilgan.

Ushbu reaksiyani ko'ramiz:



Reaksiya tezligini ifodalovchi tenglama

$$W = \frac{kT}{h} [X^*], \quad (5.25)$$

$[X^*]$ — faollangan kompleks konsentratsiyasi, k — Bolsman konstantasi. h — Plank doimiysi.

Reaksiya eritmada borganda, (5.25) ni

$$[X^*] = K^* [A][B] \frac{f_A \cdot f_B}{f^*} \quad (5.26)$$

kabi yozish mumkin. Bu yerda: K^* — o'tuvchan kompleksning hosil bo'lish muvozanat konstantasi, f_A , f_B , f^* — faollik koeffitsientlari. (5.26) ni (5.25) ga qo'yamiz:

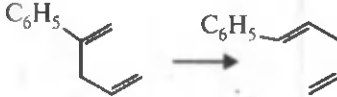
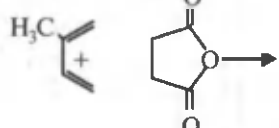
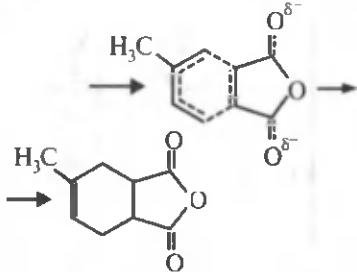
$$W = \frac{kT}{h} [X^*] K^* \frac{f_A \cdot f_B}{f^*} [A][B] \quad (5.27)$$

U holda reaksiyaning tezlik konstantasi:

$$K = \frac{kT}{h} K^* \frac{f_A \cdot f_B}{f^*} \text{ ga teng.}$$

5.3-jadval

Reaksiyada ishtirok etayotgan zarrachalar va erituvchi o'rtasida ta'sirlashishlar

Reaksiyaga kirishayotgan moddalar	Reaksiya mahsulotlari	Erituvchi effekti	Misollar
Neytral, qutbsiz	Neytral, qutbsiz	Erituvchi ta'sir etmaydi*	
Neytral, qutbli	Neytral, qutbli	Erituvchining ta'siri kuchli emas, lekin reaksiya tezligi gaz fazadagiga nisbatan katta va erituvchining qutbliligi ortishi bilan ortadi**.	 
Neytral	Ion tuzilishi	Reaksiya gaz fazadagiga nisbatan tezroq boradi va uning tezligi erituvchining ionlari barqarorlashtirish qobiliyati ortishi bilan ortadi.	
	Neytral	Erituvchilar ta'sirida reaksiyalar sekinlashadi***.	
Ion tuzilishi	Ion tuzilishi	Erituvchining qutbliligi ortishi bilan reaksiyalar sekinlashadi****.	$(CH_3)_3CCl \rightarrow (CH_3)_3C^+ + Cl^-$ $(CH_3)_2S^+ + C_2H_5O^- \rightarrow (CH_3)_2S + CH_3OC_2H_5$
Ion tuzilishi			$J^- + RCl \rightarrow R^- + Cl^-$ $\rightarrow RJ + Cl^-$

* Dipol – vujududga keltirilgan dipol ta'sirlashishlar va dispersion kuchlar hisobiga solvatlanish.

** Eritmadagi utuvchan holat gaz fazadagiga nisbatan qutbliroq va qutblanuvchanroq, shuning uchun eritmada reaksiya tez boradi.

*** O'tuvchan holatning solvatlanish energiyasi reaksiyaga kirishayotgan moddalarnikidan kam.

**** Zaryadning taqsimlanishi tufayli o'tuvchan holatning solvatlanish energiyasi uncha katta emas.

Gaz fazada boradigan reaksiyalar uchun $\frac{f_A \cdot f_B}{f^*} = 1$ deyish mumkin. Ular uchun reaksiya tezligi K_0 bilan belgilansa:

$$K_a = \frac{kT}{h} K^*$$

Suyuq fazadagi reaksiya tezligi esa:

$$K_a = K^* \frac{f_A \cdot f_B}{f^*} \quad \text{yoki} \quad K = \frac{kT}{h} K^* \frac{f_A \cdot f_B}{f^*} \quad (5.28)$$

ga teng bo'ladi.

O'ta suyultirilgan eritmalaridagi reaksiya tezligini ham K_0 orqali ifodalash mumkin. (5.28) dan ko'rinadiki, ikki xil erituvchidagi reaksiya tezliklarini taqqoslash uchun ta'sirlashayotgan zarrachalar va o'tuvchan kompleksning faollik koeffitsiyentlari — f_A , f_B , f^* ni aniqlash, ya'ni

$$\frac{K_1}{K_2} = \left(\frac{f_A \cdot f_B}{f^*} \right)_1 : \left(\frac{f_A \cdot f_B}{f^*} \right)_2 \quad (5.29)$$

nisbatni topish zarur. Demak, (5.29) ga binoan, bir erituvchili muhitdan ikkinchisiga yoki gaz fazadan suyuq fazaga o'tilganda reaksiya tezligining o'zgarishi undagi ta'sirlashayotgan zarrachalar va o'tuvchan kompleks faollik koeffitsiyentlarining o'zgarish darajasi bilan bog'liq.

Ta'sirlashayotgan molekullarning ikkalasi ham qutbli bo'lsa, reaksiyaning tezlik konstantasi muhitning dielektrik doimiyligi (ϵ) ga bog'liq bo'ladi va ushbu bog'lanish Kirkvud—Onzager tenglamasida ifodalanadi:

$$\ln K = \ln K_0 - \frac{1}{kT} \cdot \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \left(\frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3} - \frac{\mu^{2*}}{r^{3*}} \right) \quad (5.30)$$

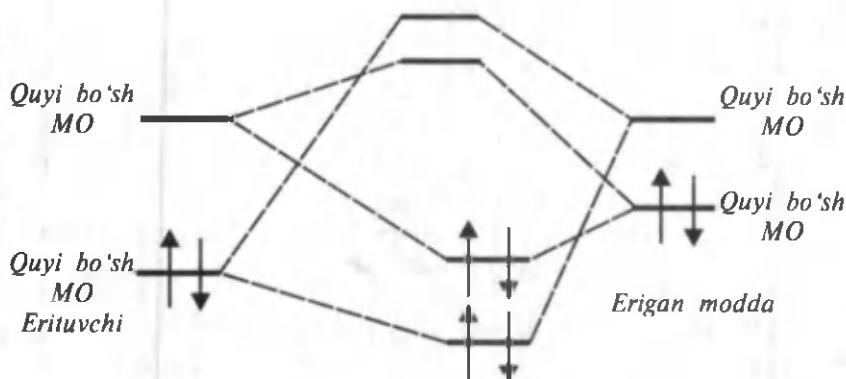
μ — ta'sirlashayotgan zarrachalar va o'tuvchan kompleksning dipol momenti, r — ularning ta'sir radiuslari.

Ta'sirlashayotgan zarrachalarning dipol momentlari yig'indisi faollangan kompleksning dipol momenti bilan bir xil bo'lsa, muhitning dielektrik doimiyligi reaksiya tezligiga ta'sir ko'rsatmaydi. Yig'indi faollangan kompleks dipol momentidan kichik bo'lsa, u

holda $\sum \frac{\mu^2}{r^3} < 0$ va muhitning qutbliligi (ϵ) ortishi bilan reaksiyaning tezlik konstantasi ortadi. Aksincha, faollangan kompleksning

dipol momenti ta'sirlashayotgan arrachalar dipol momentlari yig'indisidan kichik bo'lganda $\sum \mu^2 > 0$ esa, muhit qutbliligining ortishi reaksiya tezligining kamayishiga olib keladi.

MOga binoan, erituvchi va erigan moddalar ta'sirlashganda ularning MOlari qo'shiladi. Agar MOlar elektronlar bilan to'lgan bo'lsa, ularning ta'sirlashishi sistema to'la energiyasini o'zgartirmaydi. Boshqacha aytganda, bu ta'sirlashish reaksiya tezligiga tasir ko'rsatmaydi etmaydi. Lekin erituvchining elektronlar bilan band bog'lovchi va erigan moddaning bo'sh ajratuvchi MO yoki aksincha ta'sirlashishlar sistema to'la energiyasini o'zgartiradi. Erituvchining yuqori band orbitali bilan erigan moddaning quyi bo'sh, aksincha, erigan moddaning yuqori band va erituvchining quyi bo'sh orbitali o'rtasidagi ta'sirlashishlar eng asosiy hisoblanadi:



Yuqori band va quyi bo'sh orbitalarning ta'sirlashish energiyasi yuqori band orbitaldan elektronni chiqarib yuborish uchun sarflanadigan ionlanish energiyasiga hamda quyi bo'sh orbital elektron qabul qilganda ajraladigan, ya'ni energiya elektronga moyillik qiymatiga teng. Erituvchining ionlanish potentsiali qancha katta bo'lsa, ta'sirlashish shuncha kuchli bo'ladi. Darhaqiqat, elektronga moyilligi katta kationlar o'zida umumlashmagan juft tutuvchi ionlanish potentsiali kichik bo'lgan erituvchilar bilan kuchli ta'sirlashadi. Kationlarning erituvchilar bilan ana shunday ta'sirlanishidan donor-akseptor tipdagi turli komplekslar yuzaga keladi.

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, buni ham eritmada amalga oshirish qulay.

4) eng muhimi uning dielektrik doimiyligi o'zgarmas muhit hosil qilishidir. Ushbu muhit qutbli organik birikmalarning geterolizini osonlashtirib, ionli mexanizmda 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 stereoselektivligiga katta ta'sir ko'rsatadi.

Eruvchanlik. Eritiladigan moddaning tuzilishi erituvchinikiga 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. $-\text{OR}$ 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, ammiyaq, spirtlar shularga kiradi. Erituvchilarni protonli va aproton erituvchilarga bo'lish qabul qilingan (5.4-jadval).

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^+ ajrata-oladigan moddalarni protonli erituvchilar deyiladi. 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 nukleo-filligini susaytiradi va nukleofil reaksiyalarning borishini qiyin-lashtiradi.

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. Olib borilgan so'nggi tadqiqotlarning ko'rsatishicha, erituvchilarni 5.4-jadvaldagidek faqat kislota yoki asos xossasiga ko'ra klassifikatsiyalash mukammal emas. Chunki bunday klassifikatsiya erituvchilarning tuzilishi, qutblanuvchanligi va kimyoviy xossalarini etarli darajada hisobga olmaydi. Shu boisdan hozirgi vaktida amalda kislota va asoslarning R.Pirson tavsiya qilgan klassifikatsiyasidan ko'proq foydalaniladi.

Pirson klassifikatsiyasiga ko'ra, asoslar va kislotalarni yumshoq

Qattiq asoslar	Yumshoq asoslar
Kam qutblanuvchan Yuqori elektrmanfiy Qiyin oksidlanuvchan	Yuqori qutblanuvchan Kam elektrmanfiy Osonoksidlanuvchan
Kuchli proton akseptor	
H_2O , HO^- , F^- , CH_3COO^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , ClO_4^- , NO_3^- , ROH , RO^- , R_2O^- , NH_3 , RNH_2	R_2S , RSH , RS^- , J^- , SCN^- , $S_2O_3^{2-}$, Br^- , R_3P , R_3A_3 , CN^- , RCN , CO , C_2H_4 , C_6H_6 , H^- , R^-
Oraliq asoslar	
Cl^- , N_3^- , NO_2^- , SO_3^{2-} , $C_6H_5NH_2$, C_6H_5N	

va qattiq guruhlarga ajratiladi*. Qattiq va yumshoq asoslar bir-biridan quyidagi xususiyatlari bilan farq qiladi.

Qattiq asoslar tarkibida qiyin qutblanuvchan atom — elektronlar donorini tutadi. Bu atomning elektrmanfiyligi yuqori bo'lgani uchun qiyin oksidlanadi, Lekin oson vodorod bog'lar hosil qiladi. Yumshoq asoslar qisman yoki to'la manfiy zaryadlangan va oson qutblanuvchi va oksidlanuvchi elektrmanfiyligi kichik bo'lgan atom tutadi. U elektronlarini oson beradi. Qattqlik darajasiga ko'ra elektron donor atomlarni ushbu qatarga joylashtirish mumkin. $N \gg R; O \gg S; F \gg Cl > Br > J$. Fosfor elektronini azotga

5.4-jadval

Vodorod bog' hosil qiluvchi protonli erituvchi			Aproton erituvchilar					
			Mustahkam kompleks qilmaydigan			Donor-akseptor hosil qiladigan bipolyar erituvchilar		
Erituvchi	ϵ	m De-bay	Erituvchi		m De-bay	Erituvchi	ϵ	m Debay
n-Krezol	5	1,57	Geksan	1,9	0	Dioksan	2,2	0
Sirkakislota	6—6,5	1,70	Uglerod (IV)-xlorid	2,29	0	Dietil efir	4,5	1,7
Uchl.butil spirt	12,3	1,66	Benzol	2,38	0	Etilenglikolning dietil efiri	6,5—7	
Suyuq ammiak (-33°C)	22	1,46	Xloroform	4,72	0	Tetragidrofuran	7—7,5	1,63
Etil spirt	24—26	1,62				Sulfat anhidrid (suyuq)	7—19	1,61
Metil spirt	37	1,7				Atseton	20—21	2
Etilenglikol	38	2,2				Atsetonitril	37,4	3,4
Chumoli kislota	56—57	1,4				Dimetilformamid (DMFA)	37—38	3,82
Suv	80—81	1,84				N-metilpirolidon	32,944—	4,09
						tetragidrotiofendio-kstil (sulfolan)	45	47
						Etilenkarbonat	95	4,8
						Dimetilsulfoksil (DMCO)	45—49	4,3
						Ortofosfat kislota ning geksametiltriamidi	30	4,3—5,3

nisbatan oson berganidan, u nisbatan yumshoq asos. O va S, galogenlar xususida ham xuddi shunday deyish o'rinli.

* «Qattiq» va «yumshoq» atamaları zarrachaning oson yoki qiyin qutblanuvchanligini ifodalaydi.

Qattiq va yumshoq kislotalar uchun xos bo'lgan xususiyatlar:

Qattiq kislotalar	Yumshoq kislotalar
Kam qutblanuvchan	Yuqori qutblanuvchan
Yuqori elektrmanfiy	Kam elektrmanfiy
Atom radiusi kichik	Atom radiusi katta
Qattiqlik zaryad ortishi bilan ortadi	Yumshoqlik zaryad kamayishi bilan ortadi
Kuchli proton akseptor	
H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , BF_3 , Al^{3+} , $Al(CH_3)_3$, H_2O , CH_3OH , HX , R_3C^+ , $RC^+=O$, $N=C^+$, CO_2 , SO_3	Cu^+ , Ag^+ , Hg^+ , Pt^{2+} , CH_3Hg^+ , RS^+ , RO^+ , J^+ , Br^+ , J_2 , Br_2 , $C=C$ (trinitrobenzol, xinon, tetrasian etilendagi)
Oraliq kislotalar	
Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , SO_2 , NO^+ , R_3C^+ , $C_6H_5^+$	

Qattiq kislotalar musbat zaryadlangan va hajmi kichik atomlar-elektronlar akseptorini tutadi. Bu atomlarning qavatida oson siljiydigan elektronlar mavjud emas. Yumshoq kislotalar tarkibida hajmi katta atom-elektronlar akseptori hisoblangan atom bo'ladi.

Kislotaning qattiq yoki yumshoqligi uning qattiq yoki yumshoq asoslar bilan bog'lanishiga bog'liq ravishda ortadi. Bunda «o'xshash o'xshashi bilan» prinsipi amal qiladi. Masalan, H_3C^+ ga nisbatan Fe_3C^+ qattiq kislota hisoblanadi. Vodorod atomlari alkil guruhlariga almashtirilsa, qattiqlik oshadi: H_3C^+ kationga qaraganda $(CH_3)_3C^+$ qattiq.

Ko'rib chiqilganlarda shunday umumiy, qoida kelib chiqadi. Kislota yoki asos tabiatli erigan modda xuddi shunday tabiatli erituvchi bilan tasirlashsa, ya'ni «o'xshash o'xshashi bilan» prinsipi amal qilsa, ushbu jarayon tez boradi va nisbatan mustahkam donor-akseptor tipdagi komplekslar hosil bo'ladi. Qattiq kislota — qattiq asos, yumshoq kislota — yumshoq asos ta'sirlashishlar shular jumlasidandir. Vodorod bog'lar ham qattiq kislota — qattiq asos ta'sirlashish natijasida yuzaga keladi. Qattiq kislota — yumshoq asos, yumshoq kislota — qattiq asos ta'sirlashishlar kuchsiz bo'lib, barqarorligi kam bo'lgan donor-akseptor komplekslarni vujudga keltiradi. Haqiqatan ham, CF_3J molekulada tarkibidagi F^- qattiq bo'lgani uchun CF_3^+ ham qattiq, J^- esa yumshoqdir. Uning har ikkala atomi ham qattiqligi sababli, barqarorligi CF_4 ga nisbatan kamroq. Tarkibidagi H^- yumshoq, F^- qattiq bo'lgan CF_3J birikma barcha atomlari yumshoq CF_3J ga nisbatan energiyani ko'p tutadi.

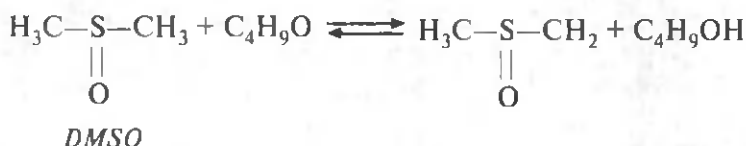
Xulosa qilib aytganda, yumshoq kationlarning xususiy solvatlanishi erituvchining yumshoq nukleofil hisoblangan asos markazi ta'sirida, qattiq kationlarniki esa qattiq nukleofil sanaluvchi asos erituvchi ta'sirida sodir bo'ladi.

Dimetilformamid va dimetilsulfoksid. Dimetilformamid (DMFA) o'rtacha qattqlikdagi qutbli erituvchi. Azot atomidagi musbat zaryad tufayli DMFA kuchsiz protonli kislota sifatida ta'sirlashishiga imkon beradi. DMFada avtoprotoliz mavjudligi isbotlangan:



DMFA kuchli asoslarga proton berishi mumkin.

Dimetilsulfoksid DMSO qattiq kislorod va yumshoq oltin-gugurt atomlaridan iborat ikkita nukleofil markazga ega. DMSOdagi vodorod atomlari kuchli kislota xususiyatiga ega bo'lib, kuchli asoslar yordamida tortib olinishi mumkin. Masalan, uchlamchi kaliy yoki natriybutilat eritmasiga DMSO qo'shilsa, ushbu reaksiya boradi va jarayon muvozanat holati yuzaga keladi:

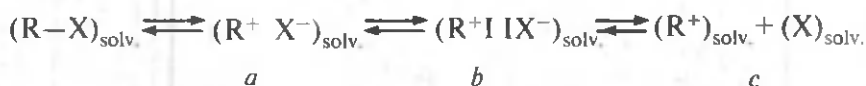


Natijada eritmada ikkita faol anion $\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}} - \text{CH}_2^-$ va $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}^-$ mavjud bo'ladi. Proton ajralishi bilan boradigan reaksiyalarda anionlar o'zaro raqobatlashadi. DMSO mustahkam vodorod bog'lar hosil qiladi. Uning molekulasidagi kislorod va oltingugurt atomlarida turlicha ikkita reaksiya markazi bo'lgani uchun turli-tuman komplekslar hosil qiladi va eng yaxshi erituvchilar hisoblanadi.

Ion juftlar. Ikkita qarama-qarshi zaryadlangan iondan iborat solvatlangan molekulani ion jufti deyiladi. 60-yillarda Uinsteyn nukleofil o'rin olish reaksiyalarini o'rganishda yig'ilgan ma'lumotlarga asoslangan, organik moddalarga nisbatan qo'llaniladigan ion jufti konsepsiyasini yaratdi.

Organik yoki noorganik qutbli molekularlar, erituvchining tabiatiga bo'g'liq ravishda eritmalarda dissotsiatsiylanmagan

molekulalar ko'rinishida, ion juftlar yoki ionlar holida bo'lishi mumkin. Moddaning eritmada holati erituvchining uni xususiy solvatlash qobiliyatiga bog'liq. Ushbu solvatlanish mavjud bo'lsa va erigan modda molekulasi qutbli bo'lgan hollarda u ionlanadi. Ionlanishning sodir bo'lishi yoki bo'lmazligiga, erituvchining dielektrik doimiysi qiymati (ϵ) ham katta ta'sir ko'rsatadi. Xususiy solvatlanish mavjud bo'lmaganda, ϵ ning qiymati qanday bo'lishidan qat'iy nazar, eritmada ion jufti yoki ionlar bo'lmaydi. Aksincha, xususiy solvatlanish mavjud bo'lsa va $\epsilon < 10-15$ hollarda eritmada faqat ion jufti, $\epsilon > 40$ bo'lganda esa, ion juftining ajralishidan yuzaga keladigan ionlar kuzatiladi:



Bunda: *a* — bir-biriga juda yaqin joylashgan — kontakt ion jufti; *b* — erituvchi molekulasi bilan solvatlangan g'ovak ion jufti; *c* — solvatlangan alohida ionlar; *b* ion juftining o'zi ikki xil bo'lishi mumkin. 1) Kation va anion o'rtasida noma'lum sondagi erituvchi molekulalari joylashgan g'ovak ion jufti. 2) Ionlar bir-biriga tegib turuvchi kontakt ion jufti.

Zich solvat qobiqli ikkita ionning solvat qobiqlari bir-biriga tekkuncha yaqinlashishi mumkin. Bunda hech kanday o'zgarish kuzatilmaydi. Yaqinlashishdan oldingi g'ovak ion juftlar o'zgarishsiz qoladi. Ikkinchi holda esa, ion juftlar orasidagi erituvchi siqib chiqariladi va g'ovak juft kontakt juftga aylanadi. Har ikkala ion ham erituvchi bilan zaif ta'sirlashsa, solvatlangan g'ovak ion juftlarning yaqinlashishidan kontakt juft hosil bo'ladi. Chunki bunday muhitda g'ovak ion jufti beqaror.

Aksincha, kation va anionlar erituvchi bilan kuchli ta'sirlashganda eritmada faqat g'ovak ion jufti mavjud. Ion juftlar konsepsiyasiga ko'ra, S_N1 reaksiyalar turli tipdagi ion juftlar hosil bo'ladigan qator bosqichlar orqali kechadi.

Ion juftlar kimyoviy individual zarrachalardir. Ular ma'lum fizik- kimyoviy xossalarga ega. Bundan tashqari, ion juftlar erkin ionlardan farq qiluvchi kimyoviy xossalarni ham namoyon qiladi. Bu esa erkin ionlar hamda ion juftlar o'rtasidagi muvozanatlarni odatdagi termodinamik usullardan foydalanib o'rganishga imkon beradi. Ion juftlar organik kimyoda ancha ko'p uchraydigan hodisadir. Karbanionlarning hamda anion-radikallarning ion juftlari yaxshi o'rganilgan. O'rin olish va ajralish reaksiyalari ham ion juftlar hosil bo'lishi bilan boradi. Ion juftlarga bag'ishlangan

tadqiqotlarda rus olimlari O. A. Reutov, D. L. Kurs, I. P. Beletskayalarning hissalariga katta.

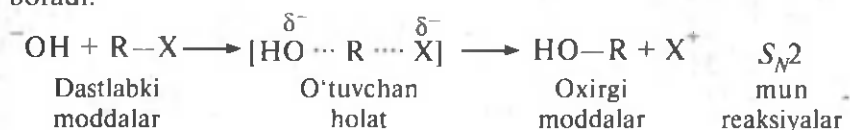
Ion juftlarning mavjudligi hamda ularning tuzilishini aniqlashda EPR- va YaMR-spektroskopiyalar keng qo'llaniladi. Ion juftlar haqidagi nazariya dastlab organik birikmalar eritmalarining elektr o'tkazuvchanligini o'lchash asosida yuzaga kelgan. Ularning hosil bo'lishi va mavjudligi IQ- va UB-spektroskopiya yordamida ham isbotlangan. Reaksiyada ion juftlarning hosil bo'lishi, kimyoviy jarayonlarning tezligiga va stereo kimyoviy kechishiga, hamda muvozanatning siljishiga katta ta'sir ko'rsatadi.

Solvatlanish va erituvchi tabiatining kimyoviy reaksiyalarga ta'siri

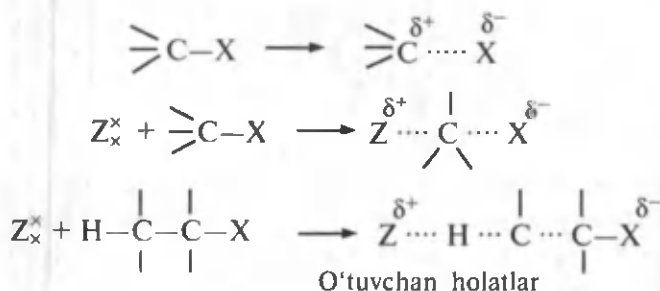
Erituvchining qutbliligi S_N1 va S_N2 reaksiyalar tezligi va kechishiga katta ta'sir ko'rsatadi. Tajribalarning ko'rsatishicha, muayyan sharoitda erituvchi qutbliligining ortishi bilan S_N1 reaksiyalar tezligi oshadi. S_N2 reaksiyalar tezligi esa uncha o'zgarmaydi, hatto bir oz pasayadi. Chunki erituvchining qutbliligi ortsa, uning ionlay olish xususiyati kuchayadi. Undan tashqari, qutbli erituvchilar S_N1 reaksiyalarda hosil bo'ladigan ionlarni kuchli solvatlab, barqarorligini oshiradi va ularning qayta uchrashishiga—reaksiyaning teskari yo'nalishda borishiga imkon bermaydi. Erituvchining ionlay olish qobiliyati muhitning dielektrik doimiyligi oshishi bilan kuchayadi. Chunki zaryadlangan zarrachalar o'rtasidagi o'zaro tortishish kuchi muhitning dielektrik doimiyligiga teskari proporsionaldir. S_N1 va S_N2 reaksiyalar tezligi o'tuvchan holatning solvatlanish darajasiga bog'liq. Bu haqda umumiy holda 5.3-jadvalda qayd etilgan. Har ikkala reaksiyaning o'tuvchan holatini keltiramiz:



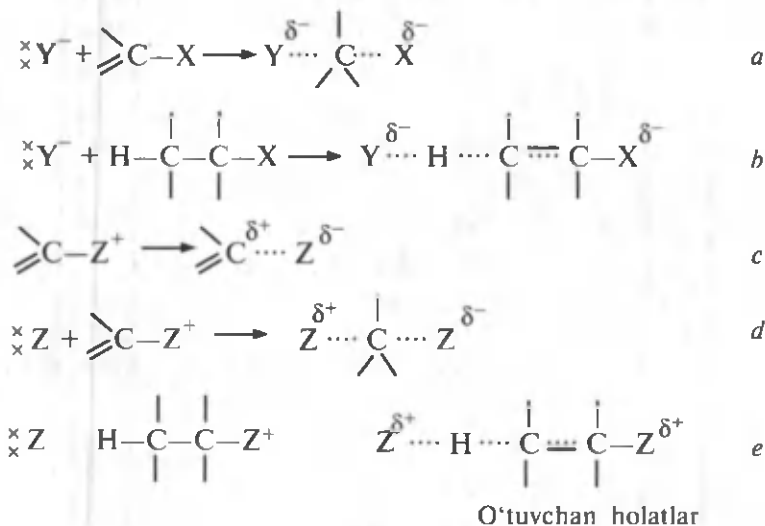
S_N1 reaksiyalarda o'tuvchan holatning qutbliligi dastlabki moddalarnikiga nisbatan kata. Shuning uchun ham u kuchli solvatlanadi. Dastlabki moddaning qutbliligi kichik bo'lganligidan u zaif solvatlangan. Darhaqiqat, uchlamchi butil xloridning gidrolizi 50 % li spirt eritmasida suvsiz etanoldagiga nisbatan 30000 marta tez boradi:



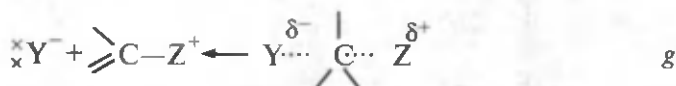
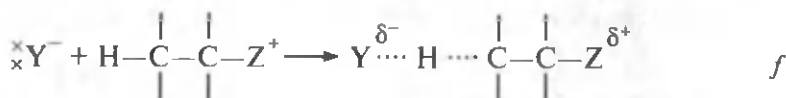
Dastlabki modda (HO^-) da zaryad juda kichik hajm yig'ilganligi bois, uni erituvchi kuchli solvatlagan va ushbu anionning substrat $\text{R}-\text{X}$ ga yaqinlashishi qiyin. Erituvchi qutbliligining ortishi bilan HO^- ning solvatlanishi kuchayadi va reaksiya tezligi kamayadi. Eng muhimi, o'tuvchan holatda zaryad ikkita atom o'rtasida taqsimlangan. Bu solvatlanishning susayishiga sababchi bo'ladi. Qolaversa, o'tuvchan holatning hajmi dastlabki modda HO^- nikidan katta bo'lganligidan, erituvchi molekulari uni kuchli o'rab olaolmaydi. Bu o'tuvchan holat dastlabki moddalarga nisbatan kuchsiz solvatlangan demakdir. Agar dastlabki neytral moddalardan zaryadli o'tuvchan holat yoki zaryadli reaksiya mahsulotlari hosil bo'lsa, erituvchining qutbliligi ortishi bilan reaksiya ham tezlashadi:



Reagentda mavjud bo'lgan a , b yoki reaksiya davomida vujudga keladigan zaryad o'tuvchan holatda ikki yoki undan ortiq markazda taqsimlangan hollar — c , d , e da, muhit qutbliligining oshishi reaksiya tezligiga uncha ta'sir ko'rsatmaydi:



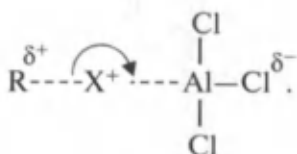
Tufayli o'tuvchan holatda zaryadlar neytrallanganda ikkita qarama-qarshi varyadli markazning hosil bo'lishi yoki zarrachalardan reaksiya natijasida zaryadsiz neytral maxsulotlar hosil bo'lganda erituvchining qutbliligi ortishi reaksiya tezligini pasaytiradi(f, g):



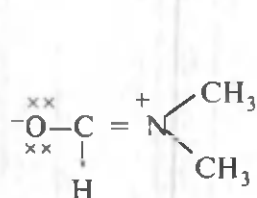
Odatda S_N1 tipdagi nukleofil o'rin olish reaksiyalarida zaryadsiz dastlabki moddalardan zaryadli zarrachalar hosil bo'ladi yoki reaksiya davomida zaryadlar soni yoki sistemaning qutbliligi ortadi va muhitning qutbliligi kuchayishi bilan reaksiya ham tezlashadi.

Kationlarni tarkibida umumlashmagan elektron juft tutuvchi nukleofil erituvchilar: NH_3 , H_2O , $\text{R}-\text{OH}$, $\text{R}-\text{COOH}$, CS_2 , DMSO kabi nukleofil erituvchilar, anionlarni o'zida kuchli elektronakseptor element va u bilan bog'langan vodorod atomi bo'lgan elektrofil erituvchilar kuchli solvatlaganligidan, protonli erituvchilar reaksiyalarning borishini osonlashtiradi. Proton ajraluvchi galogenid ion $-\text{X}^-$ ni o'rab oladi va u bilan bog' hosil qiladi. Ionlanish natijasida yuzaga keladigan anionni solvatlovchi elektrofil erituvchilarning ishlatilishi, nukleofil o'rin olish reaksiyalarining S_N1 mexanizmda borishining eng muhim shartlaridan biridir. Masalan, kuchli qutblangan aproton nukleofil erituvchi dimetil-sulfoksidda hatto uchlamchi butilgalogenidlarning gidrolizi ham S_N1 mexanizmda bormaydi.

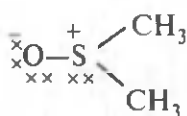
Nukleofil o'rin olish reaksiyalarida katalizator sifatida Lyuis kislotalari $-\text{AlCl}_3$, ZnCl_2 , HgCl_2 , BF_3 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, Ag^+ , Cu^+ ishlatilish ham, ularning ajralgan anion (X^-) ni bog'lashiga asoslanadi:



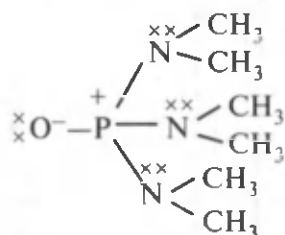
Ag^+ va Cu^+ ishlatilganda galogenid-anion tuz holida cho'kmaga tushadi. Ko'pincha nukleofil reaksiyalarda anionga ta'sir etmay, faqat kationni solvatlaydigan erituvchilardan foydalaniladi. Ana shunda nukleofil reagent o'z faolligini saqlab koladi, Bu maqsadda kation qismi hajmdor guruhlar tutuvchi va shu tufayli anionga yaqinlashishi qiyin bo'lgan bipolyar erituvchilar ishlatiladi:



Dimetilformamid

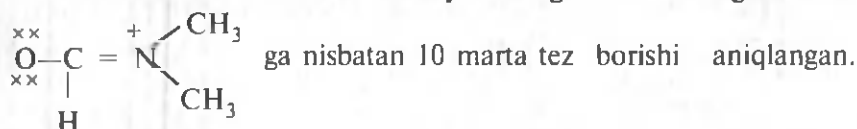


Dimetilsulfoksid



Geksametilfosfotriamid

Ushbu erituvchilarning metil guruhlarini elektrofil qismni ekranlaganidan shu qismning anionga yaqinlashishi qiyin. Dimetilformamidida nukleofil reaksiyalarning almashinmagan amid

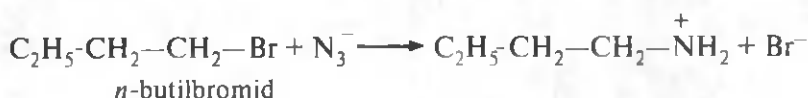


Erituvchilar reaksiyaga kiruvchi moddaning nukleofilik yoki elektrofilik xossasiga ham katta ta'sir ko'rsatadi. Nukleofilni erituvchi qancha kam solvatlasa va uning elektron jufti qancha oson berilsa, u shuncha yuqori faollikka ega bo'ladi. Ion o'lchami va elektronga moyilligi hisobga olinadigan bo'lsa, galogenidanionlarning nukleofiligi $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$ tartibida o'zgarishi zarur. Chunki ularning elektronga moyilligi yoddan ftorga tomon kuchayadi. Gidroksil guruh tutuvchi protonli erituvchilarda galogenid-anionlarning yuqorida keltirilgan faollik izchilligi saqlanadi. Protonli erituvchilar o'lchami kichik F^- ni kuchli o'rab olganidan, uning nukleofiligi keskin kamayadi. Hajmi kichik anionlar vodorod bog'lar vujudga kelishi hisobiga protonli erituvchilarda aproton erituvchilardagiga nisbatan $10^4 - 10^{10}$ marta kuchli solvatlanadi. Yuqorida keltirilgan to'rtta aniondan F^- nisbatan eng mustahkam vodorod bog'lar hosil qiladi. Aproton erituvchilarda galogenid-anionlarning nukleofiligi teskari tartibda o'zgaradi:

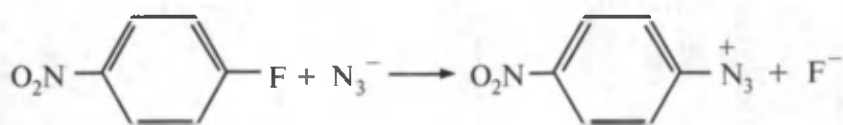


Erituvchilar alifatik va aromatik qatordagi nukleofil o‘rin olish reaksiyalar tezligiga bir xil darajada kuchli ta‘sir ko‘rsatadi.

Masalan:



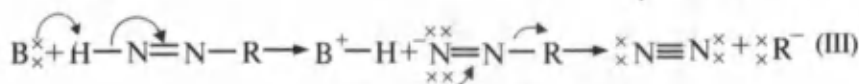
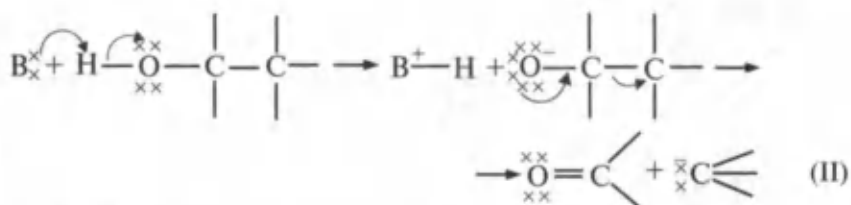
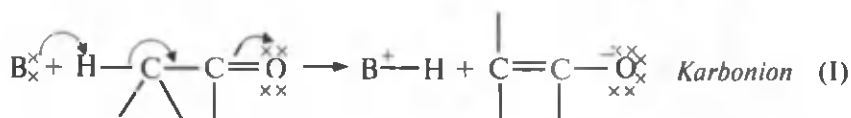
Erituvchi	Reaksiyaning nisbiy tezligi
Metanol	1
Suv	6,3
Formamid	12,6
Sulfolan	400
DMSO	1250
DMFA	2500
Atseton	4000
Aiyetonitril	5000
N,M-dimetilatsetamid	8000
geksametilfosfortriamid	20800



Erituvchi	Reaksiyaning nisbiy tezligi
Metanol	1
formamid	6,3
Nitrometan	3000
DMSO	8000
Atsetonitril	8000
DMFA	32000
Aseton	80000
N ,N -dimetilsetamid	100000
Geksametilfosfortriamid	2000000

Elektrofil reaksiyalarda asos xossasiga ega bo‘lgan erituvchilar ishlatilganda, ular hujum qiluvchi elektrofil zarracha – kationni solvatlab, uning reaksiyaga kirishish faolligini kamaytiradi. Bu tip reaksiyalar, masalan, aromatik halqani Fridel-Krafts bo‘yicha xlorangidridlar bilan asillash tarkibida umumlashmagan elektron

Anionid— S_N1 va kationid—ajralish reaksiyalarida ham erituvchi muhim rol o'ynaydi. Kationid—ajralish proton chiqib ketishi bilan boradigan reaksiyalardir. Bularga karbanionlar I va oksanionlarning hosil bo'lishi hamda parchalanishi II, diazid ionning olinish III reaksiyalari kiradi:



Nukleofil reagent B ni solvatlovchi erituvchilarda reaksiya ancha sekinlashadi. Protonli erituvchilar ham xuddi shunday ta'sir ko'rsatadi. Nukleofilni solvatlamaydigan aproton erituvchilarda esa reaksiya tezligi ortadi. Kationid ajralishga kiruvchi ketonlarning gidrazin bilan Kijner—Volf bo'yicha qaytarilishi, alkenlarning ishqoriy izomerlanish reaksiyalari spirt erituvchilarda yuqori harorat larda borsa, dimetilsulfoksidda oddiy sharoitda oson borishi bu fikrni tasdiqlaydi.

Birikmalarning eritmadagi va gaz fazadagi kislotaligi va asosligi

Erituvchining tabiatiga bog'liq ravishda nisbiy kislotalik kuchi ham o'zgaradi. Masalan, alifatik spirtlarning gaz fazadagi kislotaligi birlamchi < ikkilamchi < uchlamchi tartibda kamaysa, odatdagi erituvchilarda bu izchillik teskarisiga o'zgaradi. Aminlarning gaz fazadagi va eritmadagi kislota- asos xossalari ham shunga o'xshash. Umuman, kislota-ning kislotaliq asosning asoslik kuchining chegarasi erituvchi tabiatining funksiyasidir. Suyuq ammiakda bu chegara $-NH_2$ ning asosligi va NH_4^+ ning kislotaligi, ya'ni $NH_3 + NH_3 \rightleftharpoons NH_2^- + NH_4^+$ jarayonning avtoprotoliz konstantasi bilan xarakterlanadi. Quyida turli erituvchilar uchun kislota — asos jufti va avtoprotoliz konstantasi qiymatlari keltirilgan.

Birikmalar

pK_{avtoprot}

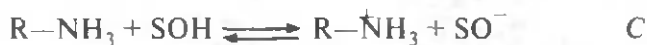
$[\text{NH}_2^-] [\text{NH}_4^+]$	22 (-33°C)
$[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-] [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+]$	19 (25°C)
$[\text{CH}_3^-] [\text{CH}_3\text{OH}_2^+]$	16 (25°C)
$[\text{OH}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]$	14 (25°C)
$[\text{HCOO}^-] [\text{HCOOH}_2^+]$	6 (25°C)
$[\text{HSO}_4^-] [\text{HSO}_4\text{H}_2^+]$	3,2 ($+10$)

Suvli eritmalarda gidroksoniy ioni (H_3O^+) ga nisbatan kuchli kislota. Xuddi shunday muhitli eritmalarda gidroksil anion mavjud bo'la olmaydi. Agar eritmaga undan kuchli asos kiritilsa, protolitik reaksiya amalga oshadi:



Ushbu A va B protolitik reaksiyalarda muvozanat o'ngga siljigan. Suvli zritmalarda juda kuchsiz asos hisoblangan ammiak va aminlar, nisbatan kuchli kislota sanaluvchi erituvchi sirka kislotalda kuchli asos xossasini namoyon qiladi. Boshqacha aytganda, ammiak va aminlar suvdan protonni qiyin, sirka kislotaldan esa nisbatan oson tortib oladi. Suvli eritmalarda kuchsiz asoslar hisoblangan mochevina, trifenilmetanol va oksimlar sirka kislotalda ancha kuchli asos xossasiga ega. Asos xossasi umuman mavjud bo'lmagan nitrobenzol va keton erituvchilar sulfat kislotali muhitda asos tabiatlidir. Suyuq ammiak ($pK_{\text{avtoprot}}=22$) suv ($pK_{\text{avtoprot}} = 14$) ga nisbatan kuchli asos hisoblanadi. Shu boisdan suvda kuchsiz sanaluvchi ko'pgina kislotalarning kuchi suyuq ammiakda ortadi. Masalan, sirka, chumoli va nitrat kislotalarning kuchi suvli eritmada turlicha bo'lgani holda suyuq ammiakning 0,1 n eritmasida bir xildir. Buni erituvchining nivelirlash ta'siri deyiladi. Juda kuchsiz kislota suv ham suyuq ammiakda kuchli kislota xossasini namoyon qiladi. Metanol va etanol suvga nisbatan kuchli asosdir. Darhaqiqat, $\text{NH}_4^+ + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+$ protolitik reaksiya, $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$ jarayonga nisbatan olti marta kuchliroq o'ngga siljigan. Bu NH_4^+ kation etil spirtida suvdagiga nisbatan shuncha baravar kuchliroq kislota xossasini namoyon qiladi demakdir.

Kislota-asos kuchiga erituvchining dielektrik doimiyligi, protolitik reaksiya natijasida zaryadli zarrachalar hosil bo'lsa yoki ishtirok etayotgan zarrachalarning zaryadi yo'qolgan hollardagina ta'sir ko'rsatadi. Zaryadlar o'zgarmaydigan yuqoridagi ammoniy kationining protolitik reaksiyasida erituvchi dielektrik doimiyligining ortishining reaksiyaga ta'siri juda kam yoki umuman yo'q. Shu nuqtai nazardan quyidagi ikkita reaksiyani taqqoslansa:



Suv yuqori $\epsilon=80$ dielektrik doimiylikka ega bo'lganligidan, aminlarning suvdagi dissotsiatsiya konstantasi qiymati (S reaksiya; $SOH = HOH$) etil spirtidagi ($\epsilon = 26$) xuddi shunday konstantasi qiymatidan (C reaksiya; $SOH = C_2H_5OH$) 10^4 marta katta. D reaksiyadagi xuddi shunday farq 10^5 ga teng. Yana bir misol. Nitrat kislota suvda to'la dissotsiatsiyalangani holda etil spirtida kam — $K_{diss} = 2,5 \cdot 10^{-4}$ ionlarga ajraladi. Uning etil spirtidagi kislotalik kuchi chumoli kislotalarning suvdagi kislotaligiga yaqin.

Erituvchilarning kislotalik kuchi kislota muhitida o'rganilganda ham o'ziga xos qonuniyatlar kuzatiladi. Barcha mineral kislotalarning kuchi sirka kislota kamayadi. Kislotalik kuchi eng katta erituvchi sulfat kislota. Uning dielektrik doimiyligi hozirgacha aniqlanmagan, Lekin bunday doimiylilik mavjud va uning bu xossasi boshqa ko'pchilik birikmalarnikiga nisbatan yuqori deb qaraladi. Ba'zibir ionli reaksiyalarning, masalan, aromatik birikmalarning nitrolanishining sulfat kislota ishtirokida tezlashishiga sabab, uning kutblantirish qobiliyatining yuqoriligidir. Karbon kislotalarning barchasi sulfat kislota asos xossasini namoyon qiladi. Faqat piro-sulfat $H_2S_2O_7$ va perxlorat $HClO_4$ kislotalargina sulfat kislota kislotalik xususiyatini saqlab qoladi. Demak, bular sulfat kislota nisbatan kuchli hisoblanadi.

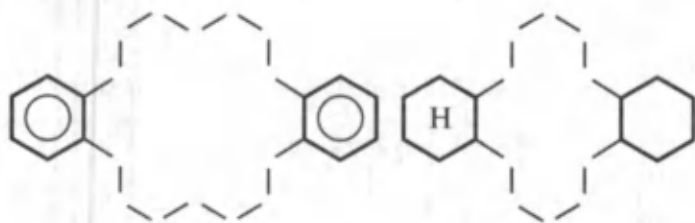
Kislota — asos xossasiga erituvchining ta'siri Brensted tenglamasida ifodalanadi:

$$\ln K_{AH} = \ln K_a + \frac{e^2}{2kT\epsilon} (2Z_{AH} - 1),$$

bunda: K_a — kislotalikning faolliklar orqali ifodalangan termodinamik konstantasi; Z_{AH} — zarracha kislotalarning elementar zaryadlari soni, agar AH neytral modda bo'lsa, $Z_{AH}=0$; r — kislota zarrachasining radiusi, ϵ — muhitning dielektrik doimiyligi; k — Bolsman konstantasi; T —absolyut harorat.

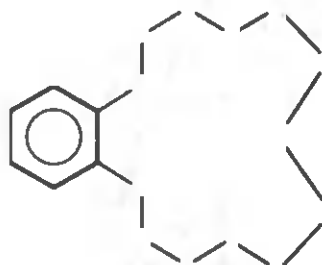
Yuqoridagi formulada kislotalikning termodinamik konstantasi faolliklar orqali ifodalangani uchun, erituvchining tabiatiga bog'liq emas.

Kraun—efirlar. Kationni kuchli bog'lovchi kompleks hosil qilaoladigan politsiklik efirlarni kraun-efirlar deyiladi:



Dibenzo-18-kraun-6

Disiklogeksil-14-kraun-4



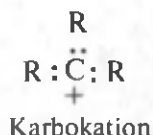
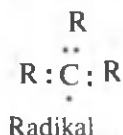
Monobenzo-15-kraun-5

Kraun-efirlar nomida ko'rsatilgan birinchi raqam halqadagi umumiy atomlar sonini, ikkinchisi esa kislorod atomlari sonini bildiradi. Ushbu efirlarning juda ko'pchilik tuzlar bilan kristall komplekslari olingan. Bundan tashqari, kraun-efirlarning suvli va metanoldagi eritmalarda ishqoriy metallarning ionlari bilan barqaror komplekslar hosil qilishi ham aniqlangan. Ularning barqarorligi makrotsiklik efir ichidagi bo'shliq bilan kation o'lchamining o'zaro muvofiq kelishiga, tsikldagi kislorod atomlarining soni va asoslik kuchiga, shuningdek, fazoda joylashish tartibiga bog'liq. Masalan, o'lchami kichik Li^+ ion 14—kraun—4 poliefir bo'shlig'iga kira oladi, Lekin Na^+ va K^+ lar unga sig'maydi. Na^+ va K^+ 18—kraun—6 efir bilan kompleks hosil qiladi. Kraun-efirlar komplekslarining barqarorligi tsikldagi kislorod atomlarining soni ko'payishi bilan ortadi. Chunki bunda poliefirning koordinatsiyalash qobiliyati kuchayadi. Makrotsiklik poliefirlarning fluorenil ion jufti bilan hosil qiladigan komplekslari ham yaxshi o'rganilgan.

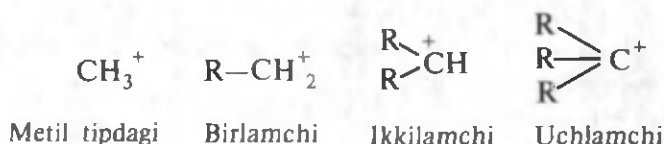
OLTINCHI BOB

ORALIQ MAHSULOTLARNING ASOSIY TIPLARI

Karbokationlar. Tarkibidagi uglerod atomi oktetdan ikkita kam elektron tutuvchi guruhni karbokation deyiladi. Karbokation radikalga nisbatan karbokationda bitta elektron kam:



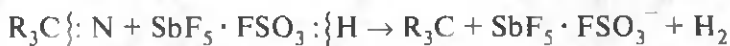
Karbokationlar radikallarga nisbatan ham elektronga o'ch zarrachalardir. Musbat zaryadning joylashishiga qarab karbokationlar metil tipidagi, birlamchi, ikkilamchi va uchlamchiga ajratiladi:



Hosil qilinish usullari. Karbokationlarni erkin holda ajratib olib bo'lmaydi. Lekin ularning hosil bo'lishini amalda kuzatish mumkin. Karbokationlar suyuq va gaz fazada hosil qilinadi.

Karbokationlar suyuq fazada – eritmada quyidagicha hosil qilinishi mumkin:

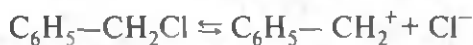
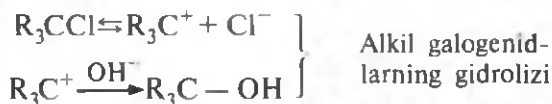
1. Alkanlarning o'ta kuchli kislotalar ta'sirida ionlanishi:



Alkan

O'ta kuchli kislota

2. Alkil galogenidlarning geterolitik dissotsiatsiyalanishi:



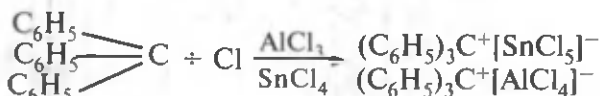
Benzil xlorid

Benzil kationi



Allil xlorid

Allil kationi



Trifenil
klormetan

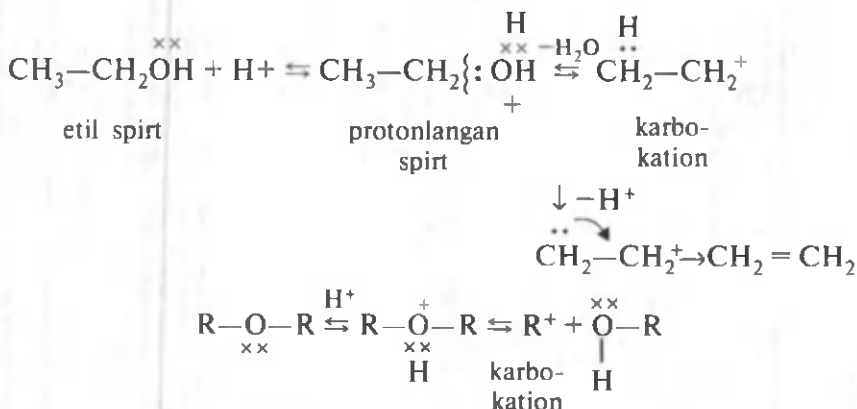
Trifenilmetilkation



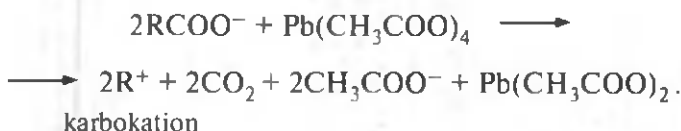
Tsiklogepta-triyenil
(tropiliy) bromid

Tropiliykation

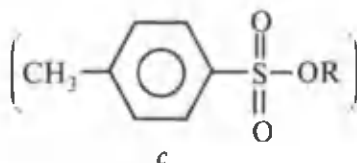
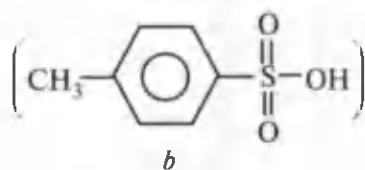
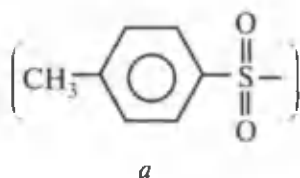
3. Protonlanish H^+ ning kislorodning juftiga yoki qo'shbog'ining umumlashmagan juftiga birikib molekulani protonlantirishi. Spirtlarning degidratlanishi va unga teskari jarayon — alkenlarning gidratlanishi, aldegid va ketonlarning $\text{C}=\text{O}$ bog'iga anion — X^- larning birikishi hamda oddiy efiplapning parchalanish reaksiyalari protonlanish bilan kechadi. Keyingi ikki reaksiya ham kislotalar ishtirokida boradi:



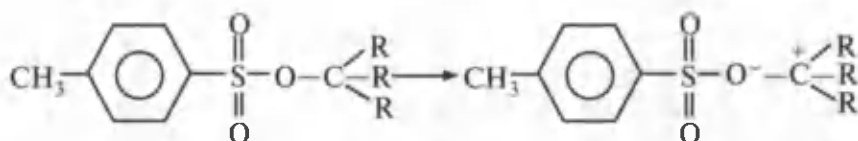
4. Karbon kislotalarni oksidlash yo'li bilan dekarboksillash. Oksidlovchi sifatida qo'rg'oshin tetrasetatdan foydalaniladi:



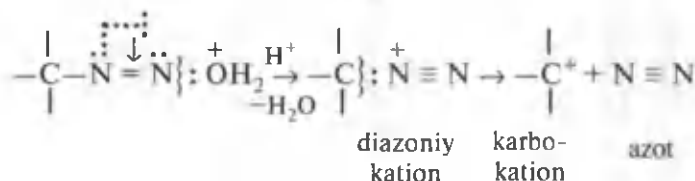
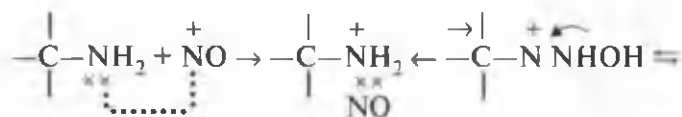
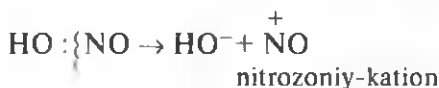
5. Uchlamchi spirtlarning *n*-toluol sulfokislota efirlarini dissotsiatsiyalash. Para-toluol sulfoguruh tozil deb ataladi (*a*). Para-toluol sulfokislota (*b*) efirlari ya'ni *n*-tozilatlar (*c*) deb nomlanadi:



Tozilatlar muayyan sharoit masalan, muzsimon sirka kislotali muhitda ionlanishi mumkin. Ionlanish tozilatdagi spirt qoldig'i uchlamchi bo'lganda u oson uziladi:



6. Diazoniy tuzlarini parchalash reaksiyalari. Birlamchi aminlarga nitrit kislota ta'sir ettirilganda beqaror diazoniy tuzlari hosil bo'ladi. Bu tuzlar parchalanib, karbokationga aylanadi

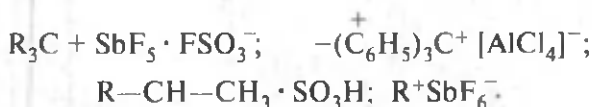


Reaksiyalarning borishida Lyuis kislotalari AlCl_3 , SnCl_4 , BF_3 hamda eruvchan kumush tuzlarining ishtirok etishi juda muhim.

Erituvchi ta'sirini alkil galogenidlarning ionlanishi misolida ko'rib chiqamiz. Reaksiyalarda karbokation hosil bo'lishi uchun molekula galogenid anion Cl^- , Br^- — nukleofilni ajratishi zarur. Reaksiyalar $\text{S}_{\text{N}}1$ mexanizmda borishi ko'rinib turibdi. Demak, jarayonlar nukleofilni bog'lovchi elektrofil tabiatli protonli erituvchilarda olib borilsa tezlashadi.

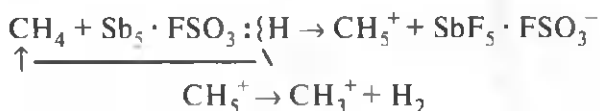
Alkil galogenidlardan karbokation hosil bo'lish reaksiyalarida erituvchining hutbli bo'lgani maqsadga muvofiq. Bunday erituvchilar alkil yoki aril galogenid molekulasining qutbliligini oshirib, dissotsiatsiyanishini osonlashtiradi. Chunki ionlanish sodir bo'lishi uchun molekula kuchli qutblanishi zarur. Qutbli erituvchilar hosil bo'ladigan karbokationni kuchli solvatlab, uning barqarorligini oshiradi.

Reaksiyalarda Lyuis kislotalari — AlCl_3 , SnCl_4 , SbF_5 , BF_3 ning ishlatilishi ham, ushbu kislotalarning galogenid anion X^- ni AlCl_4^- , SnCl_5^- , SbF_6^- , BF_4^- lar kabi kompleksga bog'lab, karbokation hosil bo'lishini tezlashtirishiga asoslangan. Kumush ion ham shunday natija beradi. U galogenid anion — X^- bilan birikib qiyin eriydigan AgX holda cho'kmaga tushadi. X^- hosil bo'lishi bilan eritmadan yo'qolib turgani bois, alkil galogenid yangi-yangi miqdorlari karbokation hosil qilib dissotsiatsiyanadi va muvozanat o'ngga siljiydi. Dissotsiatsiyanish natijasida hosil bo'ladigan karbokation juda faol bo'lgani uchun erkin holda bo'lmaydi, balki anion bilan ion jufti hosil qiladi.



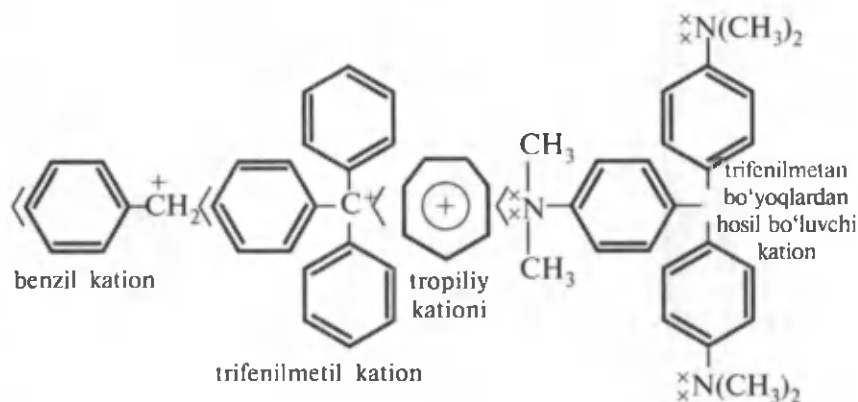
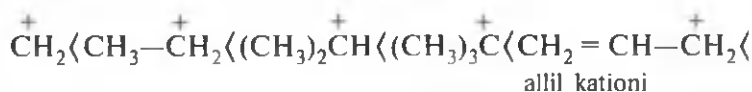
Eritmada erkin holda mavjud bo'la oladigan karbokationlar ham ma'lum. Ularga trifenilmetil $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+$ va tropiliy-kation va trifenilmetan bo'yagichlari hosil qiladigan kationlar kiradi.

Gaz fazada karbokation hosil qilish. Gazsimon holatdagi moddaga katta tezlikdagi elektronlar oqimi ta'sir ettirilsa, turli massali musbat zaryadli zarrachalar-karbokationlar hosil bo'ladi. Mass-spektroskopiya usuli ana shunga asoslanadi. Metan yuqori bosimda o'ta kuchli kislotalar $\text{SbF}_5 \cdot \text{FSO}_3\text{H}$ da 140°C eritilsa, metoniy-kation CH_5^+ hosil bbo'ladi. U tezda parchalanib, metil kation bilan molekulyar vodorodga aylanadi:



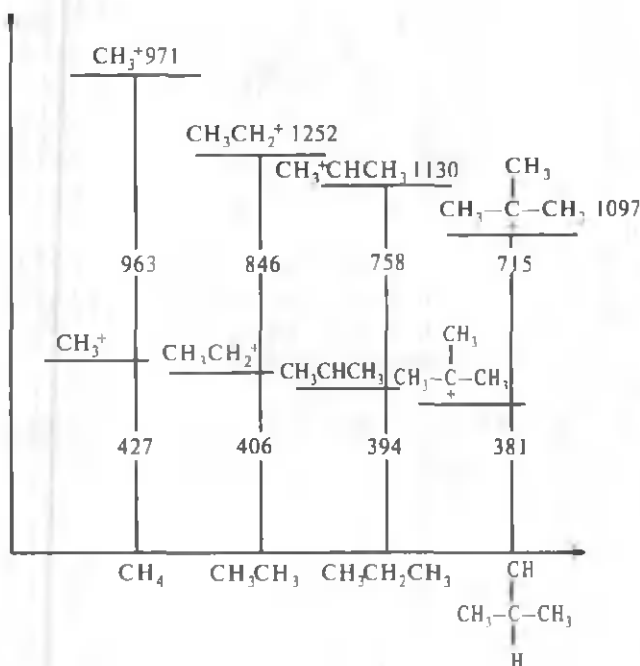
Shuningdek, boshqa to'yingan uglevodorodlar ham o'ta kuchli kislotalar bilan ta'sirlashganda karbokationlar hosil bo'lib, ular kichikroq massali ionlarga aylanadi.

Karbokationlarning barqarorligi. Karbokationdagi musbat zaryad miqdorini kamaytiruvchi har qanday omil uning barqarorligini oshiradi. Karbokationlarni barqarorligi ortib borishi tartibida quyidagi qatorga joylashtirish mumkin:



Mass-spektroskopiya yordamida alkil galogenidlar hamda turli radikallarning ionlanish potentsiallarini o'lchash natijalari karbokationlar barqarorligining yuqorida keltirilgan qatoriga muvofiq keladi (6.1-rasm). Karbokationlar qancha barqaror bo'lsa, shuncha oson hosil bo'ladi. Rasmdan metil (CH_3^+) kationi qiyin, uchlamchi kation esa oson hosil bo'lishi ko'rinib turibdi.

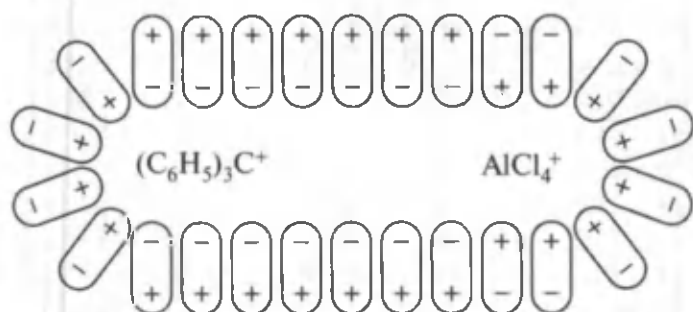
Uchlamchi butil radikali metil radikaliga nisbatan 46,02 kJ/mol-ga, uchlamchi butil kation metil kationga qaraganda 292,88 kJ/mol-ga barqaror. Karbokationlarning barqarorligi tashqi va ichki omillarga ham bog'liq. Tashqi omillarga muhit – erituvchining karbokationni solvatlashi, ichki omillarga radikalidagi o'rinbosarlarning musbat yoki manfiy induktiv ta'siri, musbat zaryadning molekulaning boshqa qismlarida tarqala olishi, ya'ni delokallanish kiradi. Delokallanish sodir bo'lganda qo'shni atom elektronini kation uglerodiga



6.1-rasm. Karbokationlarning hosil bo'lish energiyalari. kJ/mol

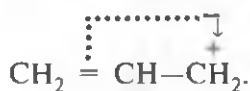
berib, uning zaryadini kamaytiradi. Bu musbat zaryadning qo'shni uglerod atomlariga tarqalishi tufayli amalga oshadi.

Erituvchining qutbli molekulari karbokationni solvatlab, uning elektronga bo'lgan talabini muayyan darajada qondiradi:



Karbokationdagi musbat zaryad miqdorini oshiruvchi o'rin-bosarlar kation barqarorligini kamaytiradi. Alkil radikallar +J namoyon qilganidan ular kation barqarorligini oshiradi. Uchlamchi karbokation birlamchiga nisbatan alkil radikallarni ko'p tutgan-

ligidan undagi ugleroddagi musbat zaryad ko'proq neytrallangan va shu boisdan barqaror. Alkil, benzil, trifenilmetil, tropiliy karbo-kationlarning barqarorligi musbat zaryadning tarqalishi bilan bog'liq. Qo'shbog'ning π -elektron buluti xarakatchan bo'lganidan, u siljib musbat zaryadni qisman kompensatsiyalaydi:



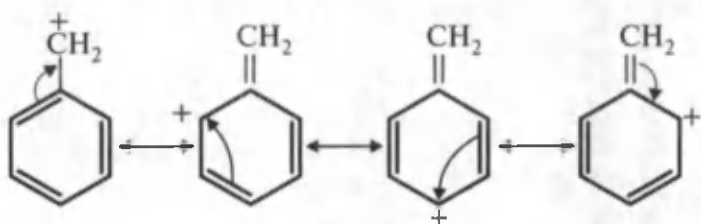
Allil karbokation

Undan tashqari, musbat zaryad molekulaning ikkita nuqtasida delokallanishi ham mumkin:



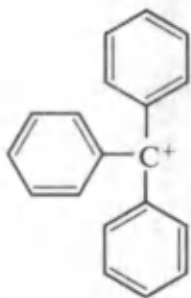
Allil kationiga ikkita rezonans tuzilish muvofiq kelganidan u barqaror, chunki rezonans tuzilishlar soni qancha ko'p bo'lsa, sistema shuncha barqaror.

Benzil – kationida musbat zaryad to'rtta markazda delokal-lanadi va uning rezonans tuzilishlari soni to'rtta:



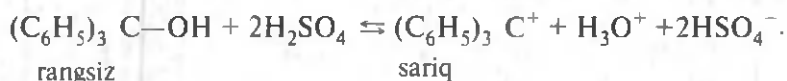
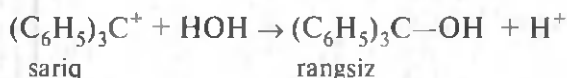
Shunga ko'ra benzil – kation allilga nisbatan barqaror.

Trifenilmetil – kationining musbat zaryadi uchta benzol siklidagi oltita orto- va uchta para-holatlarida delokallangani uchun, uning barqarorligi benzil – kationnikiga qaraganda ham yuqori bo'lganligidan, trifenil xlor metan sulfat, perxlorat kislotalar, suyuq sulfit angidrid, krezol, nitrometan, atseton, SbCl_5 , SnCl_4 , AlCl_3 lar ta'sirida trifenilmetil-kation



hosil qilib dissotsiatsiyalanadi. Reaksiyalarda suvniig ishtirok etishi maqsadga muvofiq emas. Chunki karbokation suv gidroksili bilan birikib, trifenilkarbinol hosil qilib cho'kmaga tushadi.

Trifenilxlormetanning dissotsiatsiyalanish jarayoniga to'xtalamiz. Trifenilxlormetan suvda erimaydi, organik erituvchilarda yaxshi eriydi. Uning qutbsiz erituvchilardagi eritmasi rangsiz, elektr tokini o'tkazmaydi. Suyuq sulfit angidriddagi eritmasi to'q sariq rangli, elektr tokini o'tkazadi. P. Valden (1902- y.) trifenilxlormetan eritmasini elektroliz qilib, katodda trifenilmetil – radikali hosil bo'lishini aniqlagan. Eritmaning sariq rangli bo'lishiga va elektr tokini o'tkazishiga trifenilmetil-kation hosil bo'lgan sababchi degan xulosaga kelindi. Trifenilxlormetanning sulfat yoki perxlorat kislotadagi sariq rangli suvli eritmasi suyultirilganda rangsiz trifenilkarbinol cho'kmaga tushadi. Trifenilkarbinolga ta'sir qildirilsa, cho'kma sariq rangli eritma hosil qilib eriydi:



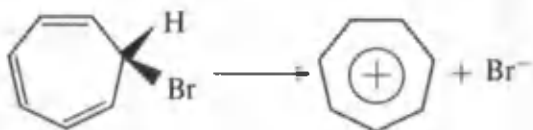
Trifenilxlormetan eritmalarining rangi qancha to'q sariq hamda elektr o'tkazuvchanligi yuqori bo'lsa, dissotsiatsiyalanish shuncha kuchli va eritmada trifenilmetilkationning konsentrasiyasi shuncha katta bo'ladi.

Trifenil xlormetanning krezol, nitrometan, atsetondagi eritmaları och sariq tusda va elektr tokini yomon o'tkazadi. Bu uning ushbu erituvchilarda kam dissotsiatsiyalanishi tufaylidir. Trifenilxlormetan kislotalar H_2SO_4 , HClO_4 va metall galogenidlar SnCl_4 , SbCl_5 , AlCl_3 ishtirokida kuchli elektrolitlar xossalarni namoyon qiladi. Kislotalardagi eritmasida va metall galogenidlar ishtirokida u karbokationga to'la dissotsiatsiyalangan holatda bo'ladi. Taqqoslash uchun ushbu reaksiyalarni keltiramiz:



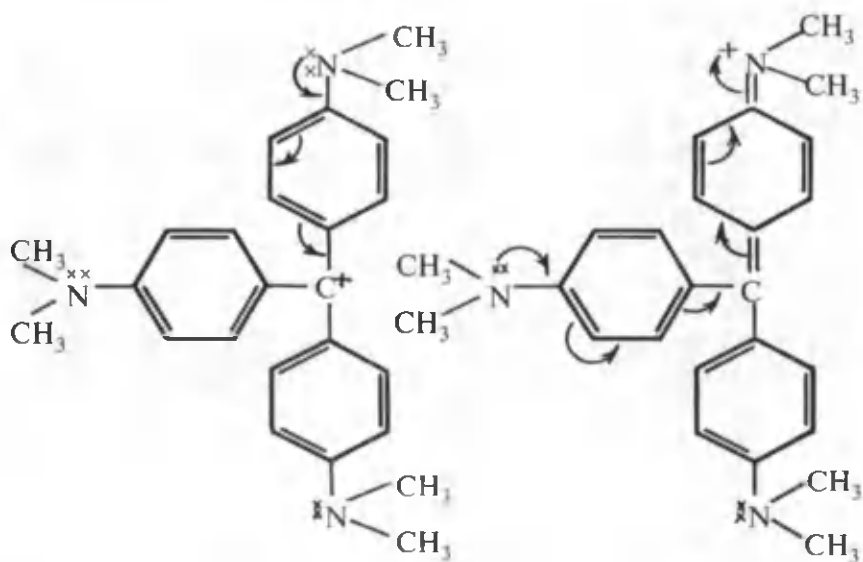
Trifenilmetil-kation barqarorligini tasdiqlovchi yana bir dalil shuki, uning suvsiz sharoitda $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+\text{ClO}_4^-$ tarkibli sariq tusli perxlorati va borftoridi $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+\text{BF}_4^-$ olingan.

Tropiliy-kationdagi musbat zaryad undagi yettita uglerod atomining istalgan birida joylashishi mumkin. Rezonans tuzilishlar soni tropiliy kationda trifenimetil – kationnikiga qaraganda kam bo‘lishiga qaramasdan, nisbatan ancha barqaror. U suv va spirtlar bilan ta’sirlashmaydi. Suv hamda spirtga qaraganda kuchli nukleofillar bu kation bilan birikishi mumkin. Tropiliy kationni hosil qiluvchi tropiliy bromid, ion tuzilishli deb hisoblaydilar:

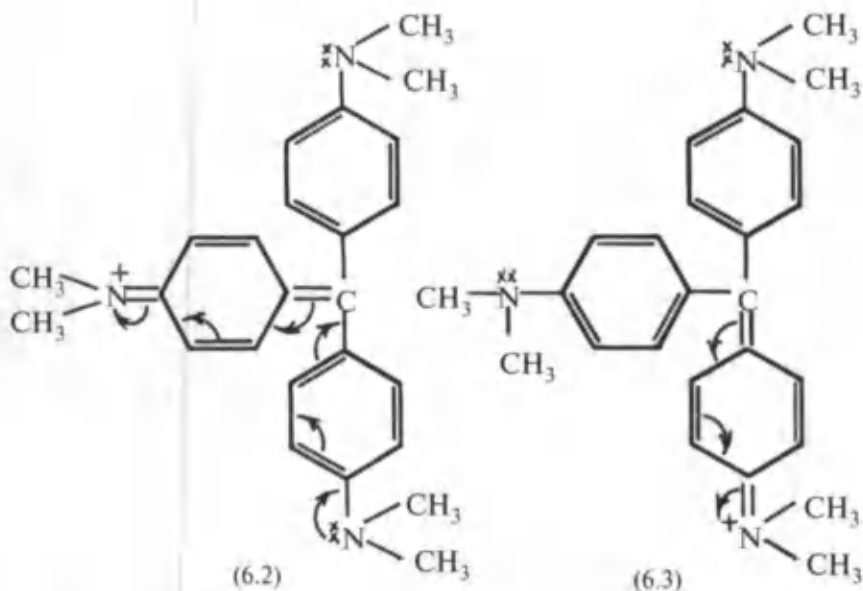


Tropiliy bromid suvda yaxshi eriydi va bu eritmadan brom anionni kumush ioni bilan cho‘ktirish mumkin.

Trifenilmetan bo‘yagichlaridan hosil bo‘ladigan kationda musbat zaryad to‘qqizta uglerod atomiga tarqalishidan tashqari, aminoguruhlarda ham delokallanadi (6.1—6.3):

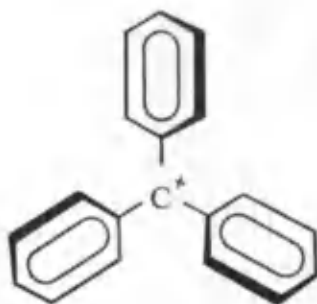


(6.1)

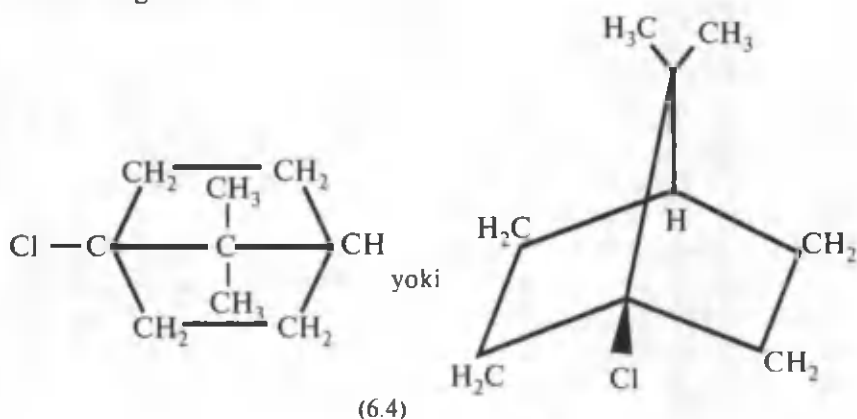


Delokallanish tufayli kation uglerodida musbat zaryad yo'q hisobi. U azot atomlariga o'tgan va azot atomlari ammoniy tipdagi kationga aylanadi. Karbokationdagi azot atomlari musbat zaryadlangan bo'lishiga qaramasdan, nukleofil reagent ularga emas, zaryad joylashgan uglerod atomiga hujum qiladi. Chunki azot besh valentli bo'la olmaganidek, beshinchi o'rinbosar hisoblangan nukleofil reagentni biriktira olmaydi.

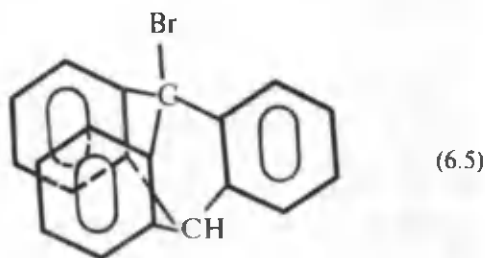
Karbokationlarning tuzilishi. Karbokationlardagi zaryad joylashgan uglerod atomi sp^2 -gibridlanish holatida va karbokationlar yassi tuzilishga ega bo'lishi kerak. Uglerod atomi sp^2 -gibridlanish holatida bo'lganda, elektron juftlardan tashqari, uglerod atomi bilan bog'langan, lekin o'zaro bog'lanmagan guruhlarining itarilishi ta'siri ham kam kuchsiz bo'ladi. Hisoblashlar yassi tuzilishli karbokationlarning tetraedrik tuzilishlilarga nisbatan 83,68 kJ/molga barqaror ekanligi ko'rsatadi. Demak, karbokationning yassi tuzilishiga halaqit beruvchi omillar kation barqarorligini kamaytirishi, uning yassi tuzilishga o'tishiga imkon bermaydigan sharoitlar esa, kation hosil bo'lishini qiyinlashtirishi zarur. Darhaqiqat, tropiliy kationning yuqori barqarorligi molekulaning benzolga o'xshash yassi tuzilishi bilan tushuntiriladi. Molekula yassi tuzilishli bo'lsagina, musbat zaryadning delokallanishi kuchli bo'lishi ayon. Trifenilmetil-kationda zaryadning delokallanishi zaif. Fazoviy omillar tufayli kationdagi benzol halqalari bitta tekislikda yotmasdan, ventilyator parraklariga o'xshab bir-biriga nisbatan qiya burchak ostida joylashadi:



Karbokation yassi holatga o'ta olmaydigan sharoitlarda uning hosil bo'lishi qiyin yoki mutlaqo mumkin bo'lmaydi. Bunday birikmalarga misollar keltiramiz:



1-xlor apokamfan (6.4) dan kumush nitrat ta'sirida xlor anioni ajralmaydi va bu ionni KON^+ spirt ta'sirida ON^- ga almashtirib bo'lmaydi. O'rinbosar (X) «ko'pri» boshida joylashgan ushbu tipdagi birikmalarning hech qaysisi



karbokation hosil qilmaydi. Lekin o'rinbosar boshqa uglerod atomlari bilan bog'langan hollarda, ulardan karbokation hosil

bo'ladi. Bunga sabab, hosil bo'ladigan karbokationni barqarorlashtiruvchi omilning mayjudligidir. Xuddi shu sababga ko'ra, bromtriptisen (6.5) nukleofil reagent bilan ta'sirlashmaydi.

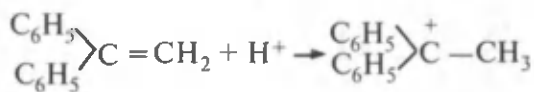
1-xlor-apokamfandan hosil bo'ladigan karbokation ham yassi tuzilishli emas. Chunki karbokation uglerodi sp^2 -gibridlanishga o'ta olmaydi. Qo'shni uglerod atomlarining sistemada bir-biri bilan mustahkam bog'langanligi bunga imkon bermaydi. Oddiy qilib tushuntirilsa, karbokation uglerodi yassi tuzilishga o'tishi uchun o'zi hosil qilib turgan tetraedrik bog'larni «to'g'rilashi», ya'ni halqaning kuchlanishini engishi zarur. Bu juda katta energiya talab qiladi va uglerod skeleti buzilmasdan amalga oshmaydi. 6.4 birikmada nukleofil reaksiyalar karbokation hosil qilmasdan S_N2 mexanizmda borishi ham mumkin. Bunda o'tuvchan holatdagi uglerod atomi yassi tuzilishli bo'lishi zarur va bu takidlanagnidek, malga oshmaydi. Qolaversa, reaksiya S_N2 mexanizmda borganda, reagent uglerod atomiga xlor atomining orqa tomonidan hujum qilishi zarur.

Bu juda qiyin. Chunki uglerod atomini yopiq halqa o'rab olgan.

Bromptitsen va trifenilbrommetanlardan karbokation hosil bo'ladigan reaksiyalarini bir xil sharoitda o'tkazib, trifenil brommetanda reaksiya bromptitsendagiga nisbatan 10^{23} marta sekin borishi aniqlangan. Bu bromptisenda nukleofil reaksiyalar amalda bormaydi demakdir. Ko'rib o'tilgan misollardan karbokation yassi tuzilishli bo'lmagan hollarda uni hech qanday usul bilan hosil qilib bo'lmaz ekan, degan qat'iy xulosa chiqarish yaramaydi. Muayyan sharoitlarda tuzilishi yassi bo'lmagan kationlar ham yuzaga kelishi mumkin. Ularning barqarorligi boshqa omillar bilan bog'liq. Bu karbokationlarni noan'anaviy yoki sinartetik* karbokationlar deb atash qabul qilingan. Yassi tuzilishlilarni an'anaviy karbokationlar deb nomlanadi. Fenoniy na norbornil kationlar noan'anaviy karbokationlarga misoldir. Ularga keyinroq batafsil to'xtalinadi.

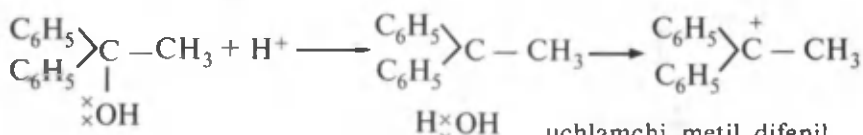
Karbokationlarni aniqlash usullari. Karbokationlarni fizik va fizik- kimyoviy usullar bilan aniqlash mumkin. YaMR, UB-spektrookopiya va optik faollikni o'lchash shular jumlasidandir. Trifenilmetil kationi eritmada sariq rangli bo'lgani uchun spektrning UB-sohasida nur yutadi. UB-spektrlar aosida reaksiyada trifenilmetil kation hosil bo'lgan – bo'lmaganligi haqida xulosa chiqarish mumkin. Difeniletilen va difenilmetilkarbinolning sulfat kislota bilan ta'sirlashish reaksiyalarini bunga misol qilib keltirish mumkin:

* Synartetic — lotincha Sun - birga, arte — yopiq degani.



1,1- difenil-
etilen

uchlamchi metil
difenil kation



difenil metilkarbonol

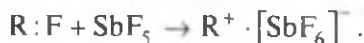
uchlamchi metil difenil
kation

Har ikkala reaksiyada ham bitta kation hosil bo'lganidan, ularning IQ-va UB-spektrlari bir xil.

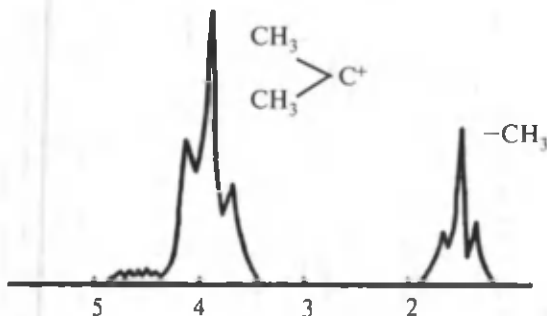
Uchlamchi butil spirt $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OH}$ va izobutilen $[(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2]$ ning sulfat kislotadagi eritmaları ham o'xshash IQ—UB-spektrlar beradi. Chunki har ikkala modda ham sulfat kislota ta'sirida uchlamchi butil kation $[(\text{CH}_3)_3\text{C}^+]$ ga aylanadi. Uchlamchi butil spirt va izobutilenning spektrlari ham trimetilbor $[(\text{CH}_3)_3\text{B}]$ spektri bilan aynan bir xil. Bunga $[(\text{CH}_3)_3\text{C}^+]$ va $[(\text{CH}_3)_3\text{B}]$ tuzilishlarning izoelektronli ekanligi sababchidir.

YAMR-spektroskopiya ham eng ko'p qo'llaniladigan usul hisoblanadi. Alkil guruhlar elektrmanfiyligi yuqori atom bilan bog'langan bo'lsa, proton kuchsiz maydonda rezonans beradi. Karbokationlardagi 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—ftorid eritmasida olinadi. SbF_5 alkil galogeniddan galogen anionini tortib olib, uni karbokationga aylantiradi va o'zi kompleks $[\text{SbF}_6]$ ga aylanadi:



Erituvchi SbF_5 ni mo'l miqdorda olinadi. Chunki u hosil bo'lgan karbokationni solvatlab, uning barqarorligini oshiradi. Shu usulda $(\text{CH}_3)_3\text{CF}$ va $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ larning 60 MHz da YaMR spektrlari olinib, ular taqqoslanganda har ikkala spektrda ham 9 ta ekvivalent protonga muvofiq keluvchi intensiv bitta signal kuzatildi. 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 yotadi. Odatda metil guruh protonlari organik moddalarning birontasida kuchsiz maydonda ($\tau = 4,35$ m.h.) signal bermaydi. Bu holat metil guruhi protonlari xaqiqatan ham elektrmanfiyligi yuqori atom bilan bog'langanligini

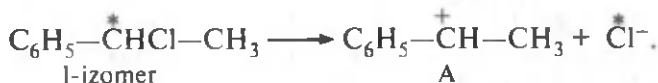


6.2-rasm. $(\text{CH}_3)_2\text{C}^+-\text{CH}_2\text{CH}_3$ karbokationning YAMR spektri (erituvchi SbF_5).

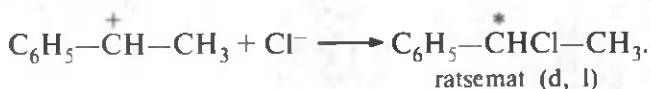
tasdiqlaydi. 6.2-rasmda keltirilgan $(\text{CH}_3)_2\text{C}^+\text{CH}_2\text{CH}_3$ karbokationning YAMR-spektridan ko'rinadiki, musbat zaryad joylashgan uglerod atomiga qo'shni atom bilan bog'langan metil va metilen guruhlar protonlari signali ularga xos bo'lmagan kuchsiz maydon — σ shkalada muvofiq ravishda 3,9 va 4.40 m.h 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 karbokationlarni bilib olishda kimyoviy usullardan foydalanish ham mumkin. Buning uchun reaksiyalarning kinetikasi va stereo kimyoviy kechishi o'rganiladi. Agar alkil galogenid uchlamchi bo'lsa, nukleofil reagent xajmi katta uchta metil guruhlari joylashgan tomondan yaqinlasha olmaydi va nukleofil o'rin olish $\text{S}_{\text{N}}2$ mexanizmda bormaydi. Ushbu dalillar reaksiya karbokation hosil bo'lishi bilan $\text{S}_{\text{N}}1$ mexanizmda boradi degan xulosaga olib keladi. Agar alkil galogeniddagi galogen bilan bog'langan uglerod atomi asimmetrik bo'lsa, reaksiya uchun *d*- yoki *l*- izomer olinishidan qat'iy nazar, optik faol bo'lmagan rasemat — *d*, *l* aralashma hosil bo'ladi. Rasemat olinishi oraliq bosqichda karbokation hosil bo'lishini va reaksiyaning $\text{S}_{\text{N}}1$ mexanizm bo'yicha borishini ko'rsatadi. Karbokation hosil bo'lishini aniqlashga asoslangan bu usul, jarayonning stereo kimyoviy kechishini o'rganishga asoslangan. Stereo kimyoviy ma'lumotlardan foydalanishga doir yana bir misol ko'ramiz. Optik faol α -fenetilxlorid (*l* — izomeri) shuyuq SO_2 da eritilganda asta-sekin optik faolligini yo'qotadi. Eritmaning optik faolligini qisqa vaqt oralig'ida o'lchab, bunga ishonch hosil qilish mumkin.

Bu hodisaga, α -fenetilxloridning kation hosil qilib dissotsiatsiyanalishi sababchi deb hisoblaydilar:



Karbokation A xlor anioni bilan qayta ta'sirlashganda rasemat yuzaga keladi:

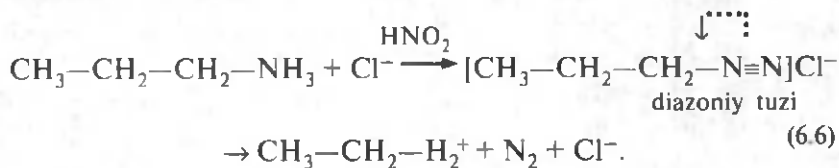


Karbokationlarning reaksiyalari. Karbokationlarning reaksiyalarini klassifikatsiyalashda ularning barqarorligi asos qilib olingan. Kation o'zining musbat zaryadini butunlay yo'qotishga yoki hech bo'lmaganda uni kamaytirishga intiladi. Bu quyidagi usullar bilan amalga oshishi mumkin:

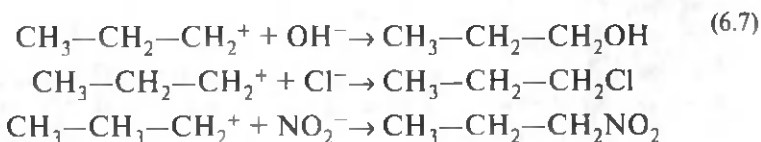
1. Nukleofil bilan birikish.
2. Proton H^+ yoki molekulyar massasi kichikroq karbokation ajratish. Kationproton ajratib karbokationga aylanadi.
3. Vodород atomi yoki metil guruhining o'z elektron jufti bilan uglerod kationi tomon siljishi yoki qayta guruhlanishlar.

Birinchi va ikkinchi usulda reaksiya natijasida kation zaryadi butunlay neytrallansa, qayta guruhlanishlar tufayli zaryad biroz kamayadi yoki beqaror kation nisbatan barqarorga aylanadi.

Nukleofil bilan birikish reaksiyalari. $\text{S}_{\text{N}}1$ tipdagi o'rin olish reaksiyalarida o'zida anion jufti tutuvchi qutbli yoki ion bog'li mineral modda yoki Lyuis kislotalari olinsa, karbokation shu anion bilan ta'sirlashadi va natija anionning nukleofillik kuchiga hamda uning konsentrasiyasiga bog'liq. Masalan, birlamchi aminlarga nitrit kislota ta'sir ettirilganda diazoniyl tuzlari hosil bo'ladi. Ular azot ajratib parchalanadi va karbokationga aylanadi:



Birlamchi propil kation (6.6) suvning OH^- suvdagi eritmasida olib boriladi. Reaksiya $\text{HCl} + \text{HNO}_2$ ning



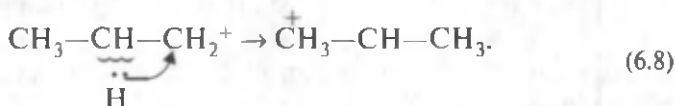
OH^- guruh NO_2^- va Cl^- larga nisbatan kuchli nukleofil hisoblangani uchun hamda reaksiya suvli eritmada olib borilganidan, 6.6 dan boshqa yo'nalishlarning ehtimolligi juda kam. U holda reaksiyaning asosiy mahsuloti n-propil spirt (propanol-1) bo'lishi zarur. Lekin jarayonda izopropil spirt (propanol-2) va propilen ham hosil bo'ladi. Kutilgan asosiy mahsulot propanol-1 ning miqdori ancha kam – 7%. Hosil bo'lishi kutilmagan mahsulotlar – propilen (28%) va propanol-2 (32%) unumlari esa, yuqori. Buning sababini hosil bo'lgan birlamchi karbokationning proton ajratishi va gidrid ionni siljitishi bilan tushuntirildi. Karbokationlar alkogolyat va karboksilat- anionlar, ammiak, birlamchi aminlar, sianid – anion karbanionlar, sulfid yoki gidrosulfid ionlar ham bilan birikishi mumkin.

Proton ajratish. Karbokation 6.7 o'z zaryadini proton ko'rinishida ajratib, alkenga aylanadi:

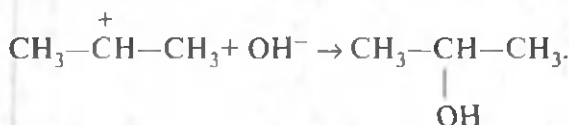


Alken molekulasida karbokationga qaraganda juda barqaror bo'lgani ushbu yo'nalish qulay. Shuning uchun ham reaksiyada propilenning unumi yuqori (28%). Reaksiya proton tortib oluvchi Lyuis asoslari ishtirokida olib borilsa, alken yana ham ko'proq hosil bo'ladi.

Vodorod atomining o'z jufti bilan siljishi



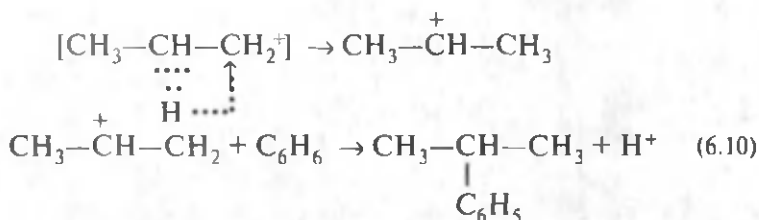
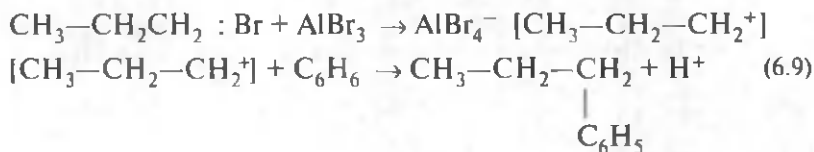
Bunday siljish natijasida avvalgiga nisbatan barqaror ikkilamchi izopropil kation (6.8) yuzaga keladi. Siljish tufayli kation zaryadi butunlay yo'qolmasa ham, sezilarli darajada kamayadi. Chunki ikkilamchi karbokationdagi musbat zaryad alkil guruhlarining +J tufayli ko'proq kamaygan. (6.8) kation nukleofil (OH^-) bilan birikadi va zaryadini butunlay yo'qotib, izopropil spirtga aylanadi:



Izopropil spirt unumining yuqoriligi, bu yo'nalishning boshqalaridan ustunligini ko'rsatadi. Vodorod atomining elektron jufti bilan siljishini gidrid siljish deyiladi. Ikkita elektronli H: yoki H^- ni

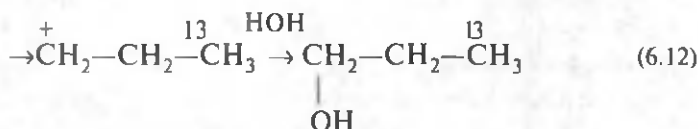
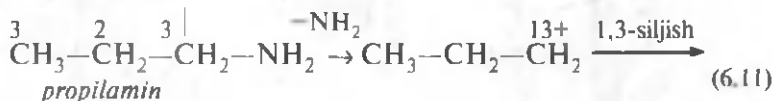
gidrid ion deyilishi ma'lum. Siljish nomi ham shundan olingan. Gidrid siljishda vodorod anioni musbat zaryad joylashgan uglerod atomiga nisbatan a-holatdan ajraladi. Buni 1,2 – gidrid siljish deb nomlanadi.

Benzol alyuminiy bromid ishtirokida Fridel–Krafts bo'yicha propil bromid bilan alkillaganda ham 1,2-gidrid siljish kuzatiladi. Bunda kutilgan n-propil benzol (6.9) dan tashqari, anomal mahsulot – izopropil benzol (6.10) ham hosil bo'ladi:

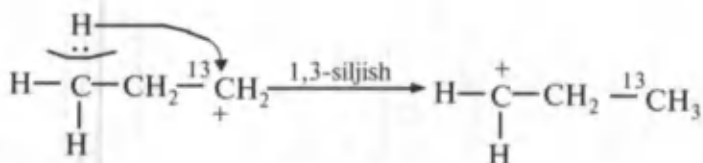


Har ikkala holda ham $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2^+$, $\text{CH}_3\text{—CH—CH}_3$ kationlar benzolning hajmdor va harakatchan manfiy elektr bulutiga hujum qiladi. Reaksiyada alyuminiy galogenidga o'xshagan Lyuis kislotalari bor fluorid ishlatish ham yaxshi natijalar beradi.

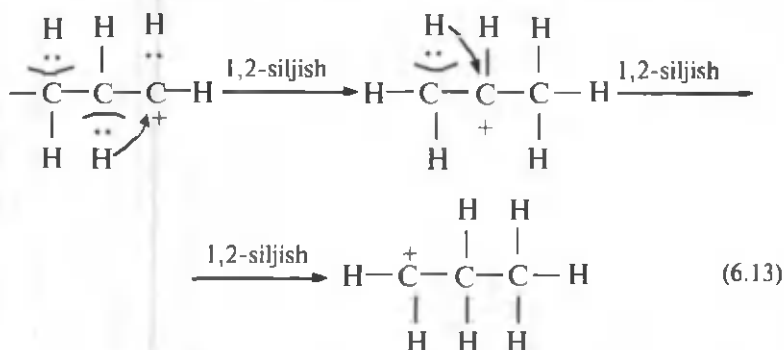
1,2-siljishdan tashqari, 1,3-gidrid siljish ham mavjud. Yuqorida keltirilgan n-propilaminga nitrit kislotalaning birikish reaksiyasi, aminoguruh tutgan uglerod atomini ^{13}C izotopiga almashtirib o'tkazilgan (Reutov O.A., Shatkina T.N.):



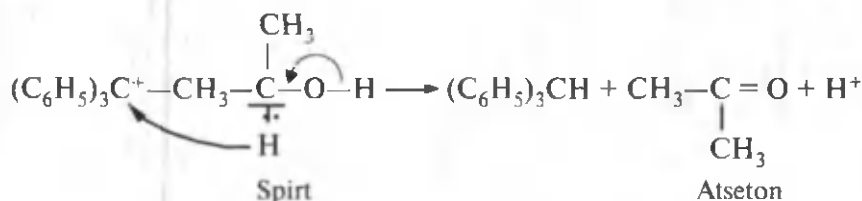
Reaksiya mahsulotlarini o'rganish natijasida ikki xil (6.12) va $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—}\overset{13}{\text{CH}_2}\text{—OH}$ tuzilishli birlamchi spirt hosil bo'lishi aniqlandi. H — propil spirt (6.12) 1,3-siljish tufayli, $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—}\overset{13}{\text{CH}_2}\text{—OH}$ esa kation (6.11) ga OH^- ning birikishidan yuzaga keladi:



1,3-siljish ikkita 1,2-siljishdan iborat deb qaraladi:

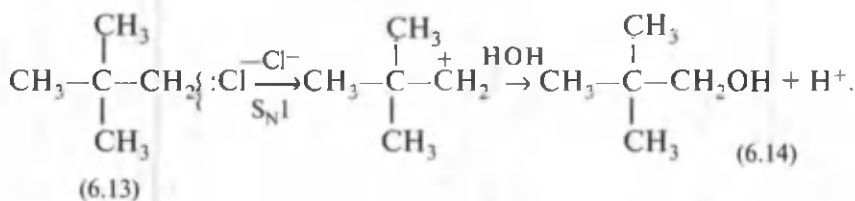


Ushbu reaksiyalarida musbat zaryadlangan uglerod atomi tomon siljuvchi gidrid ionni shu karbokation molekulasining o'zi (1,2-siljish) yoki boshqa molekular berishi mumkin. Keltirilgan reaksiyalar molekula ichidagi gidrid siljish hisoblanadi. Molekulararo gidrid siljish ham mavjud:

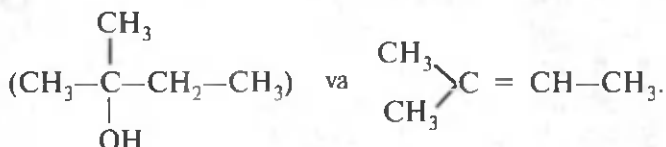


Oddiy efirlar va uchlamchi aminlar ham gidrid ionini berishi mumkin.

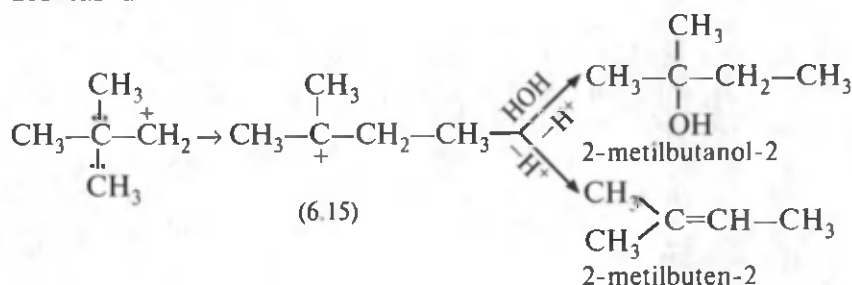
Metil guruhining siljishi. Bunday siljish natijasida vujudga keladigan karbokationning barqarorligi juda yuqori:



Reaksiyada neopentil spirt – 2,2-dimetil-propanol-1 (6.14) ning umuman hosil bo'lmisligi kuzatilgan va aralashmadan 2-metil butanol-2 ajratib olingan:

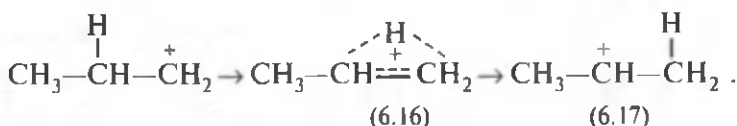


Birlamchi karbokationdan uchlamchi spirt va yuqoridagicha tuzilgan alkenning hosil bo'lishini metil guruhining siljishi tufayli birlamchi karbokation nisbatan barqaror uchlamchiga aylanadi, deb tushuntirildi:

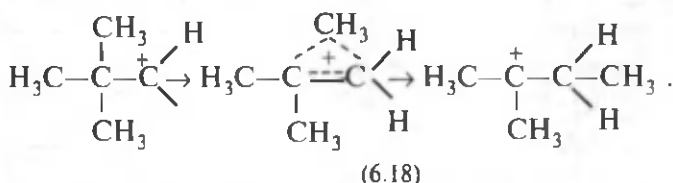


Uchlamchi karbokation (6.15) proton ajratib, alkenga aylanadi.

Siljish mexanizmi. 1,2-siljishda uch halqali o'tuvchan holat 6.16 yuzaga keladi:



O'tuvchan holat (6.16) da C—H bog'ni hosil qilib turgan elektron juft uchta atom o'rtasida delokallangan

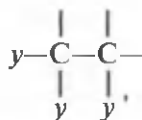


Metil guruhining siljishi ham (6.18) kabi o'tuvchan holat hosil bo'lishi bilan sodir bo'ladi.

Gidrid va metil guruhi siljishlarini spektroskopik usullar yordamida bilib olish mumkin. Eng qimmatli natijalar YAMR-spektroskopiya yordamida olinadi. Metil guruhning siljish tufayli o'zni o'zgarganidan spektrdagi shu guruh protonlari signallari ham avvalgi holatdagidan o'zgaradi. Kation spektrini dastlabki molekulani 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 karbokation barqarorroq boshqasiga aylanadi. Karbokation barqarorligining bu usulda ortishini qayta guruhlanish, bunday jarayonlarni esa qayta guruhlanish reaksiyalari deyiladi.

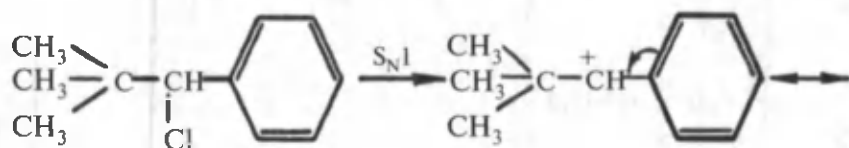
Qayta guruhlanish reaksiyalari boshqa tip reaksiyalardan farq qiladi. Ko'p reaksiyalar — o'rin olish, qo'shbog'ga birikish, zanjir uzilmay oksidlanish va boshqalarda o'zgarish molekulaning funksional guruhida sodir bo'ladi. Masalan, alkil galogenidlardagi o'rin olish reaksiyalarida galogen qaysi uglerod atomidan ajralsa, nukleofil reagent (aytaylik OH^-) o'sha uglerod atomiga birikadi-tuzilishda minimal o'zgarish sodir bo'lish hodisasi kuzatiladi.

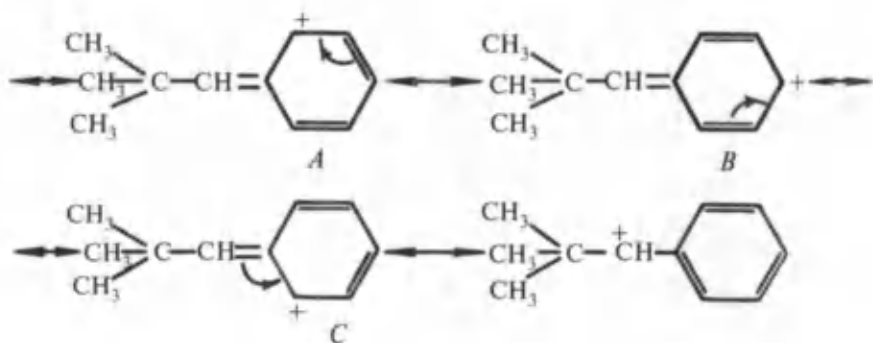
Ko'rib chiqilgan qayta guruhlanishlarining gidrid ionning siljishi bilan boradiganlarida, $\text{C}-\text{C}$ bog'lar o'zgarishsiz qoladi, $\text{C}-\text{H}$ bog'lar uziladi va yangidan hosil bo'ladi. Metil guruhining siljishi esa $\text{C}-\text{C}$ bog'larning uzilishi va uglerod skeletining o'zgarishi bilan boradi. Ushbu jarayonlarni umumiy nom bilan Vagner—Meerveyn qayta guruhlanishi deyiladi. Pinakolin va retropinakolin qayta guruhlanishlar ham shu tipga kiradi. Pinakolin qayta guruhlanish ko'p uchraydi. Chunki u



kabi tuzilishli barcha birikmalarda amalga oshishi mumkin. Bunda y va $y' = \text{OH}$, OR , OCOCH_3 , OTs , X , NH_2 va boshqa guruhlardir.

Reaksiya karbokation hosil bo'lmagan $\text{S}_{\text{N}}2$ mexanizmda borganda va dastlab hosil bo'lgan kationning o'zi biror-bir sababga ko'ra, masalan, delokallanish tufayli ko'ra barqaror bo'lgan hollarda Vagner—Meerveyn qayta guruhlanishi sodir bo'lmaydi:





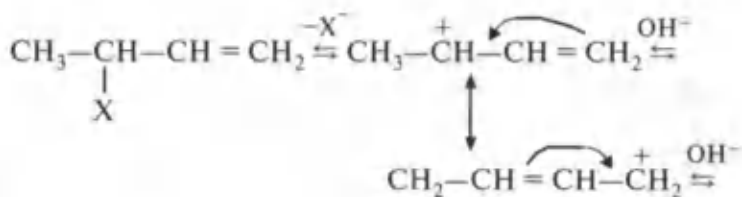
Reaksiyada hosil bo'ladigan karbokation yana uchta — A, B, C rezonans tuzilishga ega bo'lgani uchun barqaror. Shunga ko'ra bu ikkilamchi kation metil guruhini siljitib, uchlamchi karbokationga aylanmaydi. C—C bog' uzilib qayta guruhlanish ikki omil — siljuvchi guruhning tabiati va ushbu guruh yonida qo'shbog', aromatik halqa yoki o'zida umumlashmagan elektron juft tutuvchi atomning mavjudligiga bog'liq.

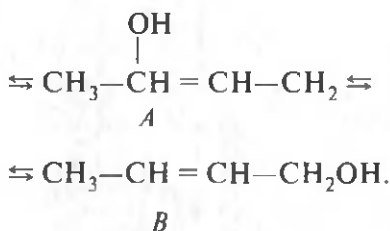
O'tuvchan holat (6.16) va (6.18) da musbat zaryadning delokallashtirishini kuchaytiruvchi tuzilishlar siljishni osonlashtiradi. Darhaqiqat, fenil guruh ayniqsa, u o'zida +J va +M beruvchi o'rinbosar tutganda alkil guruhga nisbatan oson siljiydi. Ikkinchi omilning mohiyati qo'shbog' yoki umumlashmagan juft elektronlarining musbat zaryad tomon oson berilishidan iborat. Bunda allil tipidagi kation hosil bo'ladi va u juda barqaror. Qo'shbog', fenil yoki umumlashmagan juftning karbokation hosil bo'lishini tezlashtirishini «anximer» (S. Uinsteyn) yoki «sinartetik» (K. Ingold) ta'sir deyiladi.

Fenoniy-kationda kuzatiladigan anximer ta'siri musbat zaryad yonida aromatik halqaning mavjudligi tufaylidir.

Allil tipidagi va alkenlardagi qayta guruhlanishlar

Uglerod skeleti o'zgarmasdan — C—C bog' uzilmasdan amalga oshadigan reaksiyalarni allil tipidagi qayta guruhlanishlar deb ataladi.

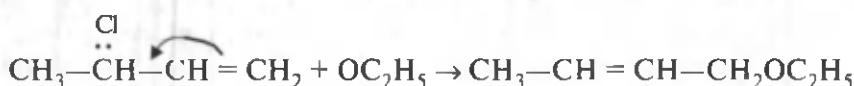




Reaksiya S_N1 mexanizmda ikki xil — *A* va *B* mahsulot hosil bo'lishi bilan kechadi. Lekin kuchli nukleofil reagent sanaluvchi $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ — etilat ion ishtirokida uni S_N2 mexanizmda ham olib borishga muvaffaq bo'lingan va $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2$ tuzilishli

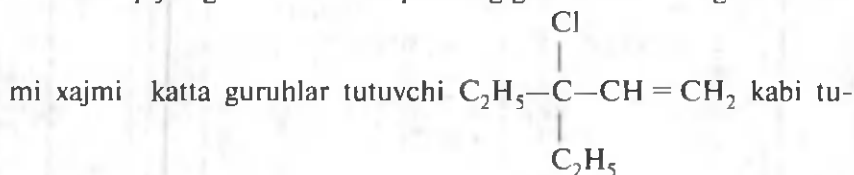


birikma ajratib olingan. Bunda ham allil qayta guruhlanish sodir bo'ladi. Farq shundaki, anionning ajralishi, qo'shbog'ning siljishi va nukleofil ($^-\text{OC}_2\text{H}_5$) ning hujumi bir vaqtning o'zida sodir bo'ladi:



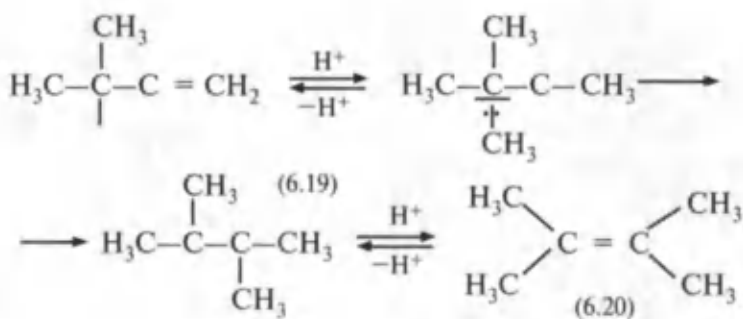
Allil tipdagi bu qayta guruhlanish reaksiyalarini S_N2 kabi belgilanadi.

Allil qayta guruhlanishlar qo'shbog'ga nisbatan α -uglerod ato-

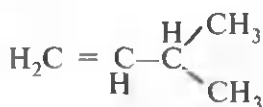


zilishli birikmalarda oson boradi. Chunki nukleofil peagentning o'sha uglerod atomiga yaqinlashishiga hajmi katta guruhlar to'sqinlik qiladi. Natijada S_N1 mexanizm qiyinlashib, reaksiyaning S_N2 mexanizmda kechishi qulaylashadi.

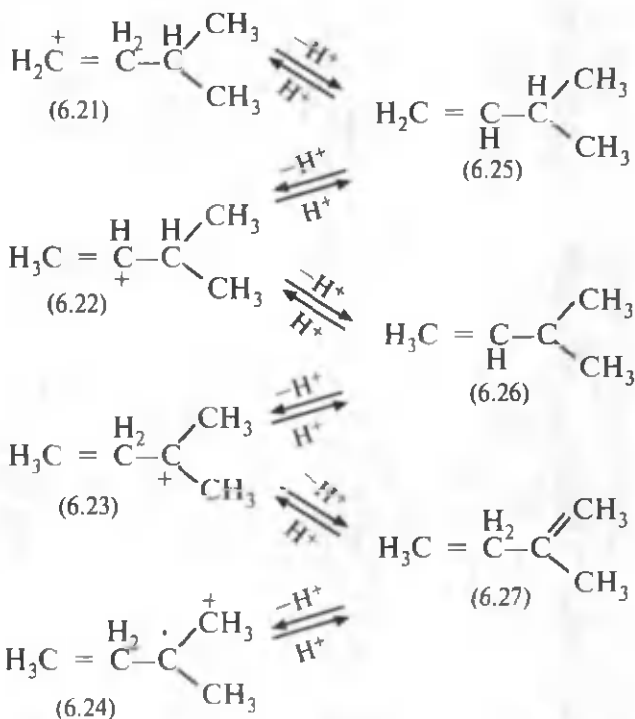
Kislotali muhitda alkenlardagi qo'shbog' proton biriktirib, karbokation hosil qilishi mumkin. U qayta guruhlanib barqarorroq karbokationga, o'z navbatida bu kation esa yana ham barqarorroq alkenga o'tadi. Boshqacha aytganda, alkenlar kislotali muhitda qayta guruhlanib, boshqa tuzilishli alkenga aylanadi. Qayta guruhlanish proton biriktirish — proton ajratish tipida amalga oshadi:



Yana bir misol:

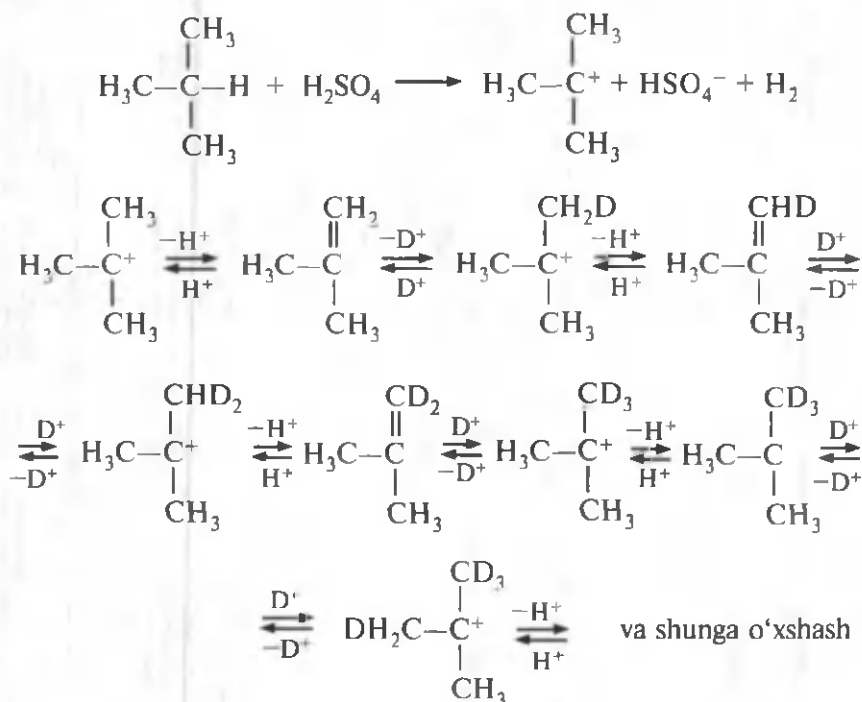


tuzilishli alken qayta guruhlanish tufayli quyidagi to'yinmagan birikmalarga o'tish mumkin:



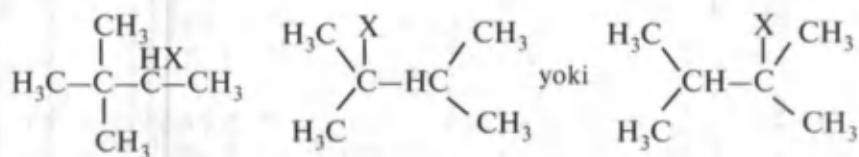
Bunday qayta guruhlanishlarda nisbatan eng barqaror karbo-kation va alken hosil bo'ladigan yo'nalish ustunlik qiladi. Masalan,

(6.21) — (6.24) kationlar ichida eng barqarori (6.23), (6.25) — (6.27) alkenlarning nisbatan eng barqarori esa (6.26) dir. Ularning aralashmada miqdorlari ham katta. Muhitga deyteriy kiritilsa, alken yoki karbokationning vodorodlarini unga almashtirish mumkin. Bu reaksiyalar ham protonning ajralishi — deyteriyning birikishi kabi sodir bo'ladir:



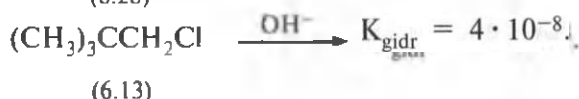
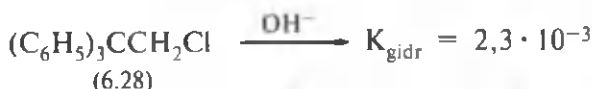
Qayta guruhlanish paytida vodorodlarini deyteriy — D_2O , D_2SO_4 ga almashtirish karbokationlar uchun xos bo'lib, karbanionlar va radikallarda bu hodisa kuzatilmaydi.

Alkenlardagi qayta guruhlanish reaksiyalari shuni ko'rsatadiki, ularga vodorod galogenid birikkanda hosil bo'ladigan mahsulotning tuzilishini aniqlash qiyin. Darhaqiqat, (6.19) tuzilishli alken hosil bo'lishi bilan 6.20 ga o'tgani uchun, vodorod galogenid bu alkenlarning qaysi biriga birikishiga qarab:

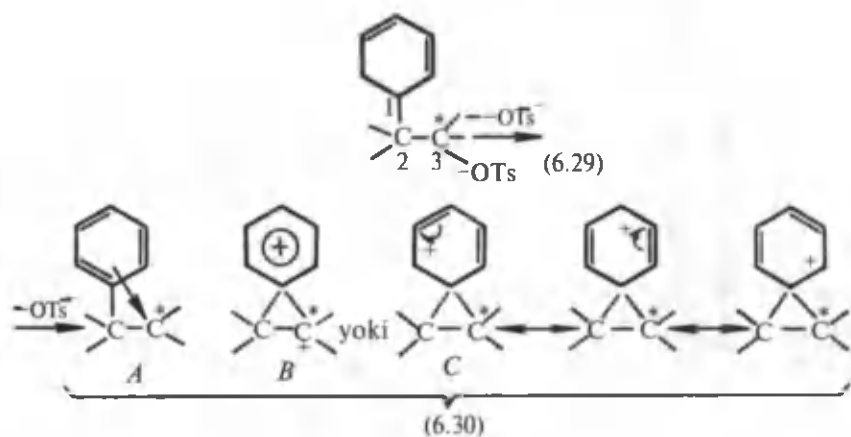


kabi uchta izomer hosil bo'ladi. Bu alkenlarga vodorod galogenidning birikish reaksiyalarini muayyan sharoitlarda o'tkazilmasa, ular organik sintez uchun ahamiyatini yo'qotishini ko'rsatadi.

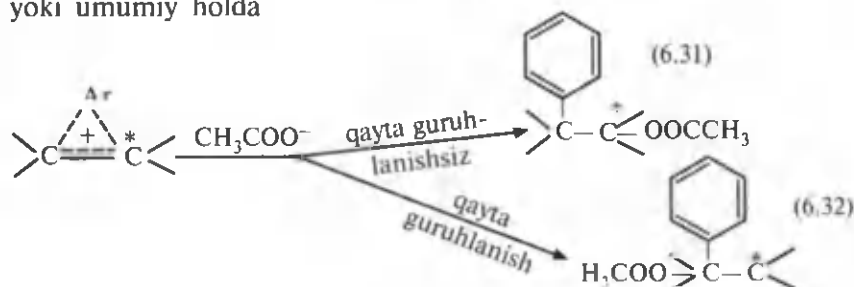
Fenoniy kation. Takidlanganidek, ajraladigan ion yonida aromatik benzol halqaning bo'lishi anionning ajralishi – karbokation hosil bo'lishini tezlashtiradi. Masalan, reaksiya chumoli kislotada, 95°S da olib borilganda trifeniletill-xlorid (6.28) neopentilxlorid (6.13) ga nisbatan 60000 marta tez gidrolizlanishi aniqlangan:



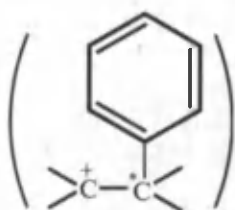
Shunga o'xshash, 3-fenil-butanol-2, ya'ni para-toluol sulfonat yoki n-tozilat (6.29) ning solvolizi sirka kislotada juda tez boradi anximer yoki sinartetik ta'sir. Bu oraliq bosqichda halqasimon tuzilishli noan'anaviy fenoniy kation (6.30) ning hosil bo'lishi bilan tushuntirildi (S. Uinsteyn, D. Kram, K. Ingold, J. Roberts):



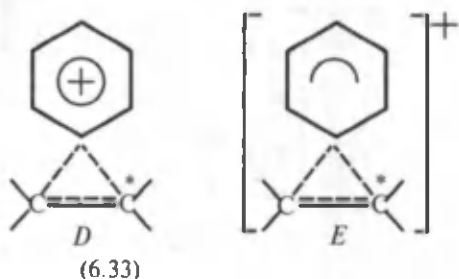
yoki umumiy holda



(6.31) mahsulot, A kationga kislota qoldig'ining birikishidan, (6.32) modda esa fenil radikalining asimmetrik uglerod atomiga siljishi tufayli vujudga keladigan

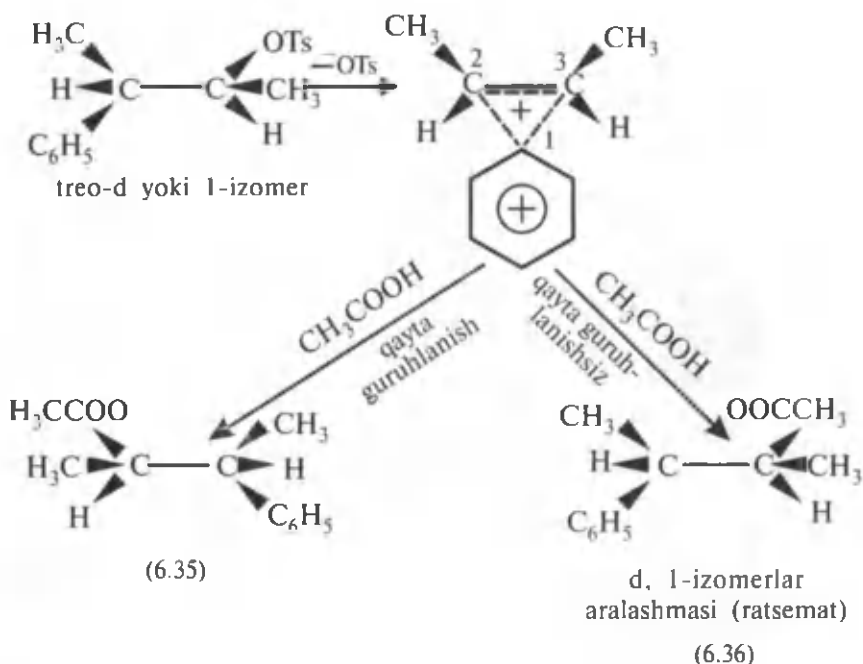


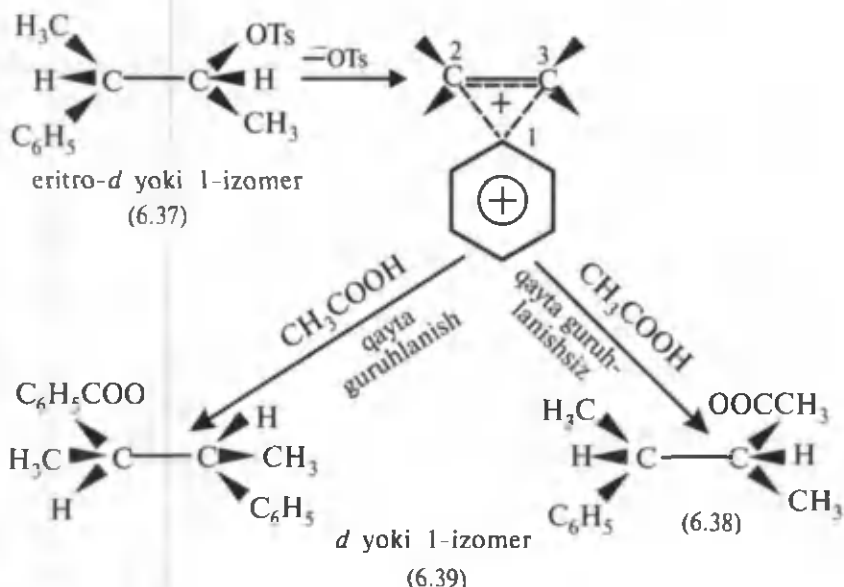
kationning kislota qoldig'i — CH_3COO^- bilan ta'sirlashishidan hosil bo'ladi. Fenoniy tipdagi kionda musbat zaryad ikkita uglerod atomida va benzol halqasida delokallangani uchun, u oson hosil bo'ladi va reaksiya tezlashadi. Halqadagi delokallanishni *B* va *C* tuzilishlardan har ikkala uglerod atomi — benzol halqasi bo'yicha delokallanishni esa yaqqol ko'rinib turibdi. Ko'pincha (6.30) *B* va *C* tuzilishlar (6.33) *D* yoki *E* kabi ifodalanadi:



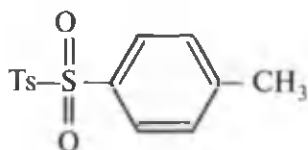
(6.30), *A* va *B* ifodalashda qo'shbo'g'ning elektron jufti musbat zaryad tutuvchi asimmetrik uglerod atomiga beriladi (*A*). Natijada benzol halqadagi S_1 uglerod atomida musbat zaryad hosil bo'ladi. Uning benzol va uch a'zoli halqalarga tarqalishidan *B* va *C* tuzilishlar yuzaga keladi. *B* va *C* tuzilishlardagi uch a'zoli halqaning barcha uglerod atomlari bir-biri bilan normal oddiy bog'lar orqali birikkan. Benzol va uch a'zoli halqalarni bir-biriga bog'lab turgan C_1 uglerod atomi sp^3 -gibridlanish holatida. Siklopropan va benzol halqalari tekisligi bir-biriga perpendikulyar joylashgan. Tuzilishlar bunday ifodalanganda musbat zaryadning faqat benzol halqasida tarqalishi ko'zga yaqqol tashlanadi, uchlik halqadagi uglerod atomlari normal bog'lar hosil qilganligidan zaryadning bu halqada ham tarqalishini ko'rsatish qiyin. Ikkinchi xil ifodalashda kation (6.30), *A* zaryadi uch a'zoli halqadagi uchta uglerod atomi va benzol halqalarida delokallangan. Bu delokallanish fenil guruh

qo'shbog'laridan birining jufti uchta uglerod atomi o'rtasida bir tekis takrorlanishidan vujudga keladi. Natijada guyo har uchala uglerod atomi ham o'zida ma'lum miqdorda ortiqcha musbat zaryad tutadi. Bu zaryadlar benzol halqasiga ham tarqaladi (6.33), *D* yoki *E*. Boshqacha aytganda, uch a'zoli halqadagi uglerod atomlari bir-biri bilan «kasr» bog'lar orqali (III bob) bog'langan. Fenoniykationdagi zaryadning hap ikkala halqada delokallanishini ifodalashda (6.33), *D* va *E* tuzilishlar ko'rgazmalibroq. Fenoniykationdagi S_2 va S_3 uglerod atomlari aynan bir xil. Fenoniykationning haqiqatdan ham mavjudligini quyidagi dalillar tasdiqlaydi: Birinchidan, 3-fenil butanol-2 ning para-toluol sulfonati (tozilati) sirka kislotada gidrolizlanganda hosil bo'lgan mahsulotlar ikkita asimmetrik uglerod atomi tutishi aniqlangan (D. Kram, 1949 y). Uning treo-izomeri (6.33) sirka kislotada gidrolizlanganda rasemat (6.35) va (6.36), eritro-izomer (6.37) olinganda esa bitta modda (6.39), *A* va *B* hosil bo'ladi. Demak, treoizomer gidrolizlanganda konfiguratsiya teskarisiga almashinadi, *d* yoki *l* treo-izomer olinishidan qat'iy nazar, reaksiyada har ikkala izomerdan baravar miqdorda — rasemat hosil bo'ladi. Eritro-izomerda esa konfiguratsiya o'zgarishsiz qoladi: eritro *d* yoki *l* olingan bo'lsa, reaksiya natijasida ham o'sha izomer hosil bo'ladi:

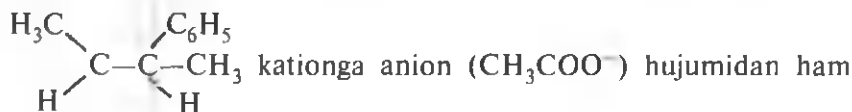




Eslatma: Bu yerda va bundan keyin

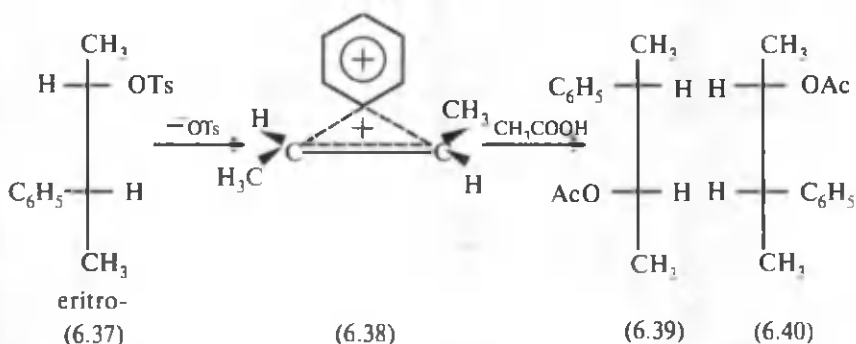
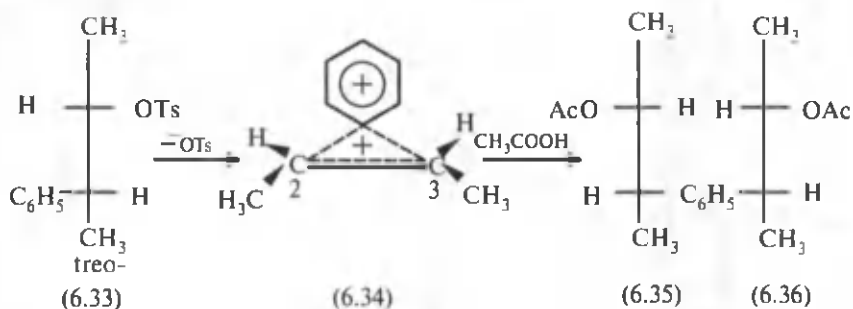


Fenoniy-kation (6.34) dagi ikkala uglerod atomlarni C_2 , C_3 bir xil va kislota qoldig'ining har ikkalasiga hujum qilish ehtimolligi baravar, C_1-C_2 , C_1-C_3 bog'larning uzilish ehtimolligi bir xil bo'lgani uchun ikki xil mahsulot, C_3 ga hujum qilinganda bitta (6.36), C_2 bilan ta'sirlashishda esa (6.35) modda hosil bo'ladi. C_2 va C_3 atomlar bir xil bo'lmasa, tozilat-anion ajralgandan keyin yuzaga keladigan karbokationga kislota qoldig'ining ta'siridan (6.36) rasemat emas, optik faol modda yuzaga kelardi. Karbokation uglerodiga fenil guruhi siljigandan keyin hosil bo'ladigan



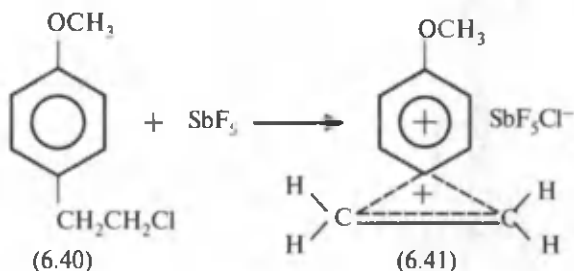
optik faol modda (6.35) olinadi. Har ikkala jarayon bir vaqtda boradi deb qaralsa ham, karbokationlarning barqarorligi va jarayonlarning kechish tezligi turlicha bo'lgani uchun (6.35) va (6.36) moddalar miqdorlari baravar bo'lmasligi, ya'ni rasemat olinmasligi kerak edi.

Reaksiya eritro-izomer bilan olib borilganda anionning fenoniy-kation (6.38) dagi qaysi uglerod atomiga hujum qilishidan qat'iy nazar, bir xil mahsulot (6.39) yuzaga keladi. (6.39) *A* va *B* tuzilishlar bir xil. Ko'rib o'tilgan birikmalarni Fisher usuli bo'yicha proyeksion formulalarda ifodalab, bunga ishonch hosil qilish mumkin:

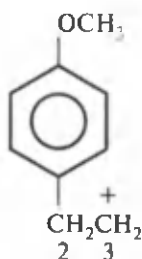


(6.39) (B) formula soat strelkasi bo'ylab yoki teskari yo'nalishda 180° ga burilsa — yuqori qismi pastga tushirilsa, *A* tuzilish hosil bo'ladi. Demak, ular bitta modda. (6.37) va (6.39) lar o'zaro taqqoslansa, ularning konfiguratsiyasi bir xilligi ko'rinadi. Bu reaksiyalar noan'anaviy fenoniy-kation mavjudligini tasdiqlaydi.

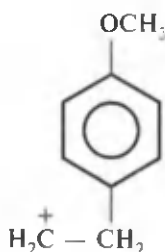
Yana bir misol ko'ramiz. G.Olax 1967- yili mo'l miqdordagi SbP_5 da eritilgan para-(β -xlor etil)-anizol (6.40) ning spektrini o'r-gandi (-80°C):



Spektrda metilen guruh protonlari rezonansga uchraydigan kuchli maydonda singlet kuzatiladi. (6.41) kationdagi metilen guruhlari ekvivalent bo'lmagan, (6.40) birikmadan

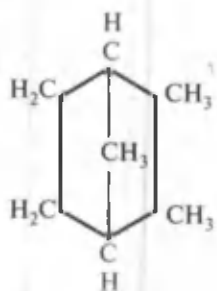


kabi kation hosil bo'lganda yoki u qayta guruhlanib

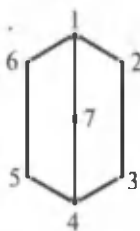


tuzilishga o'tganda, YaMR-spektrda ikkita triplet kuzatilishi kerak edi. Birinchisi metilen guruhiniki kabi kuchli, zaryadsiz uglerod atomi bilan bog'langan protonlar signali esa kuchsiz maydonda rezonans berishi zarur.

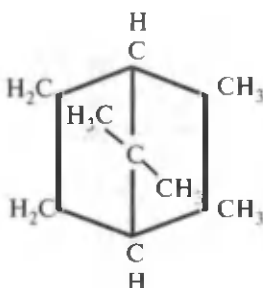
Norbornil — kation. Norbornan — bitsiklo- 2, 2, 2- geptan-ning tuzilish formulasi (6.42) yoki qisqartirilgan holda (6.43) kabi yoziladi:



(6.42) Norbornan



(6.43)



(6.44) Kamfan

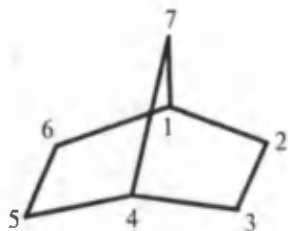


(6.45)

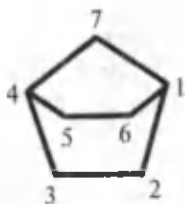
Metilen ko'prikchanning vodorodlari metil guruhiga almashtirilsa kamfan (6.44) yoki (6.45) hosil bo'ladi. Lekin bu tuzilish formulalar jarayonlarning fazoviy kechishini ifodalashda qulay emas.

Shuning uchun reaksiyalarda norbornanning fazoviy tuzilish formulasi — konformatsiyasi foydalaniladi.

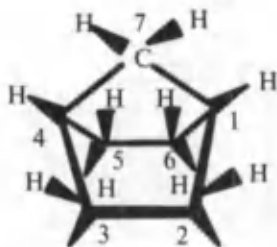
Norbornan skeleti asosida ko'prikchali metilen guruhi bilan mahkamlangan siklogeksan halqasi yotadi. Tsiklogeksan ikki xil — «kreslo» va «vanna» konformatsiyalarda bo'lishi ma'lum. U holda norbornanning konformatsiyasi (6.46) yoki (6.47) kabi ifodalanishi mumkin:



(6.47)



(6.46)



Bu konformatsiyalar bir xil. Chunki «vanna» konformasiya (6.46) yoki (6.47) kabi ifodalanadi. Norbornan (6.43) ning (6.47) kabi ifodalanishini shunday tasavvur qilish mumkin. (6.43) tuzilishdagi C_1 va C_4 uglerod atomlari bir-biri tomon yaqinlashgan va ular go'yo C_2 , C_6 va C_3 , C_5 uglerod atomlari bilan baravarlashgan. CH_2 guruh siqilish natijasida ko'priikka o'xshab bo'rtib chiqqan.

Norbornan halqasiga kiritilgan o'rinbosarning holatiga qarab endo- va ekzo- izomerlarni farq qilinadi.

O'rinbosar siklogeksan halqasi — vannaning ichiga qarab yo'nalgan bo'lsa endo (6.48), vannaning egilgan qavariq tomoniga qarab yo'налganda ekzo-izomer (6.49) hosil bo'ladi. Endo - ichkarisida, ekzo — tashqarisida degan ma'noni anglatadi:

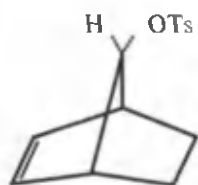


(6.48)



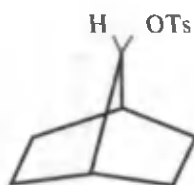
(6.49)

5,6-holatda qo'shbo'g' tutuvchi 7-norbornenil-para toluol sulfonatning (6.50) solvolizi to'yingan xuddi shunday birikma (6.51) nikiga nisbatan 10^{11} marta tez borishi aniqlangan:



Endo-norbornilxlorid

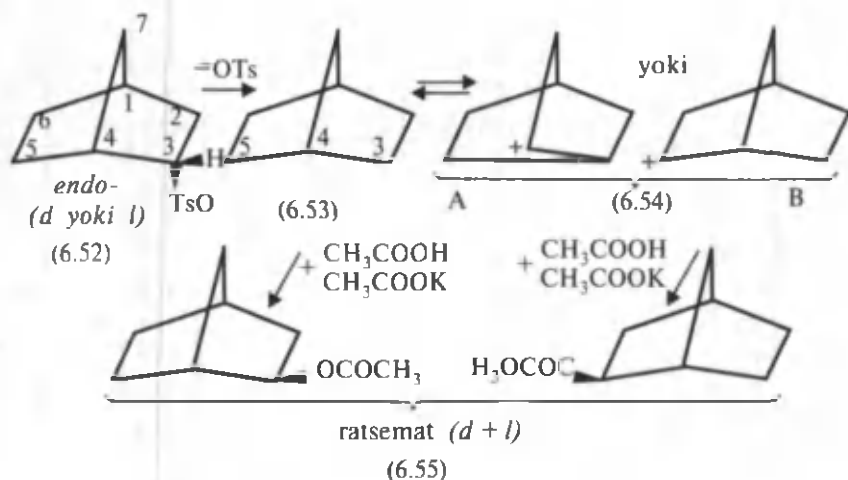
(6.50)



Ekzo-norbornilxlorid

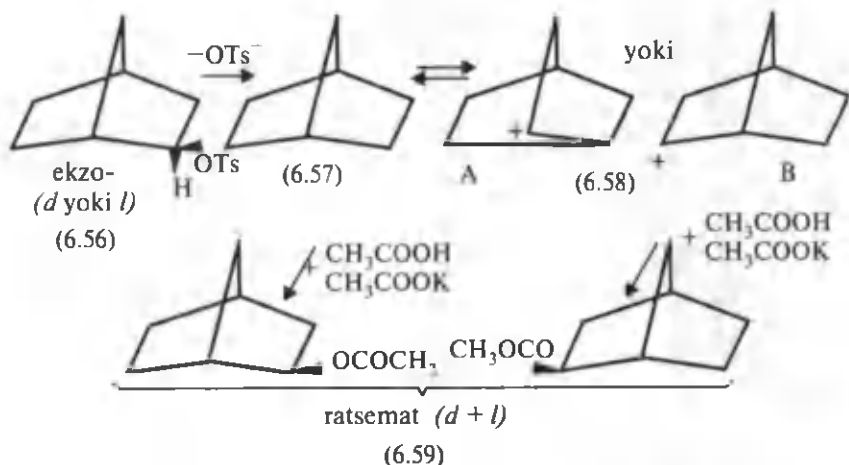
(6.51)

Shuningdek, endo-norbornil tozilatning solvolizi ekzo - norbornilnikiga nisbatan 1000 marta sekin boradi. Endo-norbornil tozilat (6.52) kaliy atsetat va sirka kislova aralashmasida solvolizlanganda ekzo-norbornil asetat (6.55) ga aylanadi. Endo-norbornil tozilatning *d* yoki *l* izomeri olinishidan qat'iy nazar, rasemat (*d* + *l*) ekzo-norbornil atsetat hosil bo'ladi:

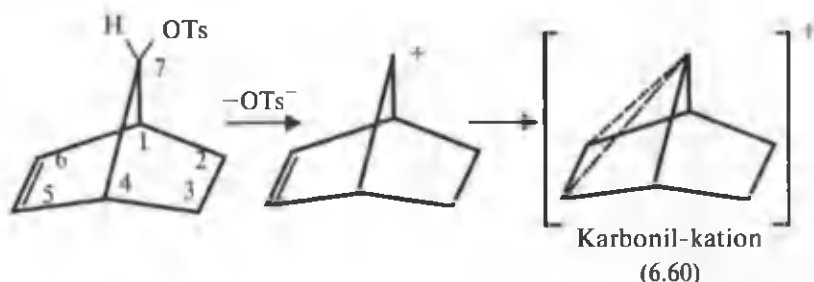


(6.52) dan tozilat anion ($-\text{OTs}$) ning ajralishidan (6.53) karbokation hosil bo'ladi. U qayta guruhlanib (6.54) ga aylanadi. Buning uchun dastlabki kation (6.53) dagi C_4-C_5 bog' uziladi va elektron juft S_6 atomda qoladi. Bu juftning C_3 ga berilishidan (6.54) A hosil bo'ladi. Manfiy zaryad ko'priqcha boshidagi uglerod atomida joylashgan bu kation yana qayta guruhlanib, barqarorroq shakl (6.54) B ga aylanadi. B kation (6.53) ning ko'zgudagi aksidir. (6.53) va (6.54) B larga CH_3COO^- ning ta'siridan rasemat (6.55) olinadi.

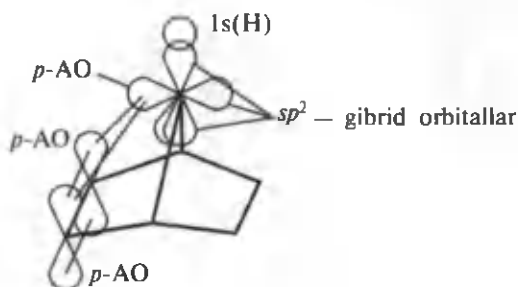
Ekzo-norbornil tozilat (6.56) solvolizlanganda ham ekzo *d*-yoki *l*- izomer olinishidan qat'iy nazar reaksiyada rasemat yuzaga keladi. Jarayonning tezligi, ta'kidlanganidek, endonorbornil-tozilatdagiga nisbatan 1000 marta ortiq.



7-norborneniltosilatning 7-norborniltosilatga, ekzo-norborniltosilatning endo-izomerga nisbatan oson solvolizlanishi oraliq bosqichda noan'anaviy halqasimon tuzilishli norbornil-kation hosil bo'lishi bilan tushuntirildi (S. Uinsteyn).

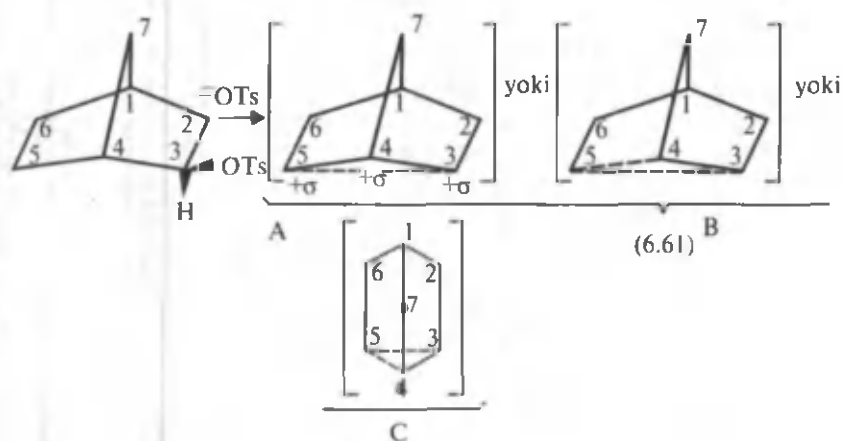


Norbornil-kationda musbat zaryad uchta — C_5 , C_6 , C_7 uglerod atomlarida delokallangani uchun u barqaror. Musbat zaryadning bunday delokallanishini yanada ko'rgazmali ifodalash ham mumkin. Buning uchun musbat zaryad tutuvchi uglerod atomi (C_7) ni sp^2 - gibridlanish holatida deb qaraladi:

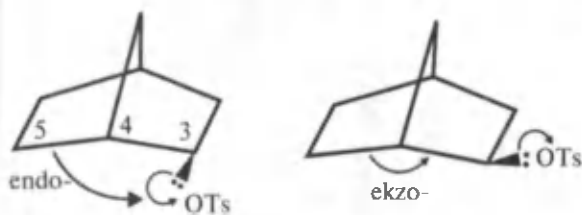


U holda o'sha uglerod atomidagi sof p -orbital qo'shbog'ning p -orbitalari bilan qoplanadi. Rasmda bu qoplanish tutash chiziqlar bilan ko'rsatilgan. Natijada qo'shbog'ning ikkita elektroni ana shu uchta p -orbitalda harakatlanadi. Qo'shbog'ning hosil bo'ladigan karbokationning barqarorligini oshirishi sinartetik yoki anximer ta'sir fenoniy-kation ko'rib chiqilganda aytib o'tilgan edi. To'yingan birikma (6.51) qo'shbog' tutmagani uchun, u (6.60) tuzilishli kation hosil qila olmaydi va reaksiya zaryad bitta uglerod atomida lokallangan an'anaviy karbokation hosil bo'lishi bilan kechganidan jarayon sekin boradi.

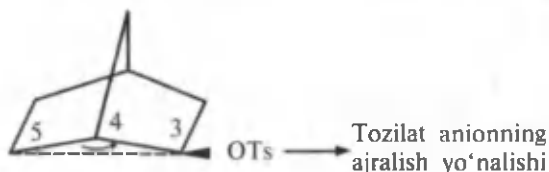
Ekzo-norborniltozilat solvolizida ham oraliq bosqichda (6.57) va (6.58) kabi an'anaviy kationlar emas, noan'anaviy halqali norbornil kation (6.61) hosil bo'ladi:



Atsetat – anionning C_3 , C_4 va C_5 uglerod atomlariga hujum qilish ehtimolligi baravar bo'lganidan d , l – izomerlar aralashmasi, ya'ni rasemat (6.59) olinadi. Anionning C_3 va C_4 atomlarga hujumidan bir xil izomer hosil bo'ladi. Shuning uchun ham, anion C_3 va C_5 uglerod atomlariga hujum qiladi, deb qaraladi. Endo-norbornil tozilat solvolizlanganda noan'anaviy kation (6.61) hosil bo'lmasligiga sabab, ^-OTs anion ajrala boshlashi bilan C_4-C_5 bog' elektronlari C_3 atom tomon siljiydi.



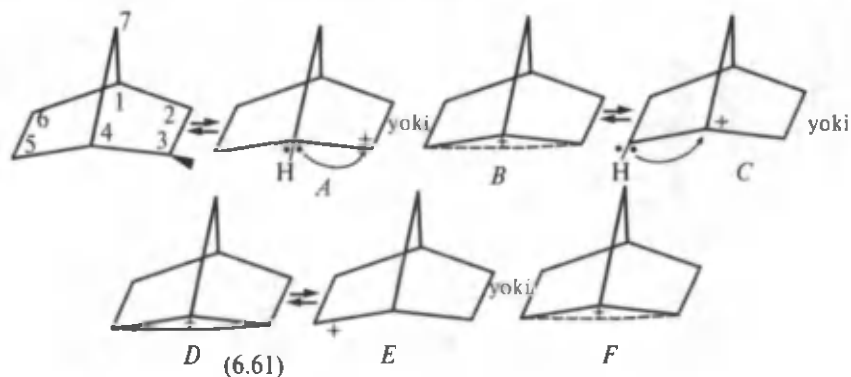
Endo-birikmada OTs guruh elektron jufti bilan chiqib ketmaguncha, C_4-C_5 bog'ning elektronlari OTs anion juftidan itarilishi tufayli, C_3 atomga siljiy olmaydi. Boshqacha aytganda, an'anaviy karbokation (6.57) hosil bo'lmasdan oldin, (6.61) kation yuzaga kelmaydi. An'anaviy kation (6.57) vujudga kelgach, noan'anaviy kation 6.61 hosil bo'lmaydi. Ekzo-birikmada elektronlarning C_3 tomon siljishi va tozilat-anionning ajralishi sinxron sodir bo'ladi. Elektronlarning siljishi — kasr bog'ning hosil bo'lish va tozilat-anionning ajralish yo'nalishi xuddi S_N2 mexanizmdagi o'tuvchi holatdagidek bir to'g'ri chiziqda yotadi:



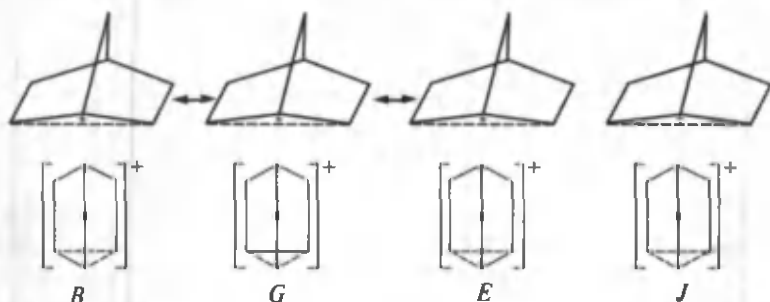
Tozilat guruh ajrala boshlashi bilan C_5 va C_3 o'rtasida kasr bog' vujudga kelib, (6.61) kation yuzaga kelaboshlaydi. Demak, endo-birikmada solvoliz S_N1 , ekzo-birikmada esa S_N2 mexanizmda kechadi.

Ta'kidlash kerakki, anion uzoqlasha boshlashi bilan C_3 atomda yuzaga kelayotgan ortiqcha musbat zaryad kamayishi uchun C_3 atom qo'shnisi C_4 ga musbat zaryadning bir qismini beradi. Zaryad yana ham kamayishi uchun C_5-C_4 bog' uziladi va bunda C_5 ega bo'lgan elektron juft C_3 va C_4 lar bilan «baham» ko'riladi. Bu ta'sirlashishlar barqaror noan'anaviy halqali ion 6.61 ni vujudga keltiradi.

Uinsteyn fikricha, noan'anaviy kation gidrid siljishlar tufayli yana ikkita tuzilishga o'tishi mumkin. Bu tuzilishlarning hosil bo'lishini va tuzilishini tasavvur qilish oson bo'lsin uchun ular yonida an'anaviy kationlarni ham keltiramiz:



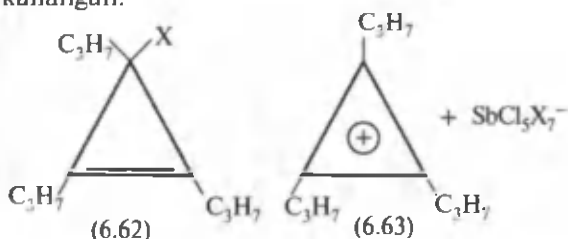
A, B, C an'anaviy, *D, E, F* lar ularga muvofiq keluvchi noan'anaviy kationlardir. An'anaviy kationlarda zaryad uglerod atomlarining birida, noan'anaviy kationlarda siklopropan halqalarida delokallanadi. *C, D, F* tuzilishlar tuzilishini tushunish uchun an'anaviy karbokationlardagi musbat zaryad har bir holda shu zaryadni tutuvchi uglerod atomining «qo'shni» larida delokallangan deyish mumkin: *A* da C_3 dagi zaryad C_4 va C_5 da, *C* da C_4 ning zaryadi C_3 va C_4 da, *E* da C_5 ning zaryadi C_3 va C_4 da tarqalgan. Uinsteyn fikricha, noan'anaviy norbornil kation gidrid siljish tufayli bir-biriga o'tib turuvchi uchta tuzilishning gibrididir:



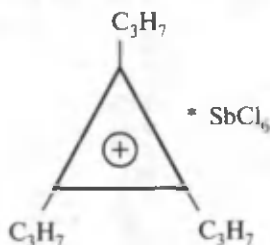
B, G va *E* lar rezonans tuzilishlar, *J* esa ularning gibrididir. Rezonans molekulanı barqaror qilgani uchun norbornil-kation barqaror va oson hosil bo'ladi.

G. Braunning fikricha, reaksiyada oraliq bosqichda noan'anaviy kation emas an'anaviy karbokationlar — *A, B, D* hosil bo'ladi. U buni tasdiqlash maqsadida OTs yonidagi C_3 uglerod atomi vodorodini elektrondonor o'rinbosarlar CH_3 , C_6H_5 , $n-CH_3OC_6H_4$ ga almashtirdi. Bu o'rinbosarlar vujudga keladigan karbokation barqarorligini oshiradi. Natijalarning ko'rsatishicha, endo- va ekzobirikmada reaksiya tezligi bir xilda ko'rsatadi.

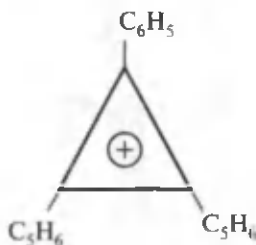
Shunday qilib, noan'anaviy kation (6.61) da musbat zaryad tsiklopropan halqasida tarqalgan. Bunday kationni tsiklopropan hosilalari ham beradi. Masalan, 1, 2, 3-tripropil-tsiklopropen (6.62) ning galogenli hosilasi $SbCl_5$ ta'sirida tripropiltsiklopropenil — kation (6.63) ga o'tadi. Kationdagi musbat zaryad tsiklopropan halqasida delokallangan:



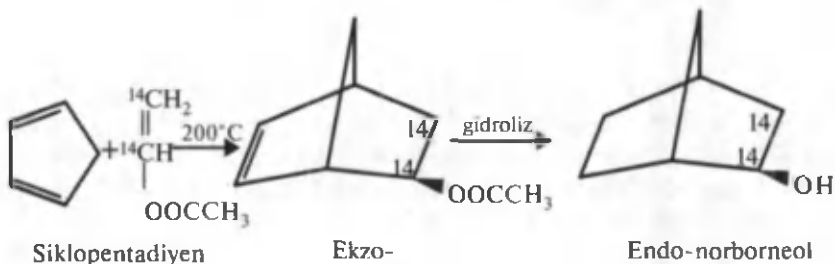
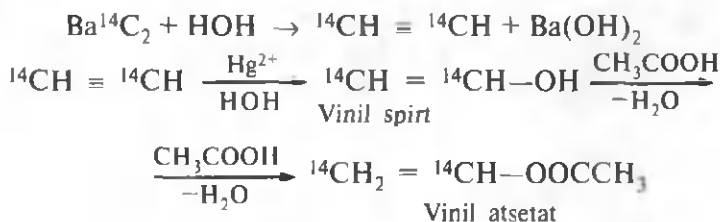
Bu kation hatto suvli eritmada ham suvning gidroksil anioni bilan birikmasdan, yarimisi erkin holatda bo'lishi avval takidlangan edi (III bob). Bundan tashqari, uning tuzi ham ajratib olingan:

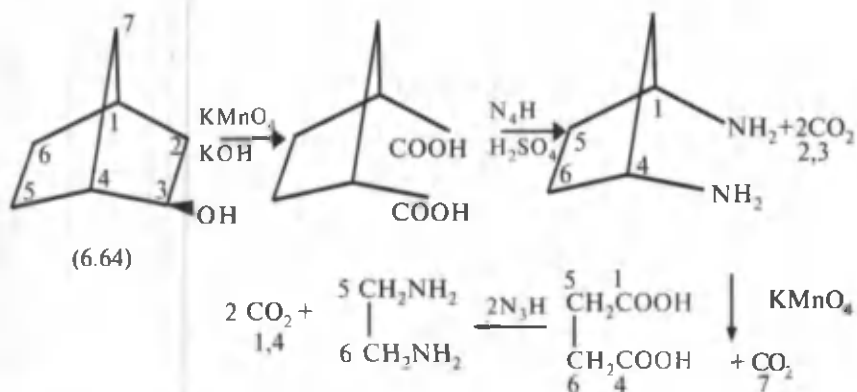


Propil guruhlar fenilga almashingan kation esa, (6.63) ga nisbatan ham barqaror:



Norbornil kationning haqiqatan ham mavjudligini isbotlash maqsadida 2- va 3-hoлатlarda ^{14}C izotopi tutuvchi ekzo-norborneol (6.64) kaliy permanganat bilan oksidlandi. Ekzo-norborneol quyidagicha sintez qilinadi (J. Roberts, S. Li, V. Sonders):





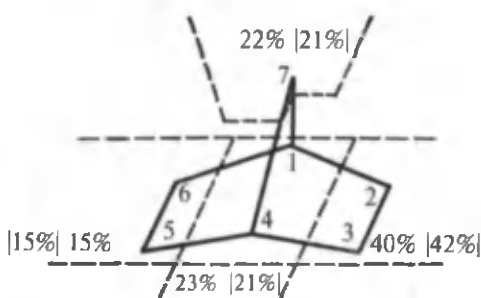
Dastlabki molekula (6.64) dagi ^{14}C izotopi reaksiya mahsulotlaridan faqat CO_2 tarkibida bo'lishi kerak edi. Chunki CO_2 $^{14}\text{C}_2$ va $^{14}\text{C}_3$ uglerod atomlaridan hosil bo'ladi. Lekin ^{14}C izotop molekuladagi C_2 , C_3 lardan tashqari, C_1 , C_4 , C_5 va C_6) dan hosil bo'lgan bo'laklarda ham topilgan. Boshqacha aytganda, radio-

faol izotop parchalanish paytida molekuladagi barcha markazlar — C_1 , C_4 , C_5 , C_6 , C_7 ga taqsimlanadi. Izotopning shu uglerod atomlaridagi foiz miqdorlari 6.3-rasmda keltirilgan.

Qavs ichidagi raqamlar nazariy hisoblab topilgan qiymatlardir. Taqqoslash qulay bo'lsin uchun, zarur ma'lumotlarni quyidagicha yozamiz:

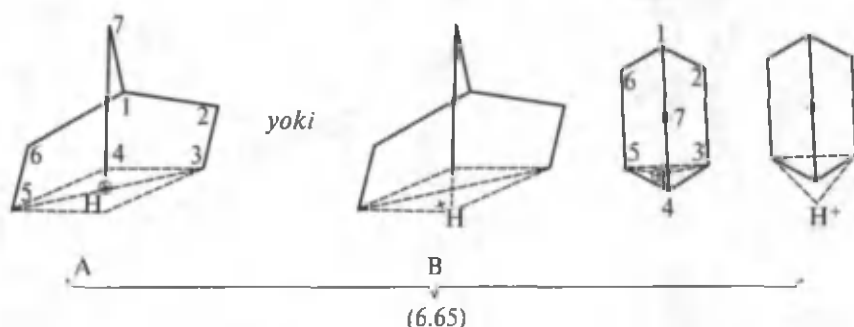
C_1 va C_4	23% (21%)
C_2 va C_3	40% (42%)
C_5 va C_6	15% (15%)
C_7	22% (21%)

Izotopning C_2 va C_3 dan boshqa C_1 va C_7 atomlarda taqsimlanishi sababini tushunish qiyin emas. U Vagner-Meerveyen qayta guruhlaniishi tufayli ana shu uglerod atomlarida tarqaladi. Norbornil-kationning tuzilishi e'tiborga olinsa ^{14}C izotop, C_2 , C_3 , C_4 , C_7 holatlarda teng tarqalishi kerak edi. Lekin bunday bo'lmaydi. Qolaversa, izotopning C_5 va C_6 atomlarga taqsimlanishini ko'rib o'tilgan

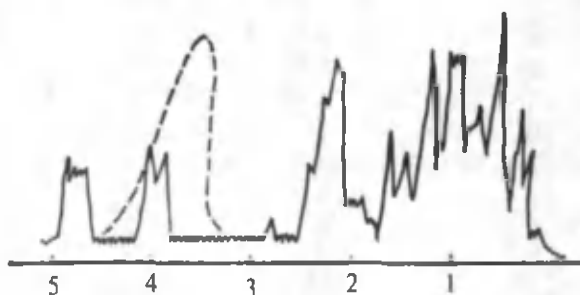


6.3-rasm. Ekzonorborneol molekulasida ^{14}C izotopning taqsimlanishi.

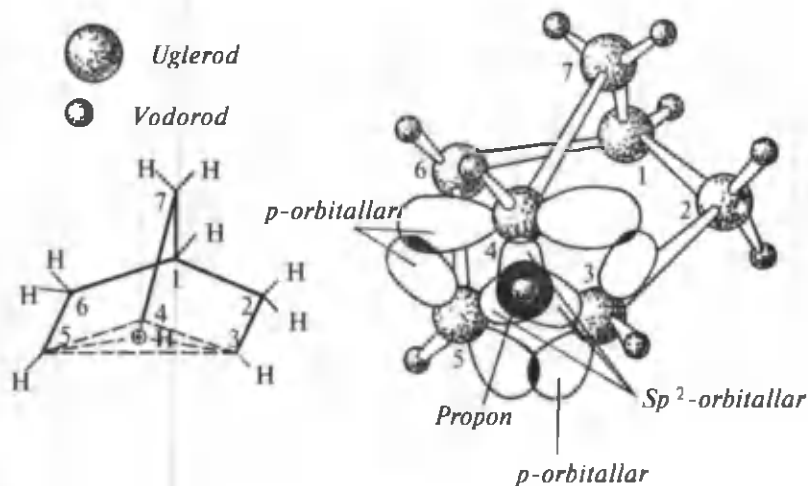
norbornil-kation tuzilishi asosida tushuntirib bo'lmaydi. Ushbu kation hosil bo'lganda izotop C_5 va C_6 holatlarda taqsimlana olmaydi. Bu muammoni tushuntirish uchun P. Bartlett va J. Roberts norbornil-kationdan boshqa yana bir noan'anaviy kation (6.65) ham hosil bo'ladi degan xulosaga kelishdi:



Bu tuzilish $^{14}C_2$ ning C_1 va C_6 yoki izotopga nisbatan α -, β -holatga tarqalishi hamda gidrid ionning siljishi tufayli hosil bo'ladi. Shu bilan birga bir vaqtning o'zida $C_6 > C_2$, ya'ni 1, 3-gidrid siljish ham sodir bo'ladi. (6.65) kation tuzilishini quyidagicha tushuntirish mumkin. Musbat zaryad bu tuzilishda avvalgi kationdagidek siklopropan halqasidagi uchta uglerod atomida emas, to'rtta atom o'rtasida delokallangan. To'rtinchi atom protondir. Kationdagi C_3 , C_4 , C_5 markazlarning nukleofil reagent asetat ion bilan ta'sirlashish ehtimolligi baravar. (6.65) hosil bo'lishi jarayonidagi gidrid siljishlar molekuladagi barcha vodorod atomlari ekvivalent bo'lib qoladi. Darhaqiqat, norbornil florid surma V-floridda eritilib, uning YaMR spektri olinsa, kuchsiz maydonda bittagina maksimum kuzatiladi. Ushbu spektr norbornil floridning CCl_4 dagi YaMR spektridan butunlay farq qiladi (6.4-rasm).



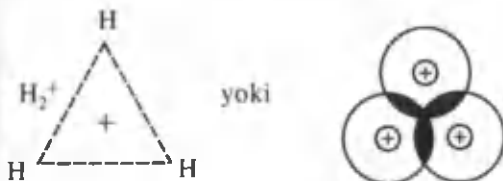
6.4-rasm. Norbornilfloridning CCl_4 (tutash chiziq) va SbF_5 (punktir chiziq) da olingan YaMR spektrlari.



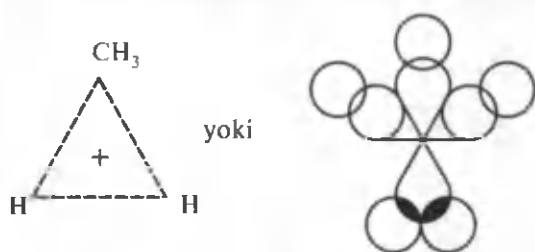
6.5-rasm. Norbornil – kationining uch halqali oniy – ion tipdagi modeli.

Spektrdagi yagona maksimum norbornil-kationdagi barcha vodorod atomlarining ekvivalentligini ko'rsatsa, signalning kuchsiz maydonda yotishi ularning musbat zaryad ta'sirida ekanligidan dalolatdir. Norbornil-kation (6.65) ning tuzilish modeli 6.5-rasmda keltirilgan.

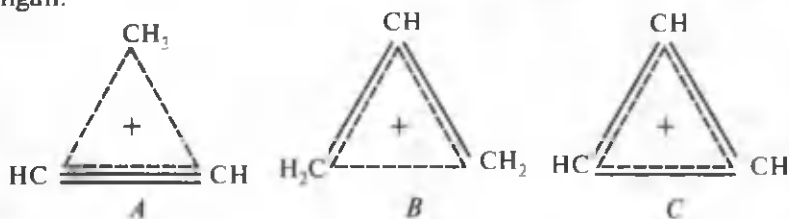
Norbornil kationdagi C_3 , C_4 , C_5 atomlar sp^2 ; C_1 , C_2 , C_6 , C_7 atomlar esa sp^3 - gibrizlanish holatida ekanligi ko'rinib turibdi. Har qaysi uglerod atomidagi bittadan, jami uchta sof p - orbitalar protonning IsAO bilan qoplangan. Bu qoplanish diboran molekulasidagi «ko'prikchali bog'» ga o'xshaydi. Farq shundaki, diboranda har qaysi vodorod atomining s - orbitali ikkita sp^3 - gibriz orbital bilan, norbornil kationda bitta s - orbital 3 ta gibriz sp^2 - orbital bilan qoplangan. Rasmdan uchta sof p - orbital ham bir-birini qoplaganligi ko'rish mumkin. (6.65) ga o'xshagan, proton siklopropan halqasi bilan bog'langan tuzilishlarni «protonlangan siklopropan halqasi» yoki «protonlangan qo'sh bog'» deyiladi. Bunday tuzilishlar ko'pchilik reaksiyalarda kuzatiladi va ularning mavjudligi kimyoviy, fizik va fizik- kimyoviy usullar bilan isbotlangan. Bunday kation mavjudligini birinchi bo'lib J.J. Tomson aniqlagan:



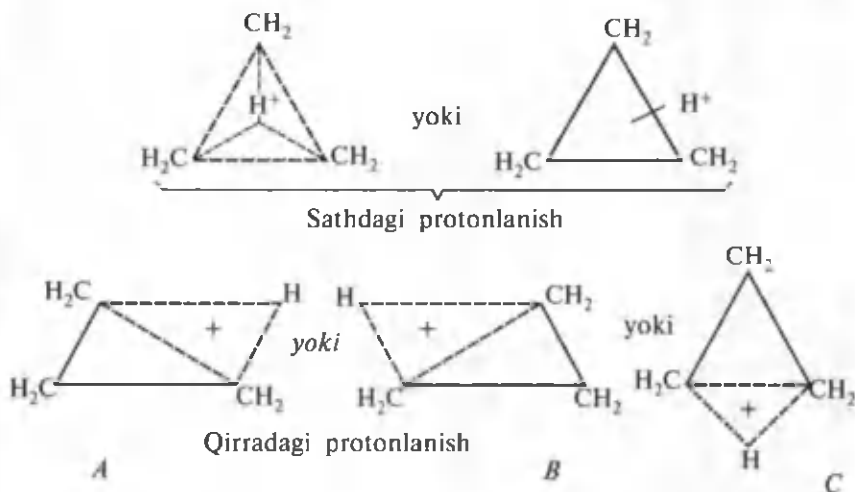
Qoplanish joyida oltita emas, ikkita elektron harakatlanadi. Uchta atom ikkita elektron orqali bog'langan. Mass-spektrometrda hosil bo'ladigan CH_5^+ tarkibli kation ham shunday tuzilishga ega:



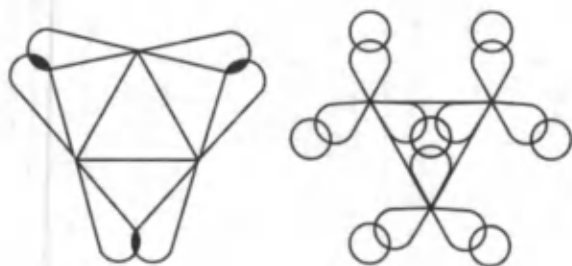
Mass-spektrometrik usulda viniliy – protonlangan uch bog' *A*, alliliy *B* va siklopropeniliy *C* kationlarning ham mavjudligi isbotlangan:



Tsiklopropan halqasi sathiga yoki halqaning qirralaridan biriga protonlanish farq qilinadi. Birinchisini sathdagi, ikkinchisini esa qirradagi protonlanish deyiladi



(6.66) kationning elektron tuzilishini quyidagicha yozish mumkin:



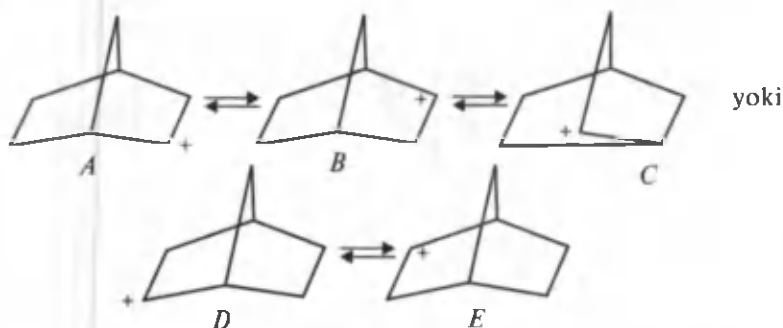
(6.68)

Soddalik uchun (6.66) *B* chizmada *p*-orbitallarning qoplanishi alohida keltirilgan. R. Xoffman, I. Petke va I. Uitten tomonidan bajarilgan kvant- kimyoviy hisoblashlar va IK-spektroskopiya yordamida (L. Iorish, P. Shleer, R. Glayger) qirradagi protonlanishning barqarorligi aniqlangan. YaMR, kombinatsiyali tarqalish va UB-spektroskopiya usullari yordamida o'tkazilgan tadqiqotlar norbornil kationda (6.65) *A* yoki *B* kabi protonlanish mavjudligini ko'rsatdi (G.Olax, 1970, 1972- y).

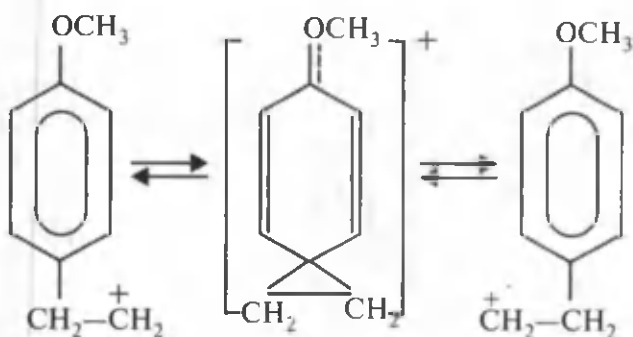
P. Bartlett σ -bog' elektronlarining delokallanishi natijasida vujudga keladigan bunday kationlarni noan'anaviy karbokationlar deb atashni taklif qildi. K.Ingold bu delokallanishni sinartetik ta'sir, kationlarni esa sinartetik ion deyilishi to'g'riroq degan fikrni bildiradi. Ilgari sinartetik yoki noan'anaviy ion deb yassi tuzilishli bo'la olmaydigan kationlarni aytilishi eslatib o'tilgan edi. Aslida bunday tushuntirish to'g'ri. Chunki kation yassi tuzilishli emas. Lekin karbokation nomini σ -elektronlarning delokallanishi bilan bog'lash, kation tuzilishini elektron nazariya asosida tushuntirishga muvofiq keladi deb hisoblaydilar.

(6.66) *B* formula va 6.5-rasmadan tsiklopropan halqalaridagi C—C bog' *p*-orbitallarning qoplanishidan yuzaga keluvchi muayyan darajada π -bog' bo'lishiga qaramasdan, uning hosil bo'lishida sp^2 -gibrid orbitallarning qoplanishidan vujudga keladigan σ -bog' asosiy rol o'ynaydi. Boshqacha aytganda, delokallanish faqat σ -bog' elektronlari hisobiga sodir bo'ladi va π -bog' elektronlarini hisobga olmaslik mumkin. *n*-propilaminning nitrit kislota ta'sirida dezaminlanishi A. Aboderin va R. Bayrd tomonidan chuqurroq tadqiq qilinganda reaksiyada propilendan tashqari 10% tsiklopropan ham hosil bo'lishi aniqlandi. Buning sababini jarayonda protonlangan siklopropan hosil bo'ladi deb tushuntirildi. Reaksiya uchun C_1 dagi vodorod atomlaridan biri tritiyga almashtirilgan N — propilamin olindi va mahsulotlarda izotopning taqsimlanishini o'rganish bu fikrni tasdiqladi:

Eritro = tozilat $\xrightarrow[\text{almashinuvi}]{\text{Valden}}$ oraliq modda $\xrightarrow[\text{almashinuvi}]{\text{Valden}}$ +
 Eritroatsetat shunga o'xshash norbornil-kation spektrida kuzatiladi-
 gan yagona maksimum kationdagi barcha vodorod atomlarining
 ekvivalentligidan kelib chiqishini 1, 2-gidrid siljish va tezlik bilan
 amalga oshuvchi retropinakolin qayta guruhlanishi tufayli an'anaviy
 kationlar (A—D) ning bir-biriga o'tib turishidan deb tushuntiriladi.
 U holda barcha vodorod atomlari ekvivalent bo'ladi:

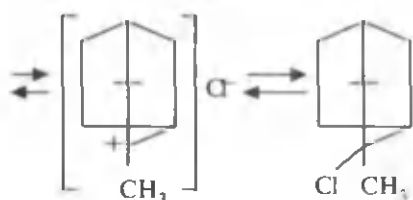
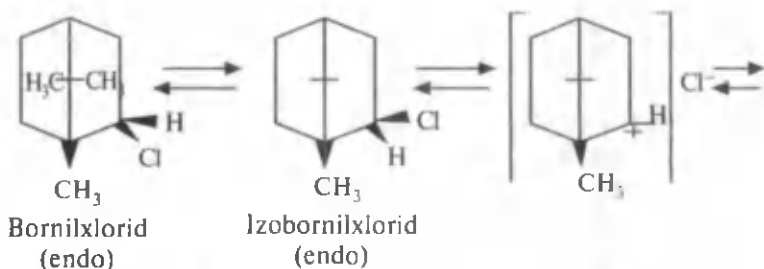


Fenoniy-kationning YAMR spektrida bitta maksimum kuzati-
 lishiga sabab ham o'tish tufayli metilen guruhlar protonlarining
 ekvivalent bo'lib qolishidan deb qaraladi. Ko'p hollarda noan'anaviy

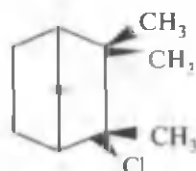


kationlarning mavjudligini tasdiqlaydigan tajriba ma'lumotlari
 olingan bo'lishiga qaramay, ularning an'anaviy yoki noan'anaviy
 tuzilishi xususidagi masalada hozircha uzil-kesil bir qarorga kelingan
 emas.

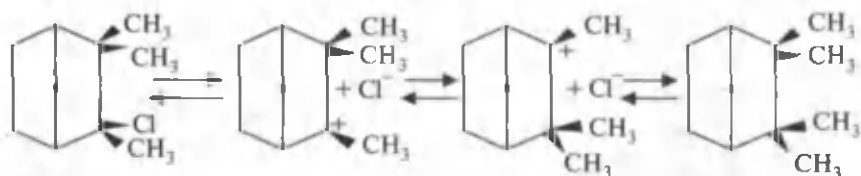
Nametkin va Demyanov qayta guruhlanishlari. Akademik S.S. Na-
 metkin ochgan retropinakolin tipidagi qayta guruhlanish ham
 bornilxloridning kamfengidroxloridga Vagner-Meerveyne bo'yicha
 qayta guruhlanishiga o'xshash.



Nametkin qayta guruhlanishi



Kamfengidroxlorid

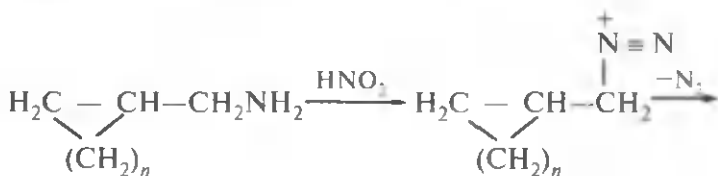


Kamfengidroxlorid

Izo-kamfengidroxlorid

Bu qayta guruhlanishda C₂ dagi uglevodorod radikali bilan C₃ dagi galogen yoki gidroksil guruhning o'rnini almashinadi, izomerlanish sodir bo'ladi. Agar C₃ dagi radikallardan birining o'rnida vodorod atomi masalan, izobornixlorid olinganda, qayta guruhlanish jarayonida rasemat — *d* va *l* aralashmasi vujudga kelgani uchun dastlabki izomerning optik faolligi yo'qoladi. Nametkin qayta guruhlanishini Vagner-Meerveyn qayta guruhlanishining xususiy holi deb qarash mumkin.

Alitsiklik aminlarga nitrit kislota ta'sir ettirilganda halqaning kengayishi yoki qisqarishi bilan boradigan qayta guruhlanishlarni birinchi bo'lib retropinakolin qayta guruhlanishi misolida N.Ya. Dem'yanov o'rgangan. Halqaning kengayishi:



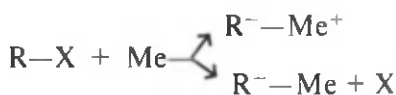
Proton ajratuvchi birikma mineral yoki karbon kislotalarga o'xshab dissotsiatsiyalanadi. Proton ajratib dissotsiatsiyalanish proton elektrmanfiyligi yuqori bo'lgan atom bilan bog'langan hollarda oson boradi. Uglerod atomining elektrmanfiyligi kichik bo'lgani sababli C—H bog'ni dissotsiatsiyalanishga uchratish, (6.67) muvozanatni o'ngga siljitish uchun proton tortib oluvchi asos *V* juda kuchli bo'lishi hamda hosil bo'ladigan karbanion *B* dastlabki modda *A* ga nisbatan barqaror bo'lishi zarur.

Karbanionning barqarorligi ushbu omillarga bog'liq:

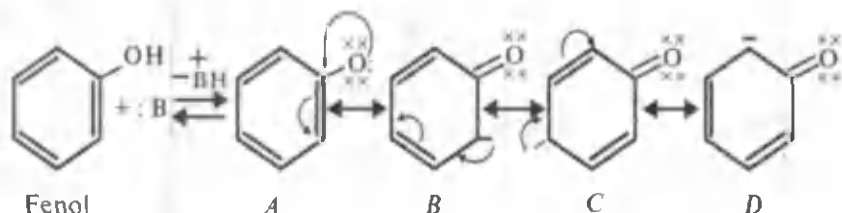
- Induktiv ta'sirlar;
- Mezomer ta'sirlar;
- Aromatiklik;
- Fazoviy omillar;
- Erituvchi ta'siri (solvatlanish).

Karbaniondagi manfiy zaryad miqdorini kamaytiradigan har qanday omil uning barqarorligini oshiradi. Bu hol radikal va karbokationlar barqarorligini ta'minlovchi omilga teskarisidir.

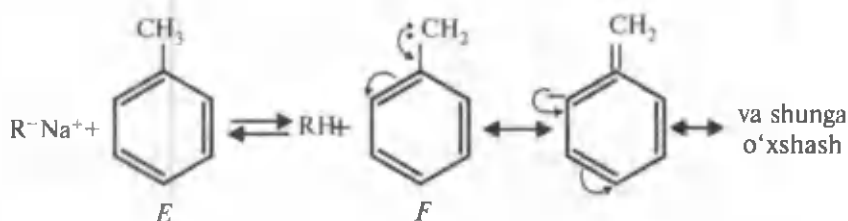
Induktiv ta'sir. Karbanionlar tarkibida elektrmanfiy atom yoki guruhlar bo'lsa, ular karbanionni barqarorlashtiradi. Masalan ftorning $-J$ tufayli $H-CF_3$ va $HC(CF_3)_3$ birikmalarning kislotaligi ortadi. pK_k muvofik ravishda 28 va 11 ga teng. Taqqoslash uchun metanning pK_k qiymati 40 ga tengligini keltiramiz. Elektronakseptor guruhlar sonining ortishi kislotalik kuchini oshiradi va karbanion hosil bo'lishi osonlashadi. Masalan, atsetonitril $CH_3-C\equiv N$ uchun $pK_k = 25$ bo'lgani holda trisianmetan $(N\equiv C)_3C-H$ ning kislotalik kuchi mineral kislotalarnikiga yaqinlashadi. Uglerod atomining elektrmanfiyligi u bilan bog'langan atomnikiga nisbatan yuqori bo'lgan $R-Me$ yoki $R-MeX$ kabi birikmalardan karbanion oson hosil bo'ladi. Metall qancha elektr musbat 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 molekulari ion jufti holda emas, balki kuchli qutblangan bo'ladi. Grinyar refoali $R-MgX$ va litiy organik birikmalar bularga misoldir. Shunga qaramay, bu moddalar ham karbanionlar manbayi 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:



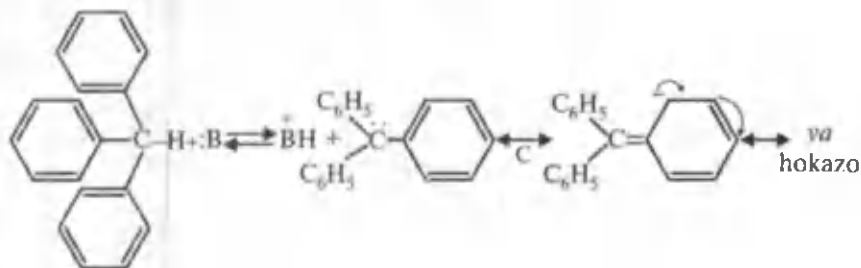
Manfiy mezomer ta'sir. Bu ta'sirning karbanion barqarorligiga ta'siri aromatik halqa bilan bog'langan uglerodda vodorod atomlari mavjud bo'lgan hollarda, hamda nitro-, karbonil va sian-guruh tutuvchi birikmalarda kuzatiladi:



A, B, C, D lar rezonans karbanionlar bo'lib, fenolyat-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 *F* ning toluol *E* ga qaraganda barqaror bo'lganligidan, alkil natriy va toluol aralashtirilganda, toluol ani-onga aylanadi:

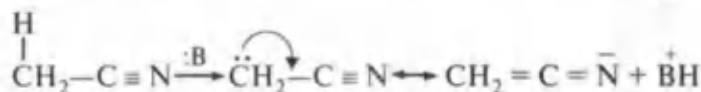


Benzol halqalari soni ikkita yoki undan ortiq bo'lsa, karbanion zaryadining delokallanishi va birikmaning kislotaliigi kuchli bo'ladi. Trifenilmetilanion *C* bunga misoldir:



Trifenilmetil-anion metanga nisbatan ancha kuchli kislota.

Endi nitro-, karbonil va sian guruh tutuvchi birikmalarni ko'rib o'tamiz:


$$\begin{array}{ccc} \text{H} & \text{O} & \text{H} & \text{O}^- \\ | & || & | & | \\ \text{CH}_2 - \text{C} - \text{OCH}_3 & \longleftrightarrow & \text{CH}_2 - \text{C} - \text{OCH}_3 \\ \alpha & & \alpha \end{array}$$

Ketonlar ($\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}$)da murakkab efirlarda ko'rilganidek siljish-

$$-\text{CO}-\text{H} < -\text{CO}-\text{R} < -\text{CO}-\overset{\times\times}{\text{OR}} < -\text{CO}-\overset{\times\times}{\text{NH}_2} < \text{CO}-\text{O}^-.$$

535

dissotsiatsiyalanish konstantalari, 6.2-jadvalda esa qator birikmalarning pK_k qiymatlari keltirilgan.

6.1-jadval

C—H bog‘larning suvda 25°C dagi dissotsiatsiyalanishi

Birikma	Ionlanish konstantasi
CH_3NO_2	$6,1 \cdot 10^{-11}$
$\text{CH}_2(\text{NO}_2)_3$	$2,7 \cdot 10^{-4}$
$\text{CH}_3(\text{CHO})_2$	$1 \cdot 10^{-5}$
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CHO}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$
$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CH}_2$	$1 \cdot 10^{-9}$
$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CHBr}$	$1 \cdot 10^{-7}$
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCF}_3$	$2 \cdot 10^{-5}$
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	$2 \cdot 10^{-11}$
$\text{CH}_3\text{COCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COOC}_2\text{H}_5$	$2 \cdot 10^{-13}$
$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{CH}_3$	10^{-23}
$(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}_2$	$1 \cdot 10^{-14}$
CH_3CN	10^{-25}
$\text{CH}_2(\text{CN})_2$	$6,5 \cdot 10^{-12}$
CH_3COCH_3	10^{-20}
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Cl}$	$3 \cdot 10^{-17}$
$\text{CH}_3\text{COCHCl}_2$	10^{-15}
CH_3COOH	10^{-24}

6.2-jadval

Ba'zi to'yingan va to'yinmagan uglevodorodlarning pK_k qiymatlari

Birikma	pK_k	Birikma	pK_k
Tsiklopentadiyen	15	Benzol	37
Inden	18,5	Triptitsen (a- holat)	38
Fenilatsetilen	18,5	Tsiklopropan	39
Flouren	22,9	Metan	40
Atsetilen	25	Etan	42
Trifenilmetan	32,5	Tsiklobutan	43
Toluol (a- holat)	35	Neopentan	44
Propen (a- holat)	35,5	Propan	44
Tsiklogeptatriyen	36	Tsiklopentan	44
Etilen	36	Tsiklogeksan	45

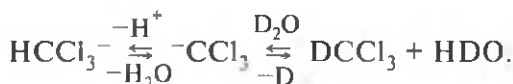
6.2- jadvalda ko'rsatilgan birikmalarning nisbatan kuchli kislota sanaluvchilarining dissotsiatsiya konstantasigina bevosita tajribada aniqlangan.

Dissotsiatsiyanish qaytar jarayon bo'lgani uchun:



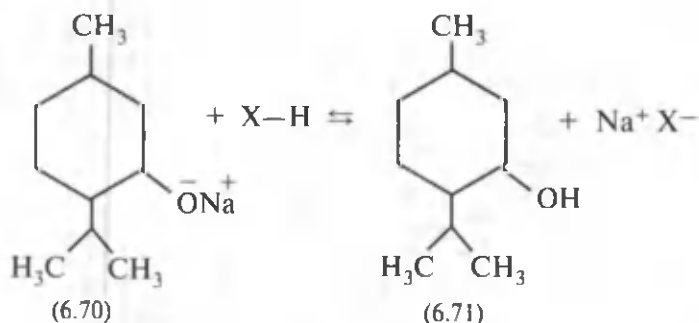
istalgan karbonionning hosil bo'lishi jarayonii muvozanat konstantasi K_{muv} ga va uning biror qiymatiga ega. Shu konstanta logarifmi bilan dissssiatsiyanishning tezlik konstantasi logarifmi o'rtasida chiziqli bog'lanish mavjud. Har ikkala konstanta ham bitta erituvchi va bir hil haroratda o'lchanishi zarur. Nitrobirikmalar bu qoidaga bo'ysunmaydi. Shuningdek, karbanionlarning proton biriktirib, dastlabki moddaga aylanish jarayonida ham bu muvofiqlik kuza-tilmaydi. Chiziqli bog'lanish mavjud bo'lgan reaksiyalar uchun ikkala konstantadan bittasini tajribada o'lchab, chizmadan ikkin-chisini aniqlash mumkin.

Dissotsiatsiyanish tezligini aniqlashning bir nechta usuli mavjud bo'lib, ulardan birinchisi deyteroalmashinish reaksiyasi-ni tezligini o'lchashga asoslanadi. Buning uchun birikma asos ishtirokida D_2O yoki C_2H_5OD da eritiladi. Muayyan vaqt oraliqlarida birikma protonining qancha qismi deyteriyga almashinganini bilgan holda, deyteroalmashinish tezligini aniqlash mumkin. Deytero-almashinish tezligi, o'z navbatida, birikmaning dissotsiatsiyanish tezligiga proporsionaldir. Masalan, xloroform deytero suvda eritil-ganda almashinish quyidagicha boradi:



Ikkinchi usul, birikmani bromlashga asoslangan. Bromlash elektrofil reaksiya hisoblanadi va brom kationi karbanionga hujum qiladi. Hosil bo'layotgan galogenli birikma miqdorini o'lchab dissotsiatsiyanish tezligini o'lchash mumkin. Dissotsiatsiya natijasida qancha karbanion hosil bo'lsa, galogenli hosilaning miqdori ham shunga muvofiq bo'ladi.

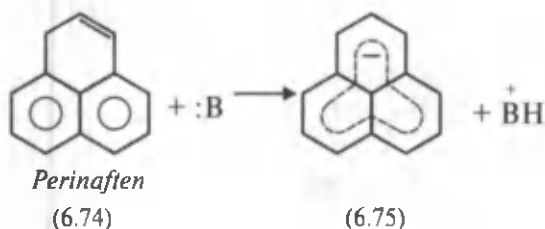
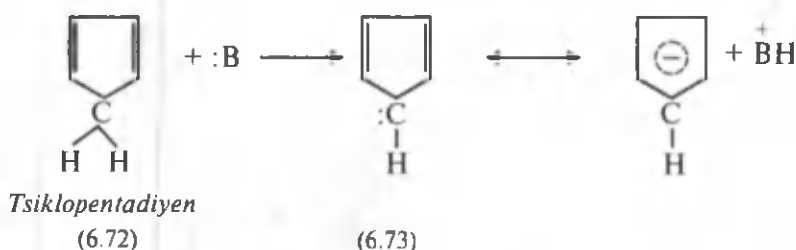
Uchinchi usulda mentol va uning natriyli birikmasining optik faolligining turli xilligidan foydalaniladi. Mentol va uning natriyli alkagolyati benzolda eritilib, aralashmaga dissotsiatsiyanish tezligi aniqlanayotgan modda $X-H$ — spirt, amin, uglevodorod qo'shi-ladi. Natijada ushbu muvozanat qaror topadi.

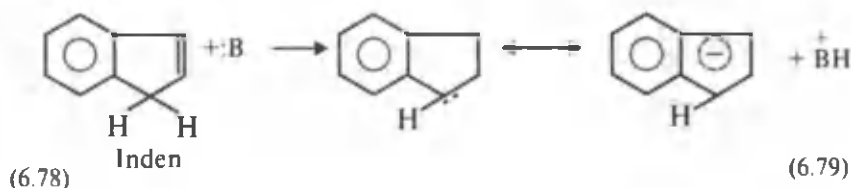
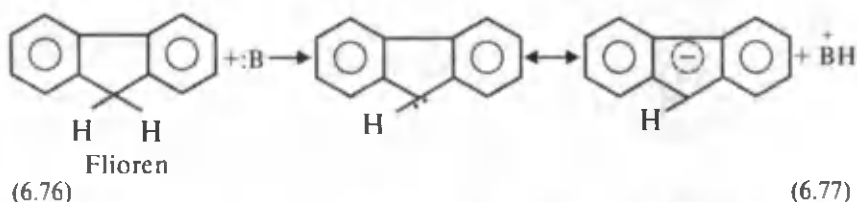


Birikma X—H ning kislotaligi benzolnikidan yuqori bo'lganidan, alkogolyat (6.70) ni mentol (6.71) ga aylantirish uchun talab qilinadigan protonni faqat X—H beradi. Eritmaning optik faolligini o'lchab, undagi alkogolyat va mentolning konsentrasiyasini aniqlash va shu asosda X—H ning dissotsiatsiyanish tezligini topish mumkin.

To'rtinchi usulda manfiy zaryad asimmetrik uglerod atomida joylashgan karbanionlarning rasematlanish tezligi o'rganiladi. Bu tezlik dissotsiatsiyanish tezligi bilan bir xil bo'ladi.

Ba'zi bir aromatik birikmalarda C—H bog'ning uzilishini osonlashtiruvchi elektron akseptor guruh —>C=O, —NO₂, —C=N lar yoki benzol halqasi bo'lmasa ham ular yuqori kislotalikka ega. Siklopentadiyen (6.72), perinaften (6.74), fluoren (6.76), inden (6.78) shular jumlasidandir. Bularning barchasining kuchli kislota xossasi, proton ajralgandan keyin yuzaga keladigan karbanionda aromatiklik xususiyatining vujudga kelishi bilan tushuntiriladi:

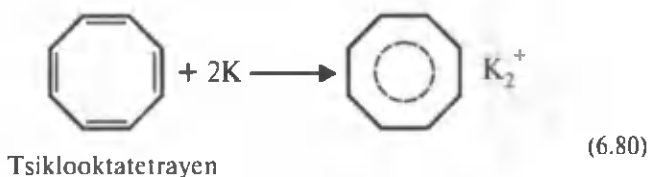




Tsiklopentadiyenda to'rtta π -elektron mavjud. Undan hosil bo'ladigan (6.73) anionda esa, bu elektronlardan tashqari ikkita r -elektron ham bor. Aromatiklikni ifodalovchi formulaga muvofiq keluvchi sondagi elektronlar huddi benzoldagidek aromatik sekstet hosil qiladi va butun halqa bo'ylab delokallanadi. Perinaftenil (6.75) va fluorenil (6.77) sistemani hosil qiluvchi elektronlar soni 14 (12 ta π - va 2 ta p ; $4p + 2 = 4 \cdot 3 + 2 = 14$). Indenil (6.79) da bu 10 (8 ta π - va 2 ta p -elektron; $4p + 2 = 4 \cdot 2 + 2 = 10$) ga teng.

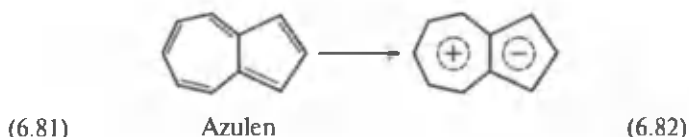
Demak, yuqoridagi birikmalarning asoslar ta'sirida karbanion oson hosil qilishining boisi π - va p -elektronlarning kuchli delokallanishiga imkon beruvchi aromatik sistemaning vujudga kelishidir.

Tsiklooktatetrayenga kaliy metali ta'sir ettirib, siklooktatetrayen dianionining dikaliyli tuzi (6.80) ham olingan (D.Q. Kursanov).



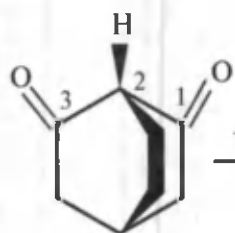
Ikkita elektron qabul qilgandan keyin tsiklooktatetrayendagi elektronlar soni 10 taga (8 ta π , 2 ta p) etadi va aromatiklik yuzaga keladi.

Naftalin analogi — azulen 6.81 dan hosil bo'ladigan karbanion (6.82) ham (6.80) birikmaga o'xshab, aromatiklik tufayli juda barqaror:

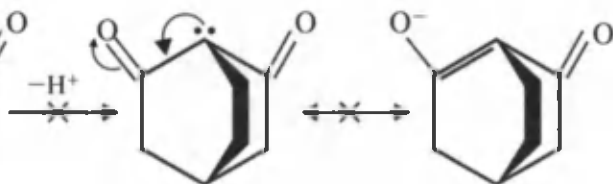


Erituvchi ta'siri. Karbanionning barqarorligiga erituvchi juda katta ta'sir ko'rsatadi. Protonli erituvchilar karbanion bilan vodorod bog' hosil qilib, uning barqarorligini oshiradi. Aproton erituvchilar bunday xossaga ega bo'lmaganidan ularda dissotsiatsiyanish kamayadi. Yana shu narsa malumki, C—H 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' ($B \cdots H-O-CH_3$) hosil qiladi. Vodorod bog'ning yuzaga kelishi asosning kuchini kamaytiradi. Solvatlanish tufayli asosning nukleofilligi kamayishi hodidasi ko'p uchraydi. Bundan tashqari, solvatlanish oraliq mahsulot sifatida karbanion ishtirok etadigan reaksiyalarning stereo kimyoviy kechishiga aloqida ta'sir ko'rsatadi.

Sterik omillar. Karbanionning manfiy zaryadi qo'shni guruh yoki aromatik halqada delokallashtirish uchun anion juftining buluti qo'shni guruhlarning *p*- yoki qo'shnbog'ning π -elektron bulutlari bilan qoplanishi kerak. Bu trifenilmetilkationni ko'rilganda ham qayd etilgan edi. Delokallashtirish karbanion uglerodi $>C=O$, NO_2 , $-C \equiv N$ kabi o'rinbosarlar bilan yonma-yon joylashgan hollarda yuzaga keladi. Elektron bulutlarning qoplanishiga anionning tuzilishi imkon bermasa, masalan, (6.83) birikmada protonni ikkita kuchli elektronakseptor karbonil guruh o'rab olganidan u kuchli kislota xossasiga ega.

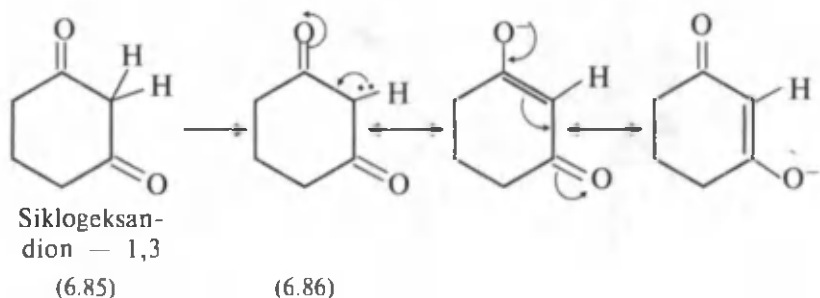


(6.83)



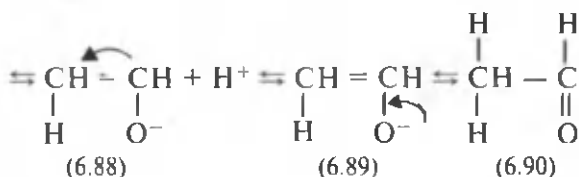
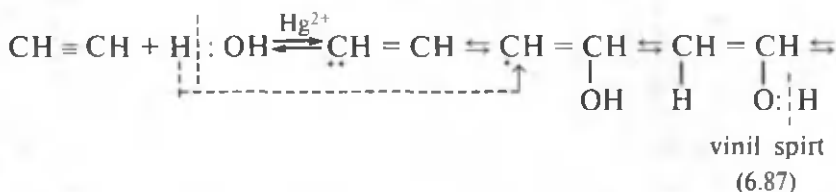
(6.84)

Lekin tadqiqotlar bu birikma umuman kislota xossasiga ega emasligini ko'rsatdi. Demak, (6.84) 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'prikcha» halal beradi. Tuzilishi 6.83 birikmaga o'xshash, lekin ko'prikcha tutmaydigan siklogeksandion — 1,3 ning kuchli kislota xossasi ushbu xulosani tasdiqlaydi:



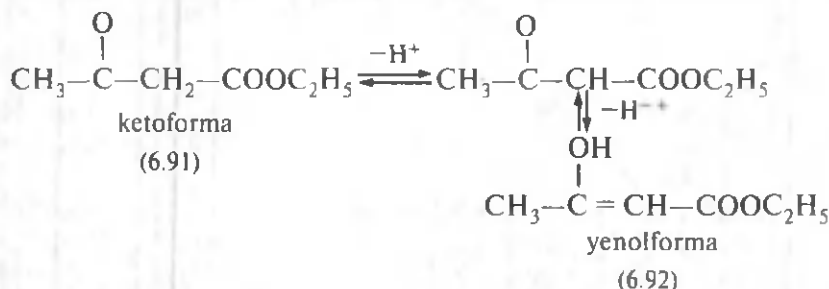
Karbanion (6.86) da delokallashtirish — $p - p$ qoplanishga halal beruvchi fazoviy to'siq — ko'prikcha yo'q. Shuning uchun anion oson hosil bo'ladi.

Tautomeriya. Birikmadan proton tortib oluvchi asos, karbaniondan kuchli bo'lsagina muvozanat karbanion hosil bo'lish tomoniga siljiydi. Aks holda karbanion proton tortib olib, dastlabki birikmaga aylanadi. Karbanionning o'z zaryadini kamaytirishga yoki butunlay yuqotishga intilishi, uning proton biriktirishini osonlashtiradi. Ajralgan 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 birikishi misolida ko'rib o'tamiz:

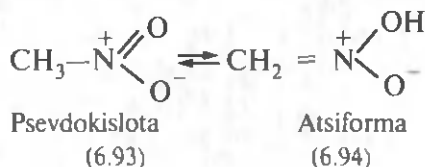


Reaksiyaning birinchi bosqichida vinil spirt hosil bo'ladi. Vinil spirtidagi gidroksil guruh qo'shbog' yonida bo'lgani uchun uning kislota xossasi kuchli. Boshqacha aytganda, vinil spirt beqaror, u o'zidan proton ajratib (6.88) birikmaga aylanadi. Bu birikmada proton qayta anionga biriksa yana beqaror vinil spirt hosil bo'ladi. Shuning uchun qo'shbog' uziladi va proton metilen guruhiga birikadi (6.89). Reaksiyaning oxirgi mahsuloti sirka aldegid (6.90) dir.

Protonning siljishi tufayli ikkita izomerning bir-biriga o'tishi va bunda elektronlarning qayta taqsimlanish hodisasiga prototropiya deyiladi. Prototropiya tautomeriyaning bir ko'rinishidir. «Tautomeriya» deb biror harakatchan atom yoki guruhning siljishi tufayli ikkita izomerning bir-biriga aylanishi va bunda elektronlarning qayta taqsimlanishiga aytiladi. (6.87) enolforma, (6.90) ni esa ketoforma deyiladi. Asetosirka efir (6.91) da ham tautomeriya mavjud:



Prototropiya alifatik nirtobrikmalar uchun ham xos:



Anionning tuzilishi shu anionni hosil qiluvchi birikmaning tuzilishidan farq qiluvchi moddalarni psevdokislotalar deyiladi.

Tautomer birikmalar, masalan, atsetosirka efirda har ikkala — C=O va OH guruhlar uchun hos reaksiyalar ham kuzatiladi. Jumladan, u aldegid va ketonlarga o'xshab HCN, NH₂OH, HCl ni biriktiradi. Qo'shbog'ga biriktirish, o'rin olish reaksiyalariga kirishadi, OH guruhga xos bo'lgan reaksiyalarini beradi.

Karbanionlarning tuzilishi va stereokimyosi

Karbanionlar karbokationlardan farq qilib, fazoviy tuzilishga ega. Karbanionlarda to'rtta elektron juft bo'lganidan ular tetraedrik joylashgandagina juftlarning o'zaro itarilishi minimal bo'ladi. Demak, karbanion uglerodi *sp*³-gibridlangan. Uchta gibrid orbitalda uglerod atomining bog' hosil qilib turgan elektron juftlari, to'rtinchisida anion jufti joylashadi.

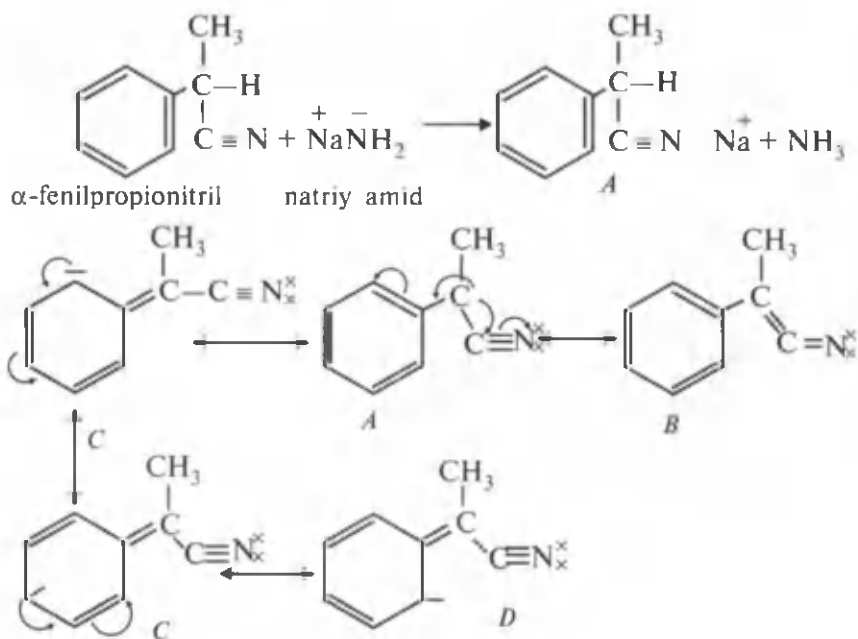
Karbanion ba'zan yassi tuzilishga ega bo'lishi ham mumkin. Uning zaryadining delokallanishi tufayli barqarorligi ortadigan hollarda anion yassi tuzilishli bo'ladi. Trifenilmetilanion hamda manfiy zaryad >C = O, —NO₂ va —C ≡ N kabi guruhlariga qo'shni uglerod atomida joylashgan

karbanionlar shular jumlasidandir. Ma'lumki, delokallashtirish uchun $p - \pi$ va $p - p$ orbitallar parallel joylashishi kerak. Bu esa sistema (molekula, radikal, kation, anion) ning yassi tuzilishini taqozo qiladi. Karbanion uglerodi tuzilishi jihatidan aminlar va ammiakdagi azot atomiga o'xshaydi. Ularning fazoviy tuzilishi ham o'xshash. Qolaversa, uchlamchi aminlar (R_3N^x), ammiak (H_3N^x) va karbanionlar (R_3C^-) izoelektronlidir.

Ma'lumki, uchlamchi aminlar uchun inversiya—konfiguratsiyaning teskarisiga almashinuvi hos. Bu hodisa karbanionlarda ham kuzatiladi:

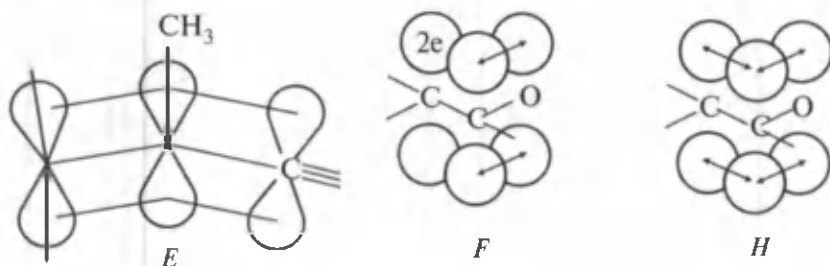


Konfiguratsiyaning inversiyasi mavjudligini quyidagi fakt tasdiqlaydi. Turli o'rinbosar tutgan uchlamchi aminlardagidek, hozirgacha bironta karbanionni optik faol shaklda ajratib olishga muvaffaq bo'linmagan. Boshqacha aytganda, karbanionlar va aminlarda juda tez amalga oshadigan inversiya tufayli $d-$ va $l-$ izomerlar bir-biriga o'tib turadi. Karbanionlar radikal va karbokationlarga o'xshab, reaksiya jarayonida oraliq mahsulot sifatida hosil bo'ladi. So'ngra biror elektrofil zarracha bilan ta'sirlashib, bilan birikadi. Anion barqarorligini oshiruvchi shart-sharoitlar mavjud bo'lsa, karbanion yassi tuzilishga ega bo'ladi:



Reaksiya mahsuloti *A* da benzol halqasi, $-\text{C}\equiv\text{N}$ guruh va karbanion uglerodi (C^-) bitta tekislikda yotsagina delokallanish sodir bo'ladi.

Bunday delokallanish karbanion uglerodi karbonil guruh bilan yonma-yon joylashgan birikmalarda ham mavjud:



E, *F*, *H* chizmalardan karbanion uglerodi gibridlanish holatida ekanligi ko'rinib turibdi. Chunki shundagiya sof *p*-orbitallar bir-biriga parallel joylashadi va o'zaro qoplangan oladi. Bundan tashqari, *F* va *H* fragmentlarda ikkita uglerod atomi hamda ular bilan bog'langan to'rtta atomlarning barchasi bir tekislikda yotadi. Agar karbanion uglerodi asimmetrik bo'lsa, yassi tuzilishli anion elektrofil bilan ta'sirlashganda quyidagi holatlar bo'lishi mumkin:

a) anion hosil qiluvchi dastlabki moddaning konfiguratsiyasi saqlanadi;

b) konfiguratsiya teskarisiga almashinadi;

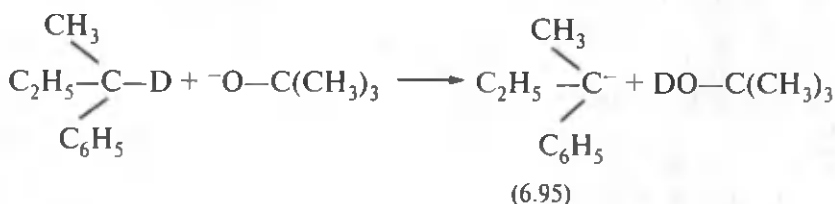
c) Ratsemtlanish sodir bo'ladi: molekulalarning yarmisida konfiguratsiya saqlanadi, qolgan qismida teskarisiga o'zgaradi.

Jarayonning borishida qaysi yo'nalishning ustunlik qilishi qo'llaniladigan erituvchi va karbanionning barqarorligi yashash davri bilan bog'liq. Reaksiya kuchli ionlash qobiliyatiga ega bo'lgan

qutbli erituvchilar, masalan, dimetilsulfoksid ($\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{S}-\text{CH}_3$) da olib borilganda ratsemtlanish sodir bo'ladi. Ionlash kobiliyati kuchsiz bo'lgan hamda vodorod bog'lar hosil qilishga moyil erituvchilar uchlamchi butilspirtida olib borilsa, esa konfiguratsiya o'zgarmay qoladi. Etilenglikol, dietilenglikol va metanol kabi kislotat tabiatli qutbli erituvchilarda jarayon konfiguratsiyaning teskarisiga almashinuvi bilan kechadi. Optik faol 2-deytero — fenil butandagi deyteriyning vodorod atomiga biror asos ishtirokida almashinish reaksiyasini turli erituvchilarda o'rganish bu xulosalarni tasdiqlaydi:

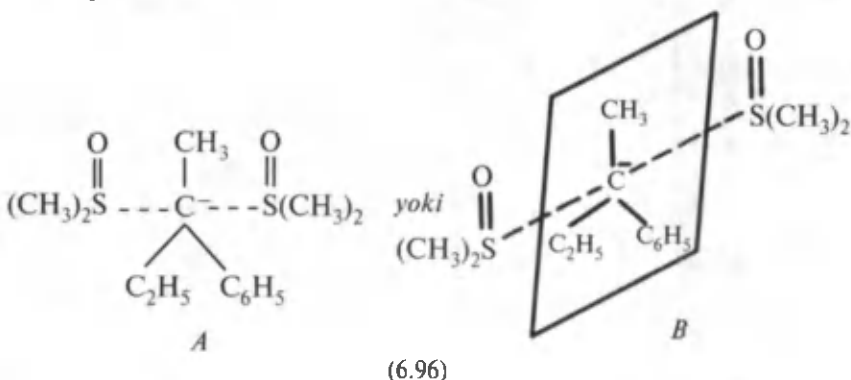
Erituvchi	Foydalanilgan asos	Natija
Dimetilsulfoksid + uchlamchi butil spirt $(\text{CH}_3)_2\text{S} = \text{O}$	Uchlamchi kaliy butilat $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-\text{K}^+$	Ratsematlanish
Uchlamchi butil spirt $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	$(\text{CH}_3)_3\text{COK}^+$	Konfiguratsiya o'zgarmaydi
Dietilenglikol $\text{O}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_2$	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OK}^+$	Konfiguratsiya teskari- risiga almashinadi

Kuchli ionlovchi erituvchi bulgan dimetilsulfoksid asos—uchlamchi kaliy butilatni to'la ionlaydi, ya'ni asos ion jufti $(\text{CH}_3)_3\text{COK}$ holida bo'lmastan alohida ionlar — $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$ va K^+ ko'rinishida bo'ladi.

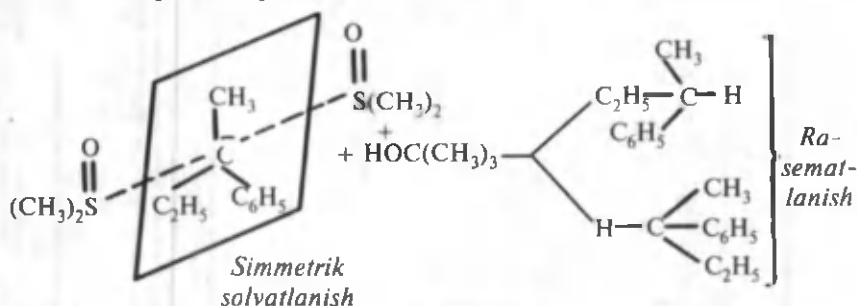


Hosil bo'ladigan karbanion yassi tuzilishli. Fenil guruhi bilan bo'lgani uchun karbanion uglerodi yassi tuzilishli bo'lsagina delokallanish mavjud bo'la oladi.

Erituvchining qutbliligi katta bo'lgani uchun, anion (6.95) ni kuchli solvatlaydi (6.36). Anionga proton, aniqrog'i, uchlamchi butil spirt

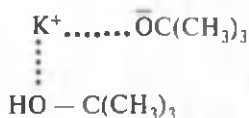


B tuzilishda o'ngdan va chapdan, *A* da old va orqa tomondan ta'sir qilishi mumkin. Reagent ta'siri qaysi tomondan bo'lishiga qapab *l* yoki *d*-izomer hosil bo'ladi. Ikkala ikkala tomondan ham hujum qilish ehtimolligi bir xil bo'lgani uchun izomerlardan baravar miqdorda, ya'ni rasemat olinadi:

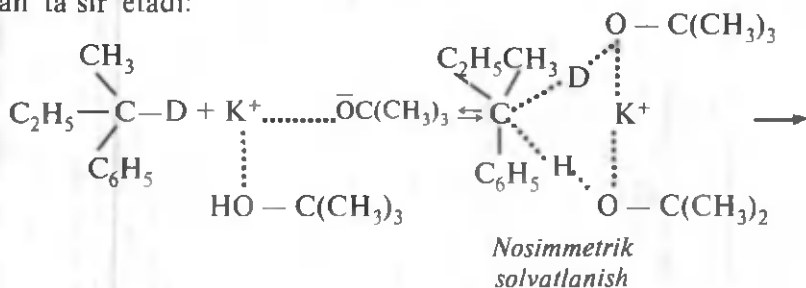


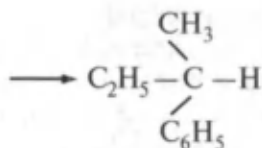
Karbanion hosil bo'lgach, o'z kationi bilan bog'langan-ion jufti holda bo'ladn. Kuchli sutblangan erituvchi anionni uning jufti-kationdan ajratib, anionning qisqa vaqt erkin holda bo'lishini ta'minlaydi. Bu muddat erituvchining karbanionni to'la solvatlashi uchun yetarlidir.

Uchlamchi butil spirt kuchli qutblay olmagan uchun deytron tortib oluvchi asos (CH₃)₃CO⁻K⁺ ionlarga to'la ajralmasdan ion jufti holda bo'ladi. Demak, ta'sir etuvchi zarracha avval ko'rganimizdek, anion (CH₃)₃CO⁻K⁺ dir. Ushbu ion jufti erituvchi molekulari bilan solvatlangan:



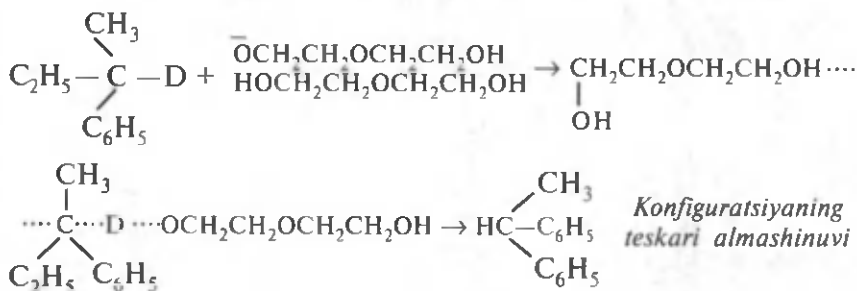
Solvatlangan ana shu zarrachadagi gidroksil guruhning vodorodi karbanion uglerodi bilan vodorod bog' hosil qiladi. Buning uchun reagent substratdagi uglerod atomiga nisbatan fazoviy jihatdan qulay – molekulaning deyteriy atomi joylashgan tomoni bilan ta'sir etadi:





Konfiguratsiyaning
o'zgarmay qolishi

Erituvchi sifatida dietilenglikol, etilenglikol yoki metanol ishlatilganda, dimetilsulfoksidda kuzatilganidek, bu erituvchilar ham deytron tortib oluvchi asos — kaliy butilatni to'la disso-tsiatsiyalaydi va deytronga anion (CH_3CO^-) ta'sir qiladi. Ikkin-chidan, dietilenglikol, etilenglikol va metanol induktiv ta'sir tufayli uchlamchi butil spirtga nisbatan protonni oson bergani uchun proton beruvchi erituvchi karbanionga bir tomondan, dey-tronni tortib oluvchi asos esa ikkinchi tomondan yaqinlashadi. Protonning kirishi va deytronning chiqib ketishi bir vaqtning o'zida sinxron sodir bo'ladi:

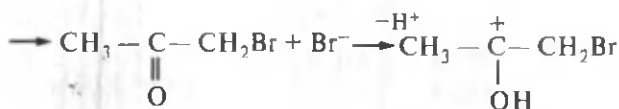
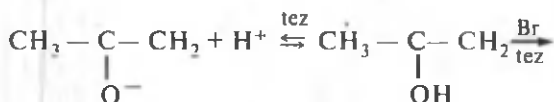
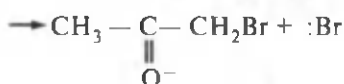
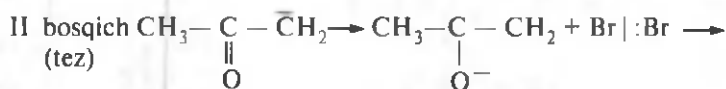
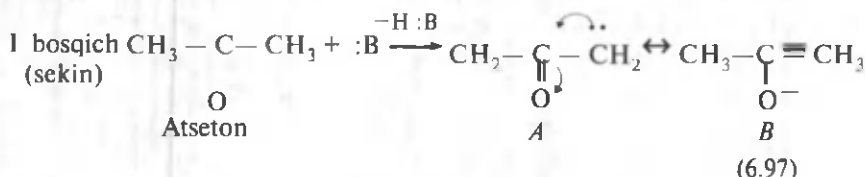


Shunday qilib, karbanion qancha barqaror—uzoq muddat mavjud bo'la olsa, unga reagent har ikkala tomondan hujum qilishga ulguradi va jarayon ratsemtatlanish bilan amalga oshadi. Karbanion-ning uzoq yashashi esa delokallanish va solvatlanish bilan bog'liq. Solvatlanish kuchli va simmetrik bo'lganda, karbanionning yashash davri shunga muvofiq ravishda ortadi. Aksincha, solvatlanish va ionlash qobiliyati kuchsiz bo'lgan kam qutbli erituvchilarda sol-vatlash zaif. Buni nosimmetrik solvatlanish deyiladi. Natijada ta'sir faqat konfiguratsiya saqlanib qoladigan tomondan bo'ladi. Kuchli qutblangan asosni ham to'la qutblay oladigan va protonini oson beradigan erituvchilarda konfiguratsiya teskarisiga almashtiradi. Bunday erituvchilarda substrat molekulasiga biror guruh yoki atomning kirishi va ikkinchisining chiqib ketishi sinxron sodir bo'ladi.

Karbanionlarning mavjudligini ko'rsatuvchi dalillar. Ketonlarning galogenlanish reaksiyasining mexanizmini o'rganishda oraliq birikma sifatida karbanion hosil bo'lishi takidlab o'tildi. Atsetonning asos ishtirokida bromlanish reaksiyasining tezligi aseton va asosning konsentratsiyasiga bog'liq bo'lib, brom konsentratsiyasining o'zgartirilishi reaksiya tezligiga ta'sir ko'rsatmasligi aniqlangan:

$$v_{\text{galogenlanish}} = K[\text{CH}_3\text{COCH}_3] \cdot [\text{:B}] .$$

Demak, brom reaksiya tezligini belgilovchi bosqichda ishtirok etmaydi. Shunga asoslanib quyidagi mexanizm tavsifiya qilindi:



Birinchi bosqichda asos (:B) atsetondagi α-holatdan proton tortib olib, uni karbanionga aylantiradi. Bu bosqich ancha sekin boradi va reaksiya tezligini belgilaydi. Karbanion (6.97) ga A va B rezonans tuzilishlar muvofiq keladi. Unda manfiy zaryadning delokallanishi uchun imkoniyat mavjud. Shu sababdan u barqaror hamda hosil bo'lishi energetik jihatdan qulay.

Ikkinchi bosqichda karbanion brom kationini biriktiradi. Monobromasetonni bromlash davom ettirilsa, ikkinchi brom atomi metil guruhiga emas, dastlab brom birikkan uglerod atomiga birikadi. Buning ikkita sababi bor. Birinchisi, galogenning induktiv ta'siri tufayli shu uglerod atomidagi protonning kislotaligi kuchli va u

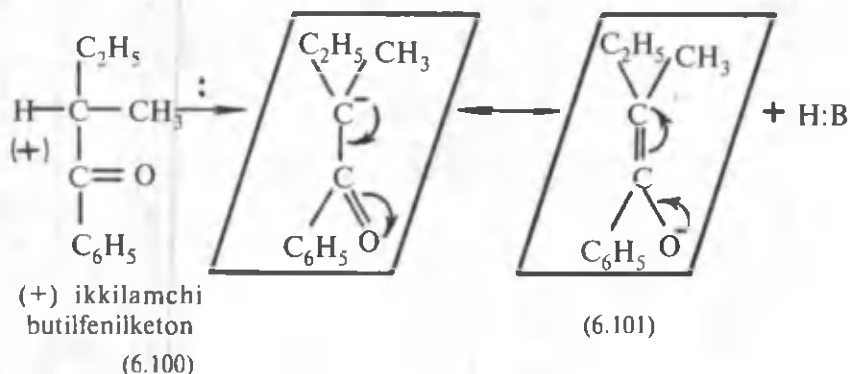
$$\begin{array}{c} \text{H} \\ \downarrow \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH} \rightarrow \text{Br} \xrightleftharpoons[\text{HOH}]{\text{OH}} \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}^- \rightarrow \text{Br} \xrightarrow{\text{Br}\{\text{:Br}\}} \\ \parallel \\ \text{O} \\ \text{Br}\{\text{:Br}\} \rightarrow \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CHBr}_2 + \text{Br}^- \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \quad (6.98)$$
$$\text{CH}_3 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{CHBr}_2 \xrightarrow[\text{HOH}]{\text{OH}^-} \text{CH}_3 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \overset{\text{Br}}{\underset{\text{Br}}{\text{C}}} \xrightarrow{\text{Br} : \text{Br}} \text{CH}_3 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{CBr}_3 + \text{Br}^- \quad (6.99)$$

tuzilishli ketonlar galogenlanganda proton metilen guruhdan emas, metil radikalidan ajraladi. Chunki radikal (R) ning musbat induktiv ta'siri tufayli metilen guruhi vodorodlarining kislotaligi juda kam. Bundan tashqari, $R \rightarrow CH - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - CH_2$ kabi karbanion hosil

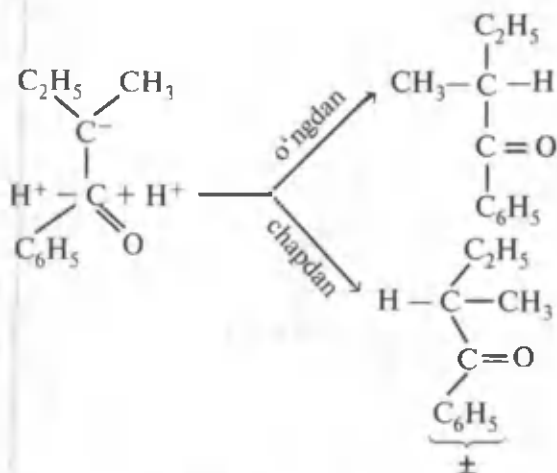
Tavsiya qilingan mexanizmning to'g'riligini asetonning xlorlanish, yodlanish, deyteroalmashinish reaksiyalari tasdiqlaydi. Tajribada xlorlanish, yodlanish, deyteroalmashinish va bromlanish reaksiyalarining tezliklari bir hilligi aniqlangan. Bu reaksiyalarning barchasi karbanion hosil bo'lishi bilan borishini va jarayon tezligini ana shu bosqich belgilashini reaksiyalarning tezlikni belgilaydigan bosqichida bir xil karbanion hosil bo'lishini tasdiqlaydi.

549

rasematlanish sodir bo'ladi. Modda o'zining optik faolligini yo'qotadi. Buni eritmaning optik



faolligini o'lchab bilish mumkin. Manfiy zaryad karbonil guruhda delokallanishi tufayli, (6.101) karbanion yassi tuzilishga ega. Anion protonni qayta tortib olib, proton (6.101) ga o'ngdan yoki chapdan hujum qilishi mumkin. Har ikkala tomondan yaqinlashish ehtimolligi baravar bo'lgani uchun reaksiya mahsuloti (+) va (-) stereozomerlarning aralashmasi — ratsemdan iborat.



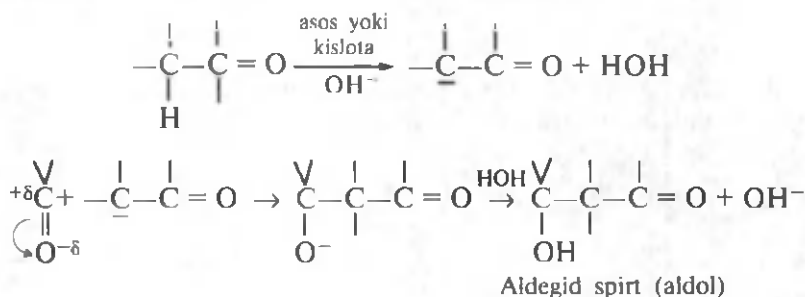
Demak, ratsematlanish sodir bo'lishi ham karbanion yuzaga keladi. (6.100) Keton (6.100) ning bromlanish va deyteroalmashtirish reaksiyalarining tezligi rasematlanish tezligiga tengligi aniqlandi. Bu uchchala reaksiya ham (6.101) karbanion hosil bo'lishi bilan kechishini va jarayon tezligini atsetondagidek shu anionning hosil bo'lish bosqichi belgilashini ko'rsatadi.

Karbanionlarning reaksiyalari. Karbanionlar oraliq mahsulot sifatida hosil bo'ladigan reaksiyalar organik kimyoda juda ko'p uchraydi va ularning ko'pchiligi sintetik ahamiyatga ega.

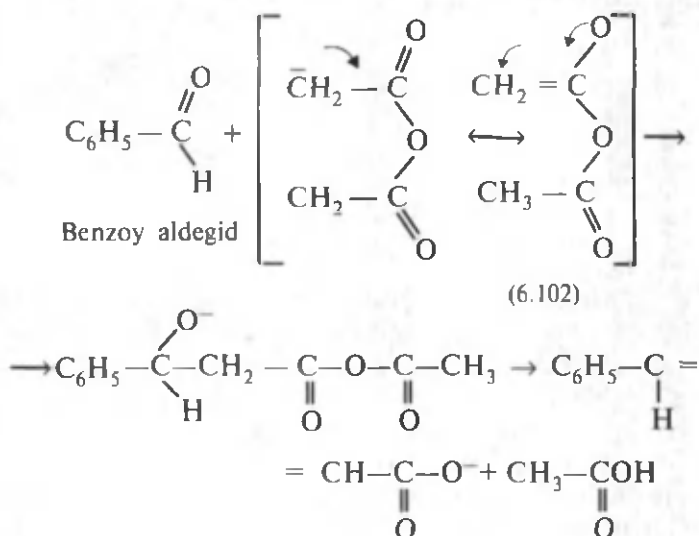
Karbanionlar ishtirokida boruvchi reaksiyalarni birikish, o'rin olish, karboksillanish va dekarboksillanish, qayta guruhlanish kabi beshta tipga ajratish mumkin.

Birikish reaksiyalari. Bularning aksariyati karbonil guruhga va bog'i tutgan birikmalarga nukleofil birikish reaksiyalaridir. Biror usulda, aytaylik, asoslar ta'sirida hosil qilingan karbanion, aldegid va ketonlar karbonil guruhining elektrmusbat uglerodiga hujum qiladi. Misollar keltiramiz.

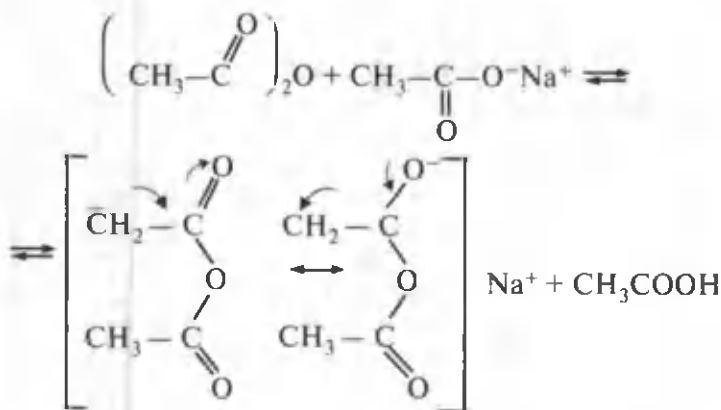
1. Aldol kondensatlanish. Bir molekula aldegid yoki ketondan. Hosil bo'ladigan karbanion ikkinchi molekula aldegid yoki ketonga birikkan reaksiya aldol kondensatlanish deyiladi.



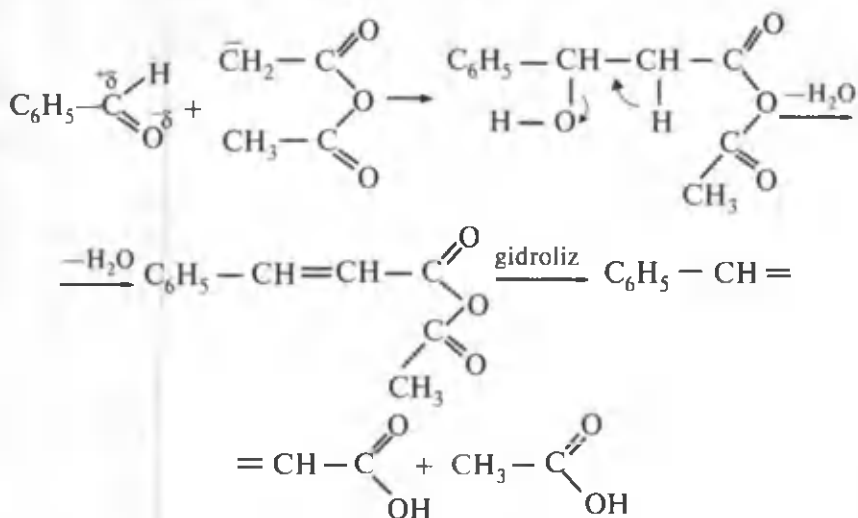
Aldegid yoki keton molekulasiga sirka anhidrid anioni (6.102) ta'sir etishi ham mumkin. Bu reaksiya Perkin kondensatlanishi deyiladi:



Sirka angidrid anioni natriy atsetat bilan sirka angidridning o'zaro ta'siridan hosil qilinadi:



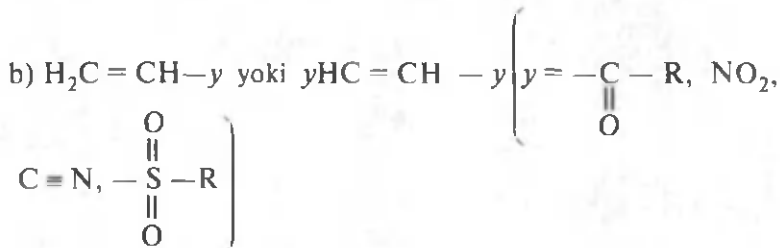
Keyingi bosqichda mezomer karbanion karbonil uglerodiga hujum kondensatlanish va degidratlanish sodir bo'ladi:



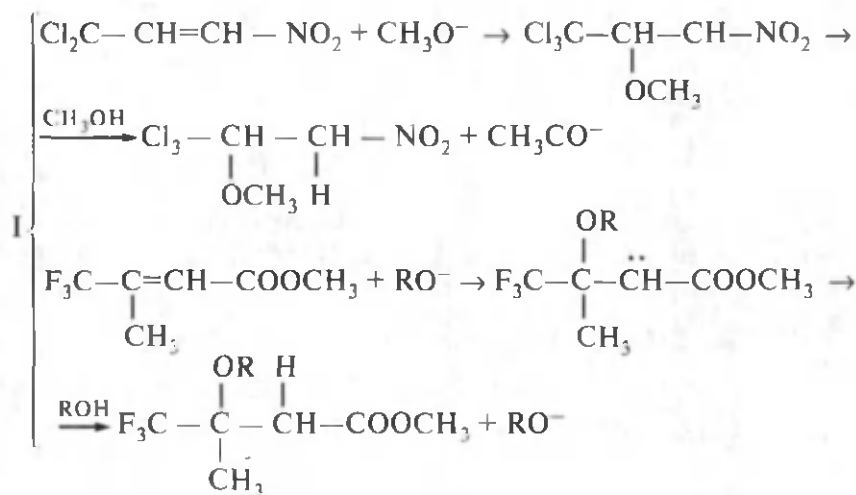
2. Karbonil guruhiga birikishga Grinyar refaolining, atsetilenid - ionning, nitrometanning asoslar ishtirokida aldegidlarga birikish reaksiyalarini misol qilib keltirish mumkin.

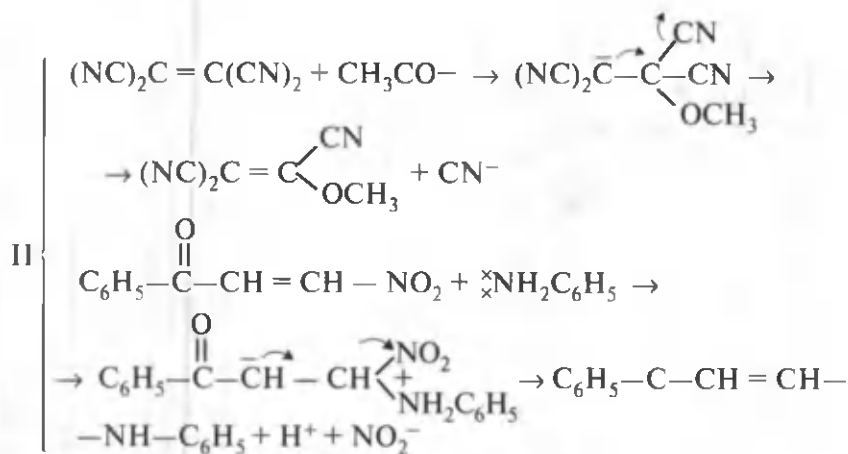
Qo'shbo'g'ga nukleofil birikishda $\text{C}=\text{O}$ bo'g'ga birikishdan farq qilib, karbanion proton ajralishi tufayli emas, qo'shbo'g'ning geterolitik uzilishidan hosil bo'ladi. π -bo'g'ning manfiy elektron bulutiga ikkinchi bir manfiy zarracha — nukleofilning yaqinlashishi qiyin. Shu boisdan nukleofil birikish qo'shbo'g' uglerodi elektr-

manfiy atom yoki guruhlar tutsa va o'sha atom hamda guruhlar qo'shbog' uglerodi bilan yonma-yon joylashgan hollardagina boradi. Elektronakseptor atom va guruhlar qo'shbog' uzilishi natijasida vujudga keladigan karbanion zaryadini o'ziga tortib, uning barqarorligini oshiradi. Bunday birikmalarga quyidagilar kiradi:

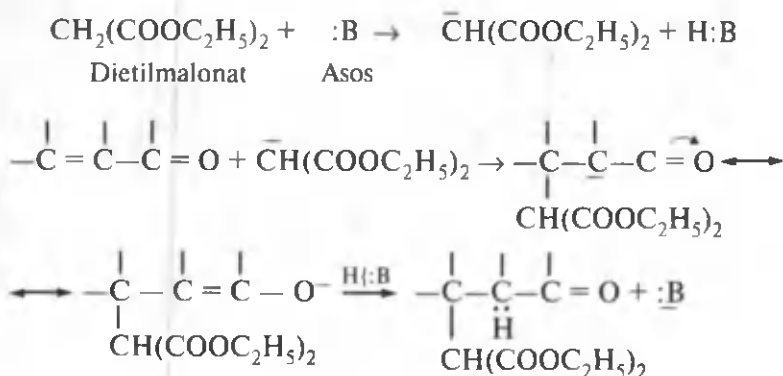


Nukleofil ta'siridan vujudga keladigan karbanion hujum qiluvchi anionga nisbatan barqaror. Aks holda ta'kidlanganidek, manfiy zaryadlangan nuklesfil qo'shbog'ning manfiy elektron bulutiga yaqinlasha olmagan bo'lardi. Reaksiya nukleofilning ta'siri bilan boshlanadi. Birikish reaksiyalarida OH^- , RO^- , $RCOO^-$, NH_2^- , CN^- kabi nukleofillardan ko'proq foydalaniladi. Qo'shbog' uglerodi karbanionga aylanganidan keyin bu anion zaryadini kamaytirib yoki butunlay yo'qotib barqaror holatga o'tishga intiladi. Karbanion zaryadini ikki xil kamaytirishi mumkin. Birinchisi, karbanion qo'shbog'ga hujum qilgan nukleofilning kationini biriktiradi. Ikkinchi holda karbanion uglerodi o'zi bilan bog'langan atom yoki guruhlarini boshqa bir anion ko'rinishida ajratadi:

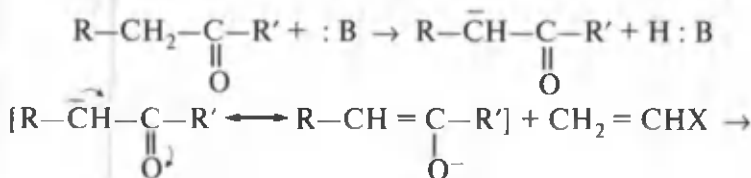


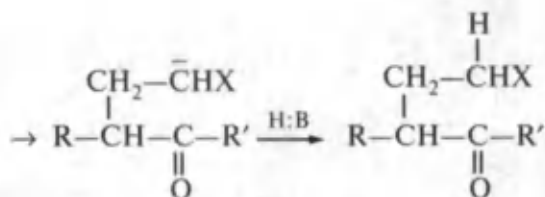


Ikkinchi tip reaksiyalar mohiyati bilan qo'shbg'ga nukleofil birikish bosqichi orqali amalga oshuvchi nukleofil o'rin olish reaksiyasi ekanligi ko'rinib turibdi. α , β -to'yinmagan aldegid va ketonlarga karbanionning birikishi (Mixel kondensatlanishi) ham I tip reaksiyalarga kiradi. Jarayon proton tortib oluvchi asoslar ishtirokida boradi:

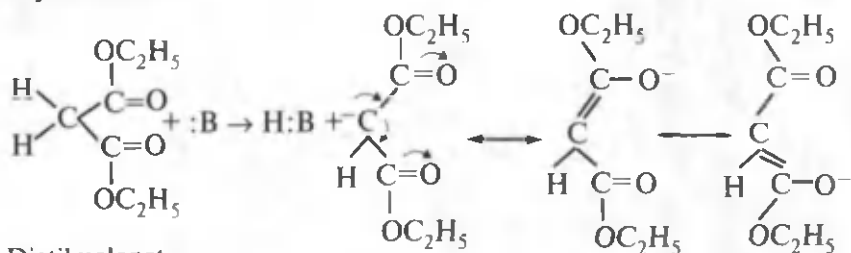


Mixel reaksiyasini boshqacha usulda utkazish ham mumkin. Bunda aldegid yoki keton asos ta'sirida karbanionga aylantiriladi. Hosil bo'lgan anion qo'shbg' tutuvchi birikmaga hujum qiladi:

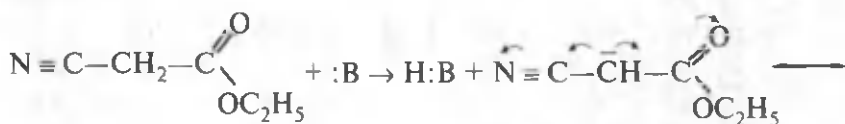




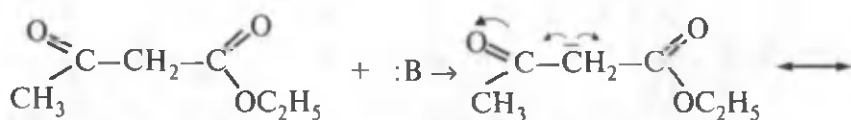
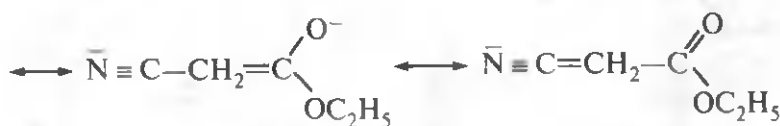
Reaksiyada karbanion hosil qiluvchi reagent sifatida ikkita elektron akseptor o'rinbosar tutuvchi boshqa moddalardan ham foydalaniladi:



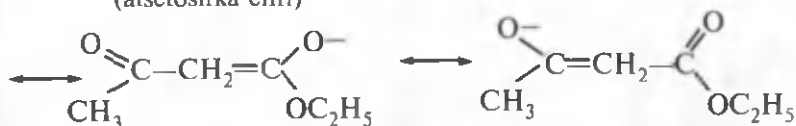
Dietilmalonat



Etilsianatsenat



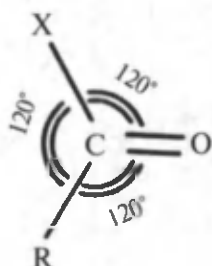
Etilatsetoatsetat
(atsetosirka efiri)



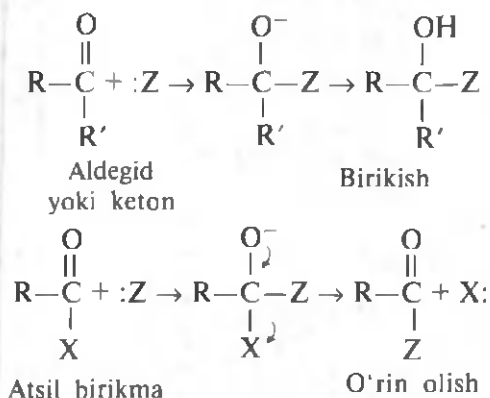
Mixael reaksiyasidan sintetik maqsadlarda foydalaniladi. Ushbu reaksiya yordamida turli hil karbanion va to'yinmagan karbonil birikmalardan zarur moddalarni sintez qilish mumkin.

O'rin olish reaksiyalari. Karbanionlar ishtirok etuvchi nukleofil o'rin olish reaksiyalarini ikki guruhga ajratish mumkin.

1. Atsil guruh ($-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{X}$, $\text{X} = \text{OH}, \text{Cl}, \text{OOCR}, \text{OR}$) dagi nukleofil o'rin olish reaksiyalari. Bu jarayonlarda X- guruh boshqa nukleofilga almashinadi. Atsil guruhida ham karbonil bo'lishiga qaramay, bularda aldegid va ketonlardan farq qilib nukleofil birikish emas, balki o'rin olish sodir bo'ladi. Ma'lumki, karbonil guruhdagi uglerod atomi trigonal gibridlangan bo'lib, shu guruhning uglerodi hamda u bilan bog'langan atom va guruhlar yassi tuzilishli, ya'ni bitta tekislikda yotadi:

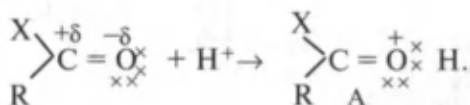


Yassi molekulaga nukleofil reagentning yaqinlashishi oson. Karbonil guruhdagi qutblanish va uglerod atomining qisman musbat zaryadlanishi tufayli, nukleofil hujumi yanada qulaylashadi. Qolaversa, karbonil guruh kislorodi kuchli elektronakseptor bo'lganidan manfiy ionga oson aylana oladi. Har ikkala tip birikma — asil, aldegid yoki ketonga nukleofil hujum qilganda hosil bo'ladigan intermediat tetraedrik tuzilishga ega. Shunga qaramasdan, birida birikish, ikkinchisida esa o'rin olish reaksiyasi boradi:

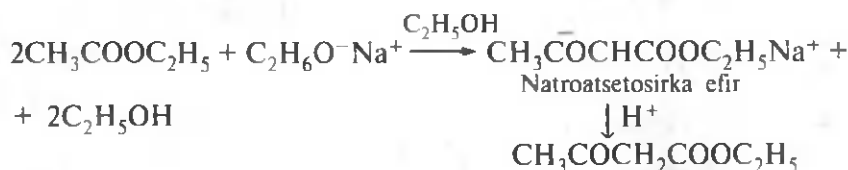


X guruhning asoslik kuchi qancha zaif bo'lsa, u shuncha oson ajraladi. Cl^- , RCOO^- , RO^- , NH_2 qatorda, jumladan, kislotalarning xlorangidridlari, angidridlari, murakkab efirlari va amid-

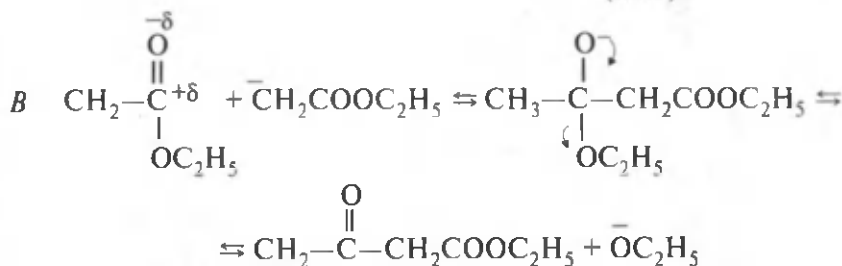
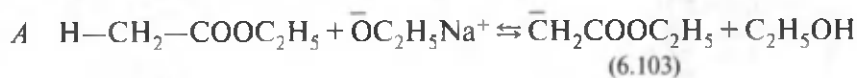
larida asoslik kuchi ortganidan ularning ajralishi qiyinlashadi. Lekin bularning hammasi gidrid ion yoki karbanionga nisbatan kuchsiz asos hisoblanadi. Aldegid va ketonlarda nukleofil o'rin olish reaksiyasi ketganda, karbonil guruh uglerodi bilan bog'langan radikalning bitta vodorod atomi gidrid ion holida yoki radikalning o'zi karbanion ko'rinishida chiqib ketishi zarur. Ta'kidlangandek, kuchli asos guruh qiyin ajraladi. Shunga ko'ra, aldegid va ketonlarda nukleofil birikish, karbon kislotalarning hosilalari asil birikmalarda esa, nukleofil o'rin olish reaksiyasi boradi. Reaksiya kislotalar ishtirokida tezlashadi. Chunki proton karbonil guruh kislorodiga birikib, uni protonlantiradi:



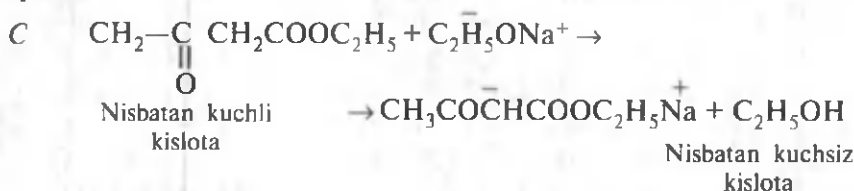
A birikmada musbat zaryadning vujudga kelishi nukleofil hujumiga yanada ham qulaylik yaratadi. Misol tariqasida Klayzenning murakkab efir kondensatlanishini ko'rib o'tamiz. Etilatsetatga natriy etilat ta'sir ettirilsa, va aralashmaga ozroq kislota qo'shilsa, etil-v-ketobutirat (etilatsetoatsetat yoki atsetosirka efir, ya'ni 3-keto efir hosil bo'ladi:



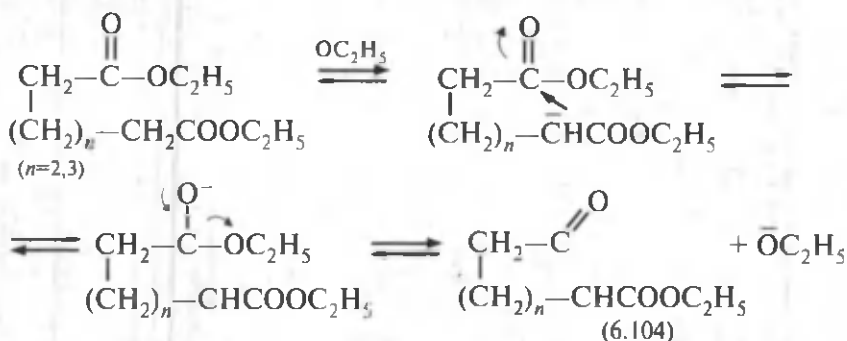
Reaksiyada dastlab etilat — ion sirka atsetatni karbanion 6.103 ta aylantiradi. Bu anion ikkinchi molekula etilatsetatdagi karbonil guruh uglerodiga hujum qilib undan etilat-anionni siqib chiqaradi:



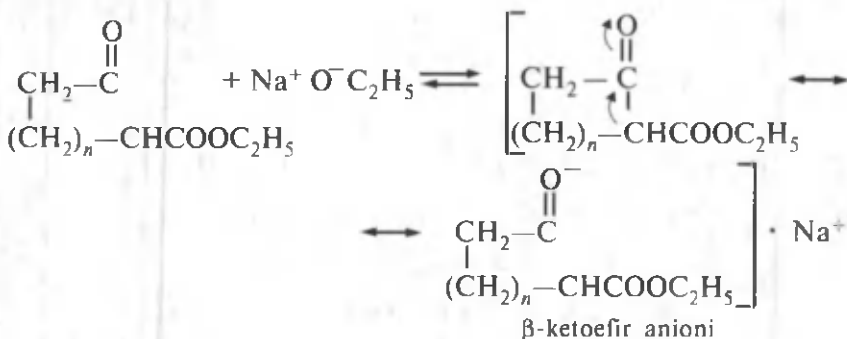
Atsetosirka efir etil spirtga nisbatan kuchli kislota hisoblangani uchun o'z protonini etilat - anionga berib natrasetosirka efirga aylanadi:



C bosqich juda muhim amaliy ahamiyatga ega. U A, B bosqichlardan farq qilib, muvozanatni butunlay o'ngga siljitadi, reaksiya mahsuloti hosil bo'lishini ta'minlaydi. Klayzen kondensatlanishi aldol tipidagi reaksiyalarga o'xshaydi. Birinchi bosqichda karbanion (6.103) huddi aldol kondensatlanishdagidek karbonil uglerodiga hujum qiladi. Farq shundaki, aldol kondensatlanishda nukleofil birikish, Klayzenning murakkab efir kondensatlanishida esa nukleofil o'rin olish reaksiyasi boradi. Ikkita murakkab efir guruhi bitta molekulada bo'lsa, halqali birikma hosil qiladi:

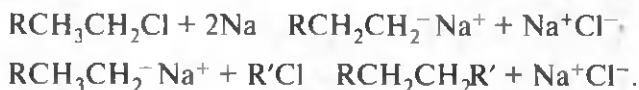


(6.104) birikma kuchli kislota. U Klayzen kondensatlanishdagi asetosirka efirga o'xshab, etilat anion — OC_2H_5^- ga yana proton berishi mumkin:

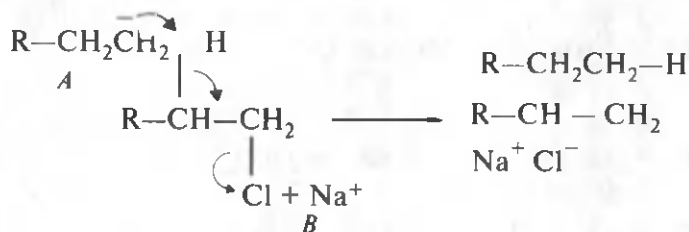


Ketoefir anionining hosil bo'lishi muvozanatni butunlay o'ngga siljitadi.

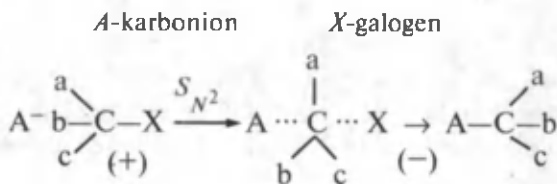
2. Alifatik qatordagi nukleofil o'rin olishga Vyurs reaksiyasi, atsetilenidlarni, malon va ν -ketoefirlar hamda p -dikarbonil birikmalarni alkillash misol bo'laoladi. Vyurs reaksiyasida dimerlanish bilan birga teskari jarayon — disproporsiyalanish ham sodir bo'lgani uchun, u radikal mexanizmida boradi. Disproporsiyalanish faqat radikal mexanizmli reaksiyalar uchun xos. Tadqiqotlarning ko'rsatishicha, Vyurs reaksiyasi gaz fazada olib borilganda radikal mexanizmida kechadi. Eritmada o'tkazilgan esa, karbanion hosil bo'lishi mumkin. Masalan, alkil galogenidni uglevodorodlarda eritilib, unga natriy metali ta'sir egtirilsa, element organik birikma hosil bo'ladi. Bu birikma ikkinchi molekula alkil galogenidga hujum qiladi:



Disproporsiyalanish natijasida yuzaga keladigan qo'shimcha mahsulotlar alkan va alken hosil bo'lishi jarayonini anion mexanizm bilan ham tushuntirish mumkin:



A karbanion alkil galogenidga ta'sir etib, uglerod atomidan proton tortib oladi. Xlor anioni esa Na^+ yordamida ajraladi. Vyurs reaksiyasi uchun tavsiya etilgan ushbu karbanionli mexanizmni boshqa dalillar ham tasdiqlaydi. Asimmetrik uglerod atomi tutuvchi alkil galogenid olinsa, hosil bo'ladigan karbanion ikkinchi molekula alkil galogenidga hujum qilganda konfiguratsiyaning teskarisiga almashinuvi kuzatiladi.



Vyurs reaksiyasi organik sintez uchun uncha ahamiyatli emas.

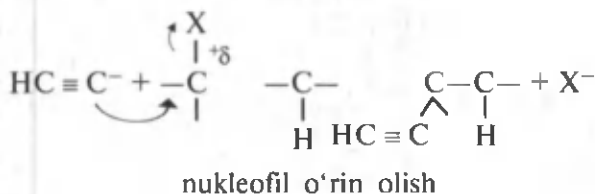
Atsetilenidlarni alkillash. Atsetilendan olinadigan karbanion alkil galogenid va boshqa galogen tutuvchi faol birikmalar bilan oson alkillanadi:



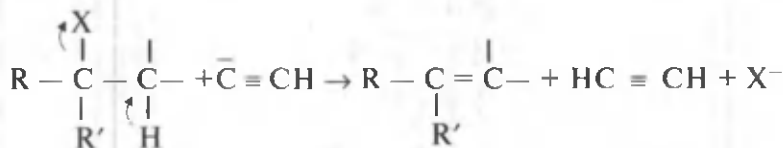
Reaksiya mexanizmi:



Atsetilenid – anion alkilgalogenid molekulasidagi galogen tutuvchi uglerod atomiga hujum qiladi:

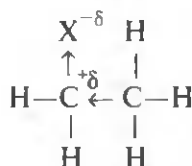


Reaksiya alkinlarning yuqori gomologlarini olishda muhim preparativ ahamiyatga ega. Shunisi borki, nukleofil o‘rin olish faqat birlamchi alkil galogenidlar bilan boradi. Ikkilamchi va uchlamchi alkil galogenidlar olinganda o‘rin olish emas, ajralish reaksiyasi ketadi:

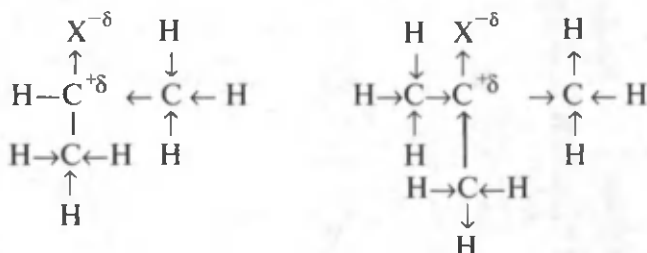


Ushbu reaksiyada hujum galogenga nisbatan β-uglerod atomi bilan bog‘langan vodorodga qaratiladi. Nima sababdan ikkilamchi va uchlamchi alkil galogenidlarda ajralish reaksiyasi boradi degan savol tug‘iladi.

Atsetilenid-anion kuchli asos, kuchsiz kislota atsetilendan hosil bo‘ladi. U hatto gidroksil aniondan ham kuchli asos hisoblanadi. Shu boisdan uning proton biriktirishga moyilligi kuchli. Birlamchi alkil galogenidlarda β- vodorod atomlarining kislotaligi uncha yuqori emas. Galogenning — J tufayli C—C bog‘ning elektron buluti galogen tutuvchi uglerod atomi tomon siljigan. Natijada S—X bog‘ kuchli qutblangan va uglerod atomida ortiqcha musbat zaryad yig‘ilgan.

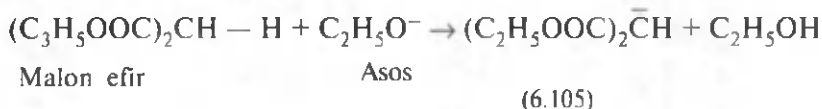


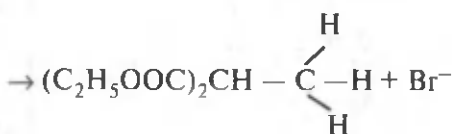
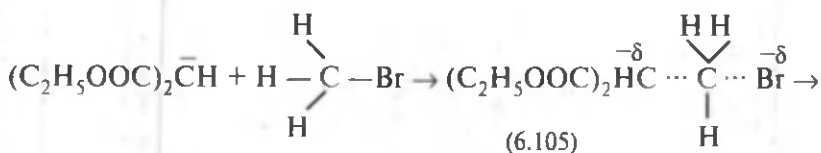
Bu musbat zaryadni metil guruhiniig +J juda kam kompensatsiyalaydi, ya'ni o'sha uglerod karbanionning hujum qilishi uchun qulay markaz hisoblanadi. To'g'ri, karbanion proton tortib olishi ham mumkin. Lekin metil guruhining protonlari juda qiyinlik bilan beriladi. Ikkilamchi va uchlamchi alkil galogenidlarda alkil guruhlarning



+J tufayli galogen tutuvchi uglerod atomidagn musbat zaryad miqdori ko'proq kamaygan va karbanionning unga hujum qilishi qiyinlashadi. Karbanion uchun proton tortib olish qulay. Qolaversa, ikkilamchi va uchlamchi alkil galogenidlardagi vodorod atomlari xuddi shunday birlamchiga nisbatan harakatchan bo'lganidan oson uziladi. Shu boisdan birlamchi alkil galogenidlarda o'rin olish, ikkilamchi va uchlamchilarda esa ajralish reaksiyasi ustunlik qiladi va alkil galogenidlarning o'rin olish reaksiyasiga kirishish qobiliyati birlamchidan uchlamchiga o'tilganda kamayadi. Ajralish reaksiyasiga moyilligi esa, aksincha, kuchayadi. Alkil galogenidlardan asoslar ishtirokida vodorod galogenidni ajratib, alkenlar olish asosning proton biriktirishiga asoslanadi.

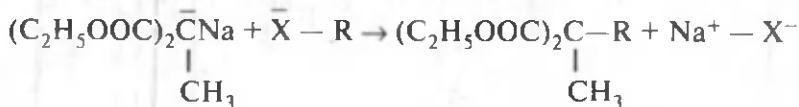
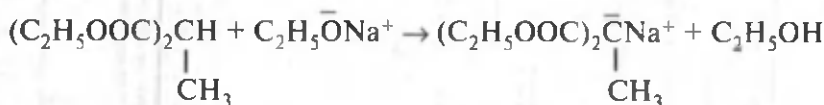
Malon va β -keto efirlarni, β -dikarbonil birikmalarni alkillash. Ushbu sinf birikmalaridan hosil bo'ladigan karbanionlar ham alkillovchi agentlar bilan oson reaksiyaga kirishadi. Reaksiyalar proton tortib oluvchi asoslar ishtirokida olib boriladi. Jarayonning keyingi bosqichida karbanion alkil galogenid molekulasi bilan ta'sirlashadi. Ta'sirlashish S_N2 mexanizm bo'yicha boradi:



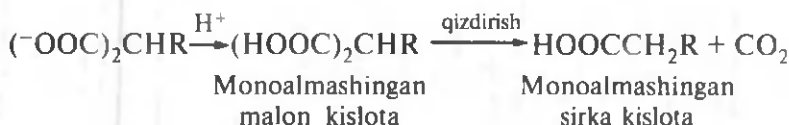
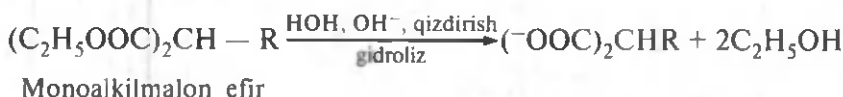


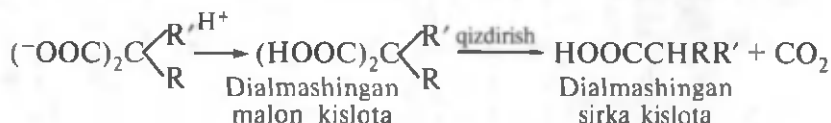
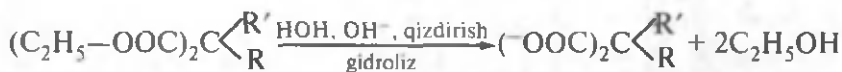
Monoalkil malon efir

Natriy etilat malon efirni tuzga - natriymalon efir - $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{COOC})_2\text{C}^-\text{HNa}^+]$ ga aylantiradi. Tenglamada faqat tuzning anioni (6.105) keltirilgan. Tuz alkil galogenidga ta'sir etib, uning galogenini Na^+Br^- ko'rinishida siqib chiqaradi. Monoalkil malon efir yana bitta harakatchan vodorod atomini tutgani uchun, uni ionga aylantirish mumkin:



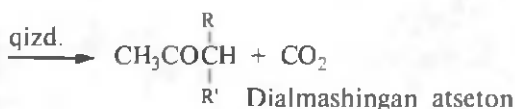
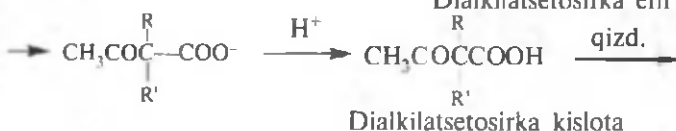
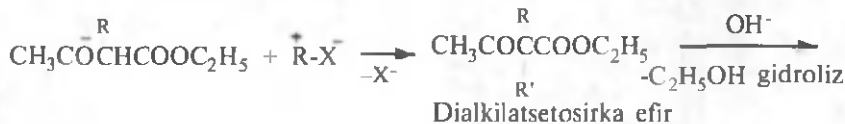
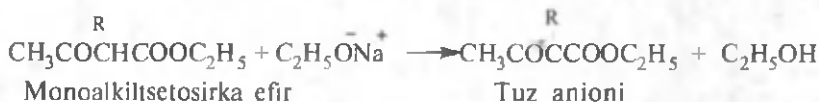
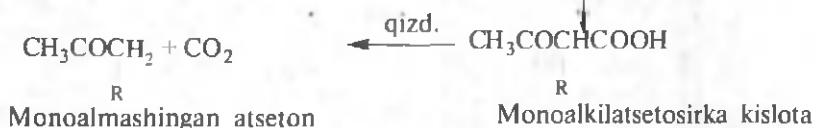
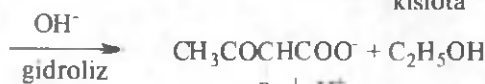
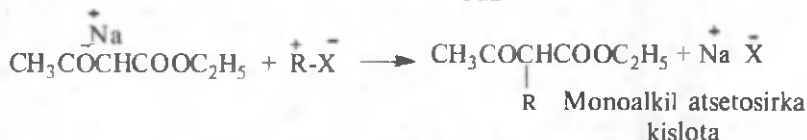
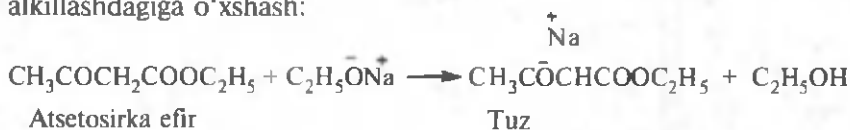
Malon efirni alkil galogenidlar bilan alkillash reaksiyalari yordamida karbon kislotalar sintez qilinadi. Malon kislota $\left(\text{CH}_3 \begin{matrix} \swarrow \text{COOH} \\ \searrow \text{COOH} \end{matrix}\right)$ qizdirilganda dekarboksillanib sirka kislota hosil qiladi. Shunga o'xshash, mono- va dialkilmalon efirlar qizdirilganda CO_2 ajratadi va metil guruhining vodorodlari radikalga almashingan sirka kislotalarga aylanadi:





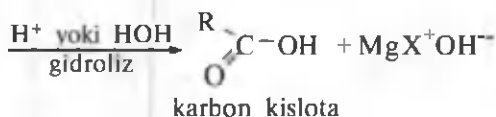
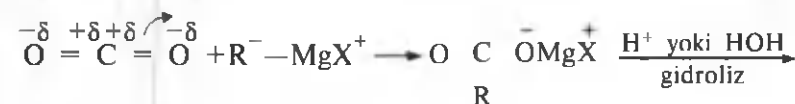
Alkillovchi agent sifatida galogen tutuvchi boshqa moddalar ham ishlatish mumkinligi hisobga olinsa, malon efirni alkillash reaksiyalarining sintetik ahamiyatini tasavvur qilish mumkin.

Atsetosirka efirni alkillab metil guruhining vodorodlari alkil guruhlarga almashigan atseton hosilalari (ketonlar) olinadi. Reaksiyani o'tkazish shart-sharoitlari va mexanizmi malon efirni alkillashdagiga o'xshash:

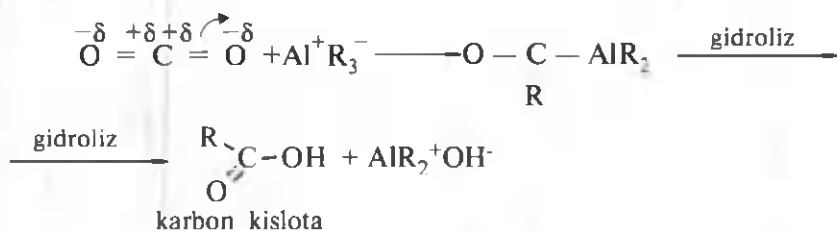


Atsetosirka efirni asillab hosil qilingan alkil atsetosirka efirni dekarboksillash reaksiyasi, almashingan atseton hosilalarini sintez qilishda eng qulay usul hisoblanadi.

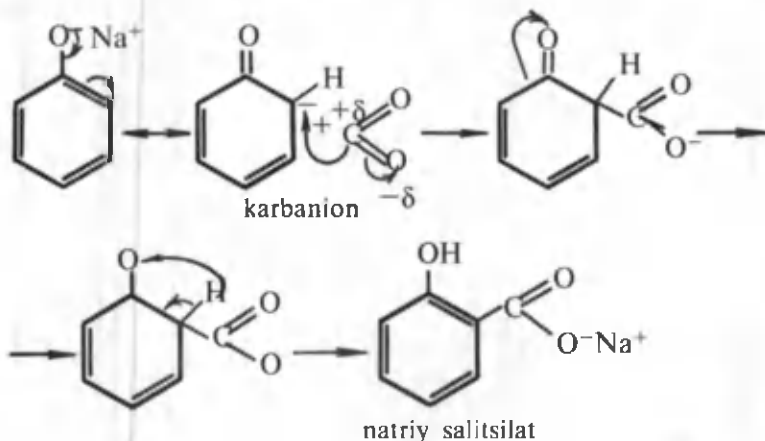
Karboksillanish. Metallarning alkil va aril hosilalari – Grinyar reaktivi, alyuminiy alkillar, fenolyatlar juda kuchsiz elektrofil reagent hisoblangan CO_2 bilan reaksiyaga kirisha oladi:



Reaksiya uchun quruq muz holidagi, maydalangan CO_2 olinadi.

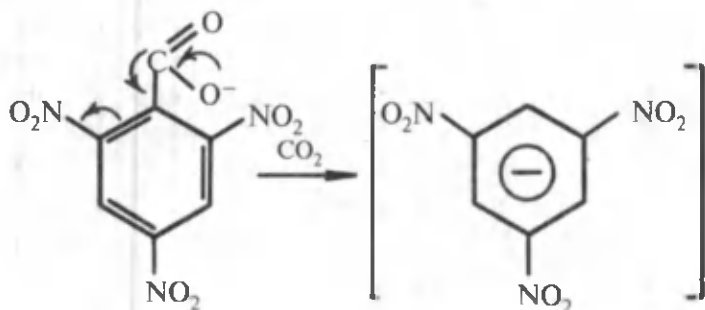
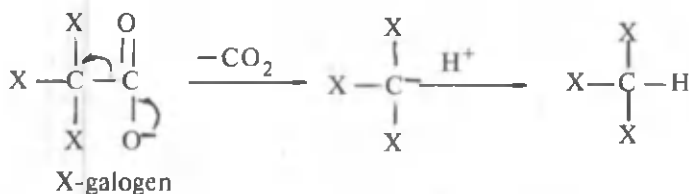


Natriy fenolyatning CO_2 bilan ta'sirlashishi tufayli natriy salisilat hosil bo'ladi (Kolbe–Shmidt reaksiyasi):



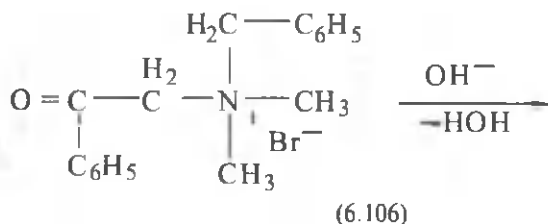
Dekarboksillanish. Karbon kislotalar, anionlarining CO_2 tib parchalanishining oson yoki qiyin borishi kislotalarning kimyotabiatiga bog'liq. Ba'zi kislotalar ularning natriyli tuzlarini ron ohak ($\text{NaOH} + \text{CaO}$) ishtirokida qizdirilgandagina dekarboksiladi. Laboratoriyada metan olish reaksiyasi bunga misoldir:

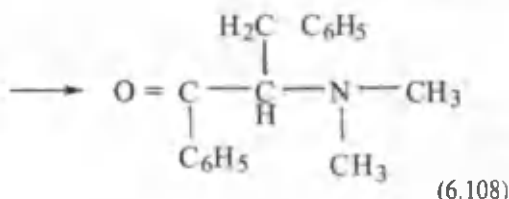
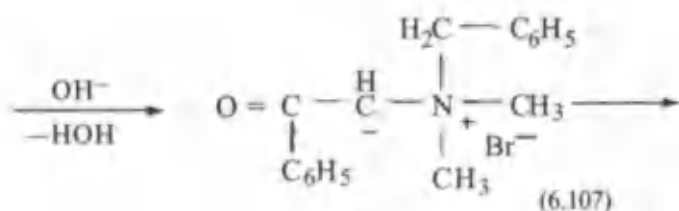
$$\text{H}_3\text{C}-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{O}^- \text{Na}^+ \xrightarrow{\text{NaOH, CaO}} \text{CH}_4 + \text{CO}_2$$
$$\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}^-}{\text{C}}} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{R}^- \xrightarrow{\text{H}^+} \text{R}-\text{H} + \text{CO}_2$$
$$\text{O}=\text{N}^+-\text{C}(\text{O}^-)-\text{C}(\text{O})-\text{O}^- \xrightarrow{-\text{CO}_2} \left[\text{O}=\text{N}^+-\text{CH}_2^- \right] \text{A}$$

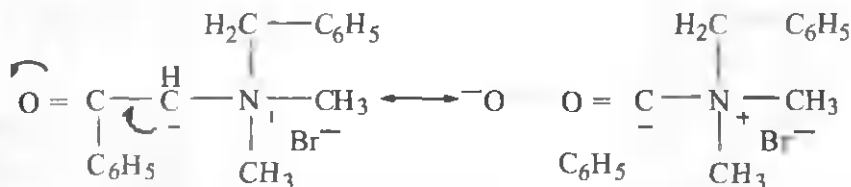
Nitroatsetatning dekarboksillanishi brom ishtirokida olib borilganda reaksiyada nitrometan emas, $\text{BrCH}_2\text{—NO}_2$ birikma hosil bo'ladi. Bu modda A karbanionning elektrofil (Br^+) bilan birikish mahsulotidir. Ketokislotalar va ularning efirlari, shuningdek, β , γ to'yinmagan kislotalar ham oson dekarboksillanadi. Chunki ulardan hosil bo'ladigan karbanionlar barqaror.

Qayta guruhlanish reaksiyalari. Karbokationlardan farq qilib, karbanionlar uchun qayta guruhlanish reaksiyalari uncha tavsifi emas. Qayta guruhlanish natijasida oldingiga nisbatan barqaror anion hosil bo'lgandagina reaksiya boradi. Alkil guruhlarining uglerod atomidan uglerodga siljishi deyarli kuzatilmaydi. Azot, kislorod, oltingugurt atomlari bilan bog'langan alkil guruhning uglerod atomi tomon siljishi esa ko'p uchraydi. Fenasil-benzil dimetilammoniy bromid (6.106) ning α -dimetilamino- β -fenilpropiofenon (6.108) ga qayta guruhlanishida benzil guruh azot atomidan uglerodga tomon siljiydi:

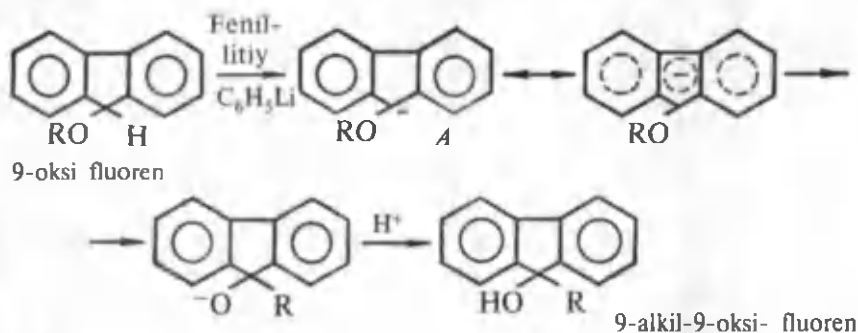




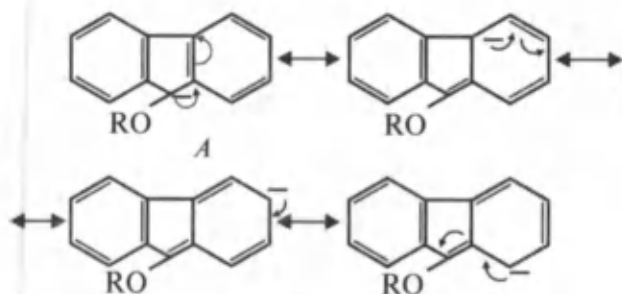
Reaksiya proton tortib oluvchi asos – ishqor ishtirokida olib boriladi. Karbanion (6.107) zaryadi karbonil guruhga delokallangani uchun oson hosil bo'ladi:



Bu tipdagi reaksiyalarni Stivens qayta guruhlanishi ham deyiladi. Siljuvchi guruh kisloroddan uglerod atomiga o'tadigan reaksiyalarga Vittig qayta guruhlanishi misoldir:

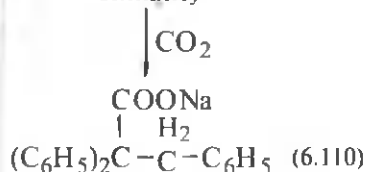
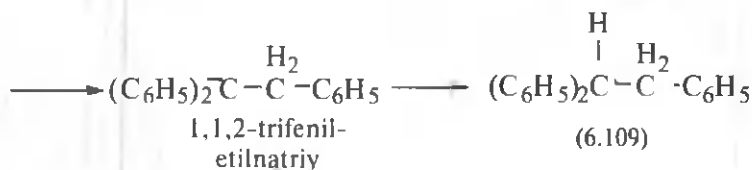
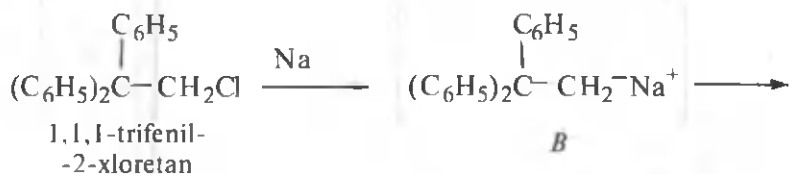


9-alkoksi-0,0'-difenilmetandagi pentadiyen halqasining $>\text{CH}_2$ guruh vodorodlari kislota tabiatli bo'lgani sababli oson ajraladi. A karbanionda zaryadning delokallanishi uchun imkoniyat mavjudligi bunga yordam beradi:

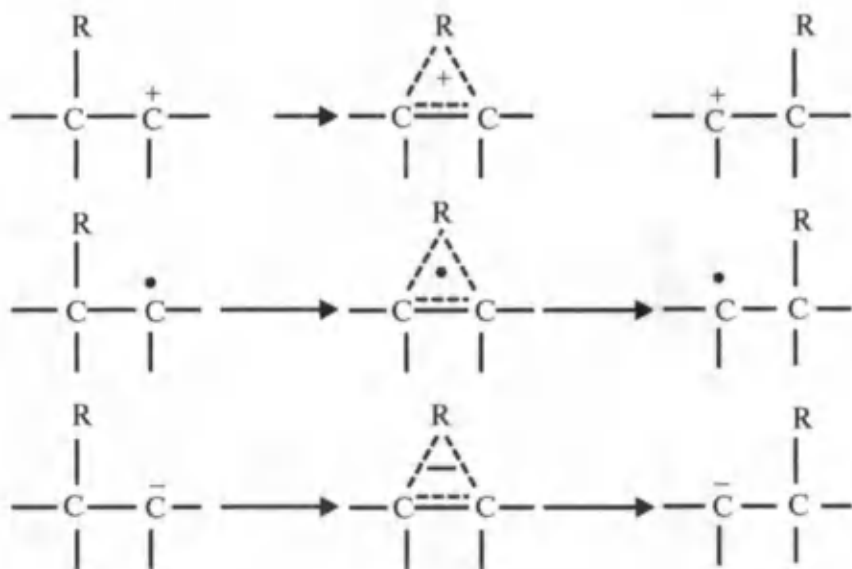


Ikkinchi halqada ham shunday delokallanish mavjud. Karbanion zaryadini kamaytiruvchi barcha omillar reaksiyani tezlashtiradi. Darhaqiqat, R — benzil, allil bo'lgan birikmalarda qayta guruhlanish reaksiyasi xona haroratida, R — metil, etil bo'lganda esa $\sim 100^\circ \text{C}$ da boradi.

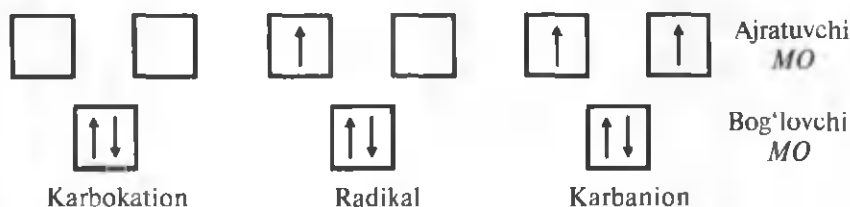
Fenil guruhining uglerod-uglerod siljishi ham kuzatilgan. Buni Grovensteyn—Simmerman qayta guruhlanishi deyiladi:



C karbanionda zaryadning delokallanishi B dagiga nisbatan kuchli. C karbanionning tuzilishi, uning protonlanishi va karboksillanishidan hosil bo'lgan mahsulotlar (6.109), (6.110) niki bilan bir xilligi tavsiya qilingan mexanizm — 1,2-fenil siljishning to'g'riligini tasdiqlaydi. Benzol halqasida elektron akseptor o'rinbosarning bo'lishi qayta guruhlanishni tezlashtiradi. Qayta guruhlanish karbokationlarda ko'proq, radikal va karbanionlarda esa juda kam kuzatilishi, qayta guruhlanish jarayonida yuzaga keladigan uch a'zoli o'tuvchan holatning barqarorligi bilan tushuntiriladi:

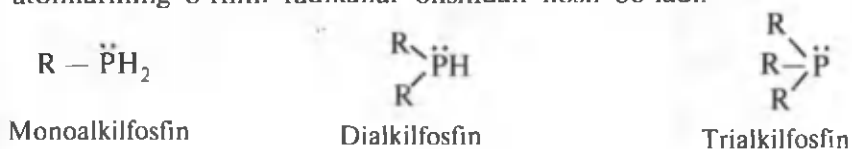


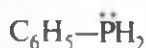
Ko'rinib turibdiki, karbokationning o'tuvchan holatida ikkita — siljuvchi guruh R ning jufti, radikalda uchta — radikalning bitta va siljuvchi guruhning ikkita, karbanionda to'rtta — anionning ikkita va siljuvchi guruhning ikkita elektronlari ishtirok etadi. Bu elektronlar o'tuvchan holat — faollangan kompleksning bog'lovchi va ajratuvchi molekulyar orbitalarini quyidagicha to'ldiradi:



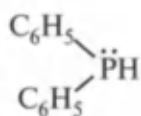
Ajratuvchi MO da elektronning mavjudligi, radikallar va karbanionlardan o'tuvchan holat vujudga kelishini qiyinlashtiradi.

Ilidlar, ularning olinishi va xossalari. Ilidlar karbanionlarning katta bir guruhini tashkil qiladi. Fosfor tutuvchi ilidlar fosforning vodorod bilan hosil qilgan birikmasi fosfin (PH_3) dagi vodorod atomlarining o'rnini radikallar olishidan hosil bo'ladi:

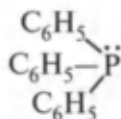




Monofenilfosfin



Difenilfosfin



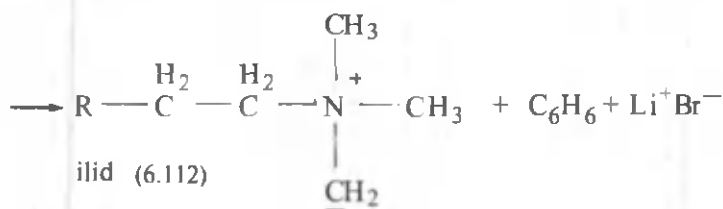
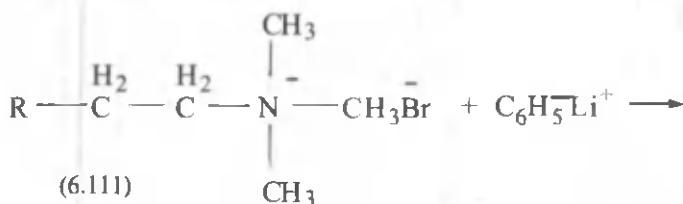
Trifenilfosfin

Uchlamchi alkil fosfinlar alkillanganda to'rtlamchi fosfoniyl asoslarning tuzi olinadi:



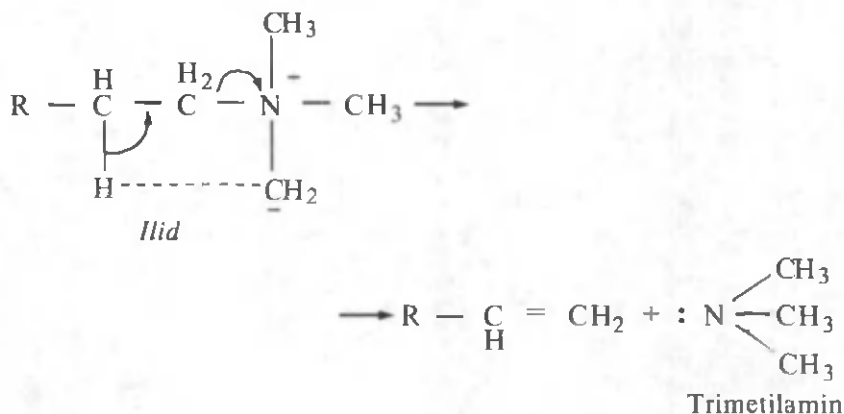
Bu tuzlarning xossalari to'rtlamchi alkilammoniy asoslar tuzlarinikiga o'xshash.

To'rtlamchi ammoniy asoslar «Xoffman parchalanishi»dan tashqari, a-holatdagi vodorod atomini proton holdida ajratishi mumkin. Natijada karbanion hosil bo'ladi. Bu anionning hozirgacha ko'rib o'tilgan karbanionlardan farqi u bipolyar iondir. Musbat zaryad oniy atom azotda, manfiy zaryad esa uglerod atomida joylashgan. Jarayon proton tortib oluvchi kuchli asoslar — fenil-litii, butillitii yoki metillitii ishtirokida boradi:



Reaksiyada kation va anion turli bo'laklarda bo'lgan tuzdan, har ikkala zaryad ham bitta molekulada joylashgan tuz olinadi. Musbat zaryadli oniy atom — N, P, S, As lar manfiy zaryadlangan uglerod bilan kovalent bog' orqali bog'langan ushbu tip birikmalar ham ilidlar hisoblanadi. "Il" - so'zi radikallarning oxirgi qo'shimchasini, "id" esa birikmaning tuz tabiatli ekanligini bildiradi.

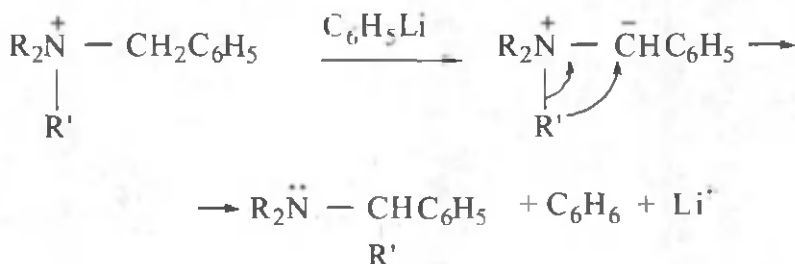
Ilid (6.112) karbanion bo'lgani uchun u kuchli asos va β -holatdan proton tortib oladi:



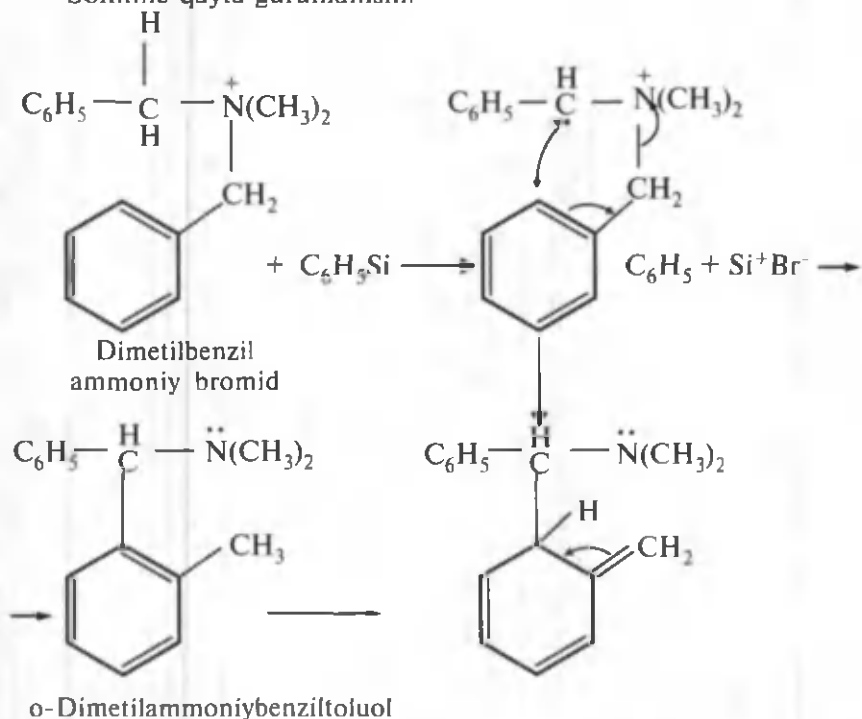
Bu mexanizm β -vodorod atomlarini deyteriyga almashtirish bilan isbotlangan. Deyteriy trimetilamin molekulasida topilgan.

Ko'pchilik azot ilidlari beqaror birikmalar hisoblanadi. Havoda saqlanganda oson parchalanadi. Shuning uchun ham ular oraliq mahsulotlar sifatida hosil bo'ladi. Azot ilidlari turli xil qayta guruhlanish reaksiyalariga moyil:

Stivens qayta guruhlanishi:



Sommle qayta guruhlanishi:

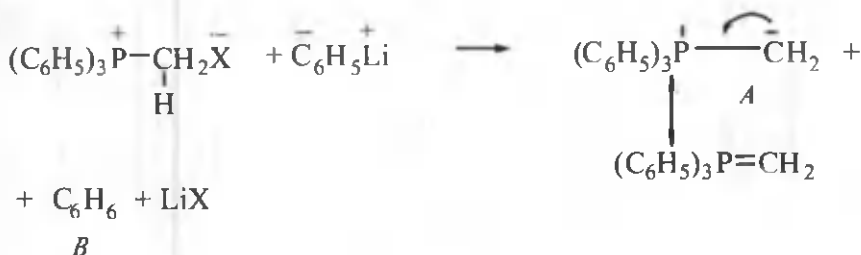


Stivens qayta guruhlanishida uch a'zoli ($\text{R}_2\text{N} - \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_5$),

Sommle qayta guruhlanishida esa besh a'zoli ($\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} - \text{N}(\text{CH}_3)_2$)

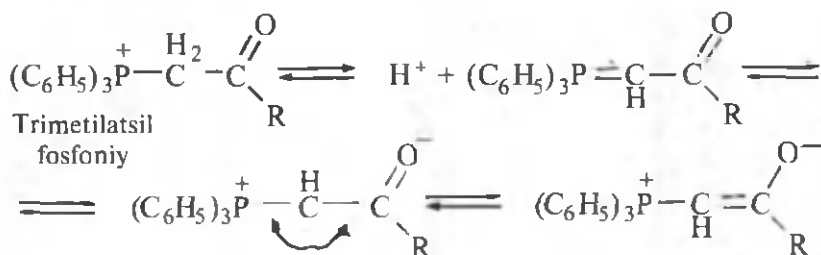
o'tuvchan holat hosil bo'ladi.

To'rtlamchi ammoniy tuzlari bilan asoslarning ta'sirlashishiga o'xshash reaksiyani to'rtlamchi fosfoniyl tuzlari ham beradi:

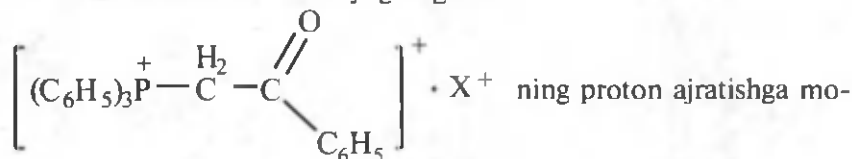


A — fosforilid, *B* esa fosforilen, alkilidenfosforan, fosfinmetilen turlicha nom bilan ataladi. *A* va *B* rezonans tuzilishlardir, Fosforiliddagi metilen guruhning vodorodlari alkil radikallariga almashishi ham mumkii. Ilid tipidagi *A* karbanion etarli darajada barqaror. Chunki manfiy zaryadni qo'shni oniy atom P^+ da delokallanadi. Agar karbanion uglerodi elektronakseptor guruhlar bilan bog'langan bo'lsa, anion barqarorligi yanada ortadi. Masalan,

atsil $\left(R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}- \right)$ tutuvchi karbanion juda barqaror:

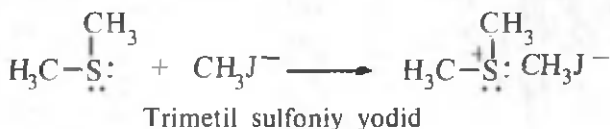


Trifenilfenasil fosfoni galogenidlar

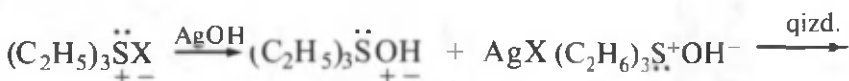


yilligi sirka kislotaniki bilan deyarli bir xil $pK_a=6,5$; (50% li spirtida). (M.M. Kabachnik, T.A. Mastryukova).

Oltingugurtli ilidlarni ham ko'rib o'tamiz. Tioefirlarni alkillab, trialkil sulfoniyl tuzlar olinadi:

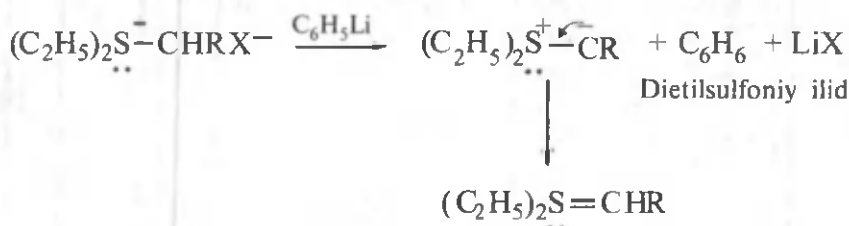


Trialkil sulfoniyl tuzlarning xossalari trialkilammoniy va trialkil fosfoniyl tuzlarinikiga o'xshaydi. Gidroksidlari ishqoriy metallarniki kabi kuchli asos va qizdirilganda parchalanadi:

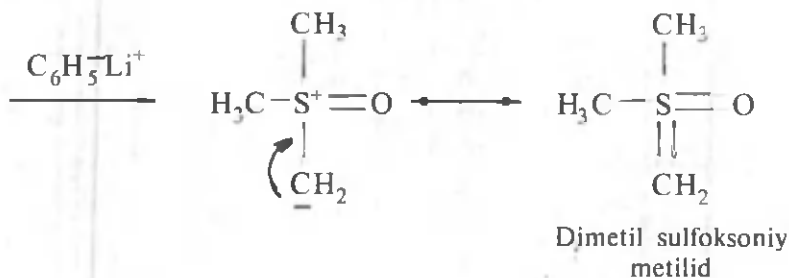
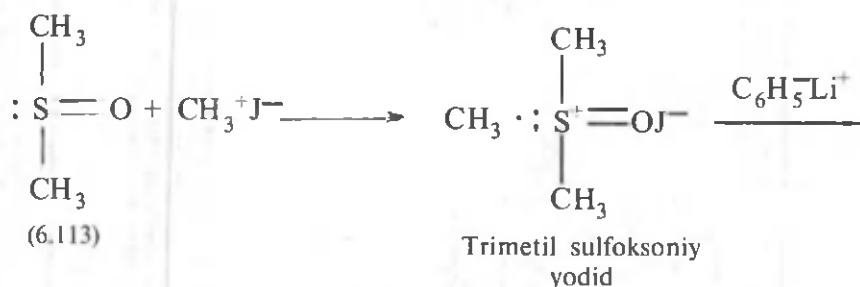




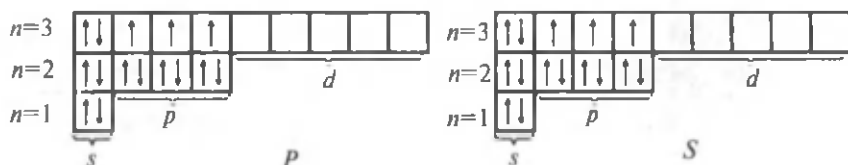
Trialkil sulfoniy galogenidlar ham trialkil fosfoniy tuzlariga o'xshab, kuchli asoslar ta'sirida proton ajratib, ilidlarga o'tadi:



Karbanion zaryadining delokallanishiga imkon beruvchi omillar sulfoniy ilid hosil bo'lishini tezlashtiradi. Dimetilsulfoksid (6.113) ni alknllab, trialkil sulfoksoniy tuzlari hosil qilinadi. Ulardan sulfoksoniy ilidlarga o'tish qiyin emas:



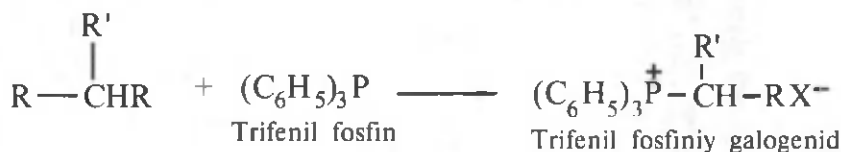
Yuqorida ilidni barqarorlashtiruvchi omil yonma-yon turgan oniy — N⁺, P⁺, S⁺ ning hamda anion uglerodi bilan bog'langan elektron akseptor atom va guruhlarining —J yoki —M ekanligi ta'kidlangan edi. Lekin tajriba natijalari karbanion-ilidlarning barqarorligi —J va —M lar vujudga keltiradigan, ya'ni kutilgan barqarorlikdan kattaligini ko'rsatadi. Bunga sabab fosfor va oltingugurt atomlarida vakant *d*- orbitalar mavjud:



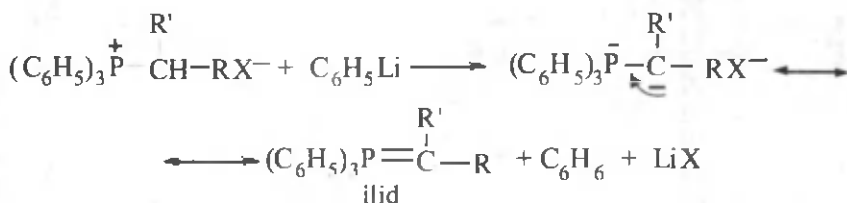
Ana shu orbitalarga karbanion elektronlari kelib joylashadi. Buni karbanion elektron juftining buluti d - orbitalarniki bilan qoplanadi ham deyiladi.

Elektronlarning bunday siljishi tufayli karbanion zaryadi kamayib, uning barqarorligi ortadi. Fosforning kovalentligi beshga, oltingugurtniki oltiga teng bo'lgani uchun birinchisi sirtqi qavat elektronlarini o'ntaga, keyingisi o'n ikkitagacha etkazishi mumkin. Ushbu holat, azot ilidlaridan farq qilib, fosfor va oltingugurtlarnikida oniy atom bilan uglerod atomi o'rtasida qo'shbog' hosil bo'lishiga imkon beradi. Qo'shbog' tufayli karbanion zaryadi kamayadi. Ilidning barqarorligi ortib, reaksiyaga kirishish faolligi susayadi. Shuning uchun ham fosfor va oltingugurt ilidlari azot ilidlari uchun xos reaksiyalarni bermaydi yoki bu reaksiyalar juda sust boradi. Qo'shbog'ning mavjudligi ilid molekulasini barqarorlashtirgani uchun fosfor va oltingugurt ilidlari reaksiyaga bipolyar ion holida emas, balki qo'shbog'li (ilen) ko'rinishda kirishadi.

Fosfoniya va sulfoniya tuzlariga proton tortib oluvchi asos ta'sir ettirib ilidlar olish mumkin. Reaksiya ikki bosqichda boradi. Birinchi bosqichda trialkil yoki fenil fosfin va tioefirlarni alkilab, oniy tuzlar hosil qilinadi:

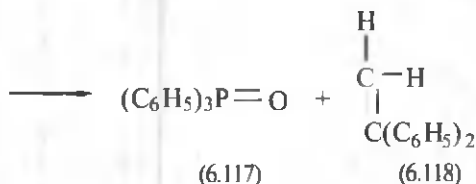
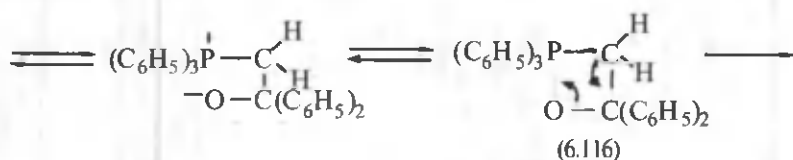
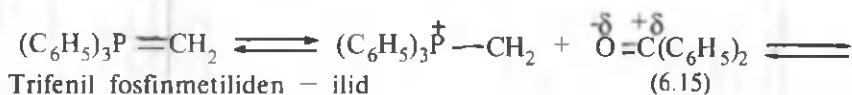


Keyingi bosqichda oniy tuz asos bilan ta'sirlashadi:



Asos sifatida ko'pincha alkogolyatlar va element organik birikmalar ishlatiladi. Tetragidrofuran yoki dimetilformamiddan erituvchi sifatida foydalaniladi.

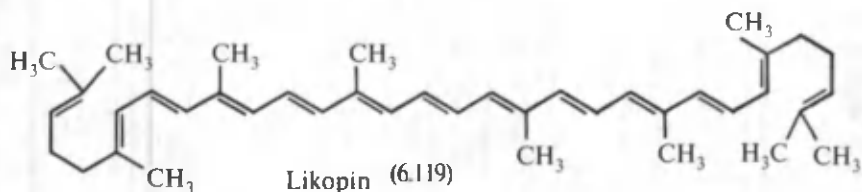
Reaksiya mexanizmi:

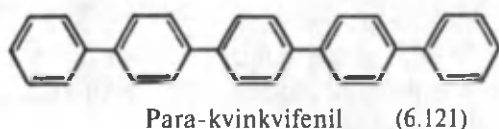
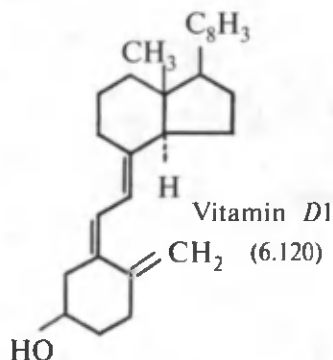


Birinchi bosqichda trifenilfosfinmetiliden-ilid keton (6.114) karbonil guruhining uglerod atomiga hujum qiladi va ilid forma betain hosil bo'ladi.

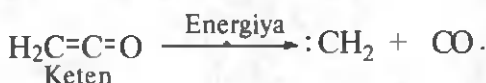
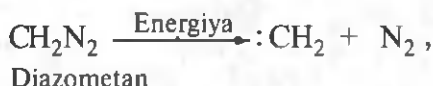
U to'rt a'zoli tsiklik o'tuvchan holat (6.116) orqali alken (6.118) va trifenilfosfin oksid (6.117) ga parchalanadi.

Reaksiya xona haroratida o'tkazilgani uchun reaksiya mahsuloti - alkendagi qo'shbog'ning o'rni avvalgiday qoladi, ya'ni jarayon davomida uning o'rni o'zgarmaydi va yangidan vujudga keladigan C=C qo'shbog'ning o'rni aniq. Vittig reaksiyasi karbonil guruh tutuvchi birikmalardan alkenlar sintez qilishda eng qulay usul hisoblanadi. Reaksiyada ishtirok etuvchi karbonil birikma va ilid turli xil o'rinbosarlarni tutishi mumkinligi e'tiborga olinsa, molekulaga qo'shbog' kiritish imkonini beruvchi Vittig reaksiyasining sintetik ahamiyatini tasavvur qilish qiyin emas. Pomidorga qizil rang beruvchi pigment — likopin (6.119), vitamin D₃ (6.120), para kvinkvifenil (6.121) va qator boshqa tabiiy birikmalar Vittig reaksiyasi yordamida sintez qilingan:

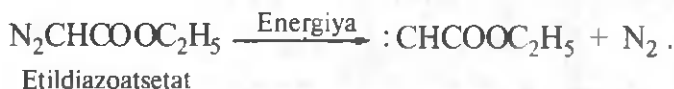
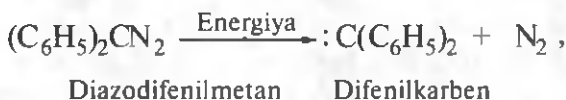




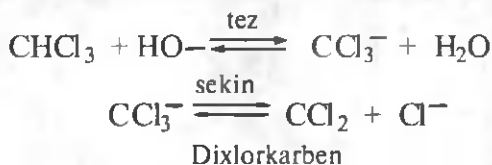
Karbenlar. Uglerod atomi formal ikki valentli bo'lgan CHR, CR₂, CRR' (R — uglevodorod radikallari yoki galogen) tipidagi birikmalarni karbenlar deyiladi. Eng oddiy karben metilen —CH₂ dir. Metilen diazometan yoki keten qizdirilganda yoki unga nur tushirilganda hosil bo'ladi:

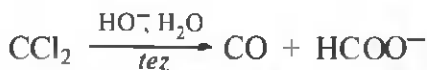


Almashingai karbenlar ham shu usulda olinadi:



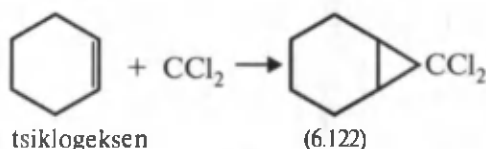
Bular kimyoviy reaksiyalarda intermediatlar sifatida hosil bo'ladi. Karbenning galoidli hosilalari — digaloid karbenlar ham intermediatlar hisoblanadi. Masalan, xloroform ishqoriy muhitda gidrolizlansa, oraliq bosqichda dioxlorkarben hosil bo'ladi deb qaraladi





Formiat anioni

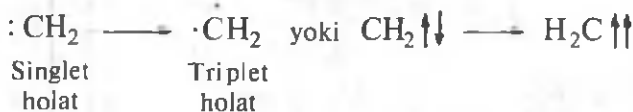
Reaksiyada haqiqatan ham dioxlorkarben hosil bo'lishi aralashmaga alkenlar kiritish bilan isbotlangan. Bunda dioxlorkarben alken bilan birikadi:



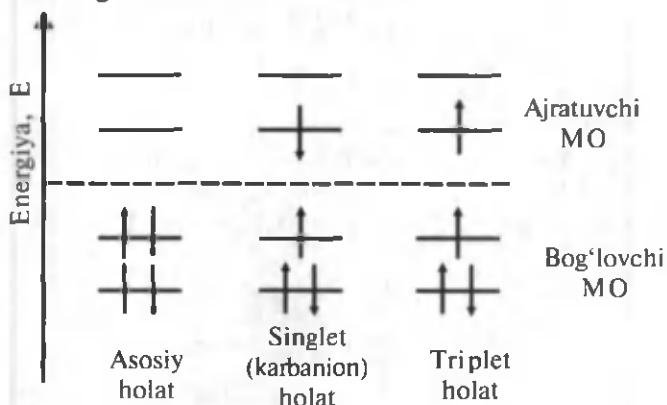
Unumi 60%

Ichiga tellur yoki selen oynaga o'xshatib surtilgan trubka orqali metilen oqimi o'tkazilganda, u ushbu metallar bilan ta'sirlashib, xuddi formaldegid asosida olinadigan polimerlar kabi birikmalar $(\text{CH}_2\text{Se})_n$ va $(\text{CH}_2\text{Te})_n$ hosil qiladi. Metilenning mavjudligi ilk bor xuddi shu reaksiya yordamida isbotlangan.

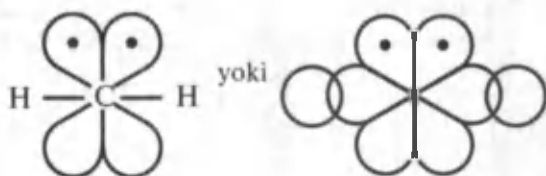
Karbenning tuzilishi ko'p yillik munozaraga sabab bo'ldi. Chunki karben ikki xil triplet – uglerod atomidagi har ikkala elektronning spinlari parallel va elektron spinlari antiparallel bo'lgan singlet tuzilishga ega bo'lishi mumkin:



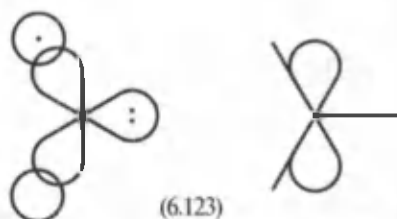
Tadqiqotlar ko'rsatishicha, karben triplet – biradikal holatda barqaror bo'lib, shu holatda singlet holatga nisbatan kam energiya tutadi. Tushunish oson bo'lsin uchun to'rtta elektron va to'rtta MO tutuvchi sistemaning holatlarini ko'rsatamiz:



Triplet holatda karben uglerodi sp -gibridlanishda bo'lib, qolgan ikkita sof p -orbital xuddi atsetilendagiga o'xshab C—C bog'ga, shuningdek, bir-biriga ham perpendikulyar joylashgan. Har qaysi p -orbitalda Gund qoidasiga binoan bittadan toq elektron joylashadi:

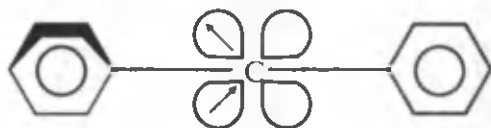


Singlet holatda esa uglerod atomi sp^2 -gibridlangan. Bitta gibrid orbitalni juftlashgan elektronlar egallaydi. Sof p -orbital molekula tekisligiga perpendikulyar holatda:



Metilendagi C—H bog'ning tajribada topilgan uzunligi 1,12 Å asetilendagi xuddi shunday bog'niki — 1,06 Å ga yaqin. Bu yuqorida bayon qilingan karbendagi uglerod atomi triplet holatda sp -gibridlanishda ekanligi haqidagi xulosani tasdiqlaydi. Bundan tashqari, karbenning triplet — biradikal holatda bo'lishi fenil karben va difenil karbenning elektron paramagnit spektrini o'rganish bilan isbotlangan.

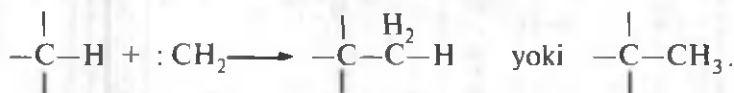
Difenil karbenning tuzilishi quyidagicha ifodalanishi mumkin:



Benzol halqalari o'zaro perpendikulyar tekisliklarda joylashgan. Ta'kidlash lozimki, karben yuzaga kelgan paytda singlet holatda bo'ladi va tezda barqaror triplet holatga o'tadi. U elektronga o'ch-elektrofil zarracha bo'lgani uchun, π - va σ -bog'larning elektron bulutiga hujum qilish oson. Singlet holatdagi karbenni o'zida umumlashmagan elektron jufti tutuvchi zarracha — karbanion deb qarash ham mumkin. U holda karben nukleofil zarrachadir.

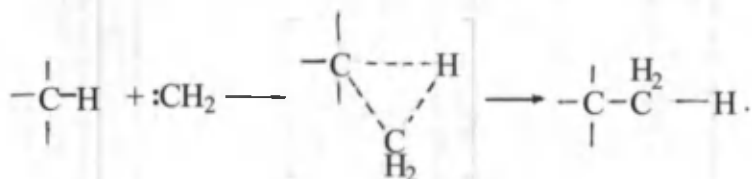
Shunday qilib, karben sharoitga qarab ikki xil — elektrofil va nukleofil xususiyat namoyon qiladi va ular tajribada kuzatiladi. Karben uchun ko'proq elektrofillik xususiyati xos.

C—H bog'ga qilinadigan hujum karbenlar uchun eng tavsifli hisoblanadi va reaksiya natijasida C—H bog' C—CH₃ ga aylanadi. Ushbu jarayonlarni «suqilib kirish» reaksiyalari deyiladi:

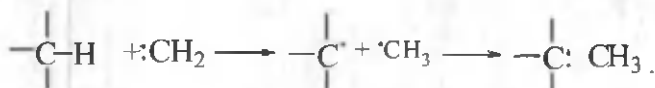


Reaksiyalar ikki xil mexanizmida borishi mumkin:

1) To'g'ridan-to'g'ri suqilib kirish

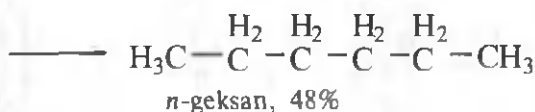
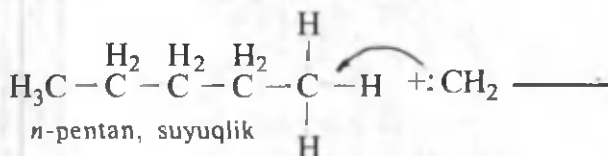


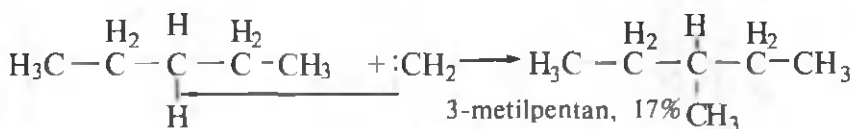
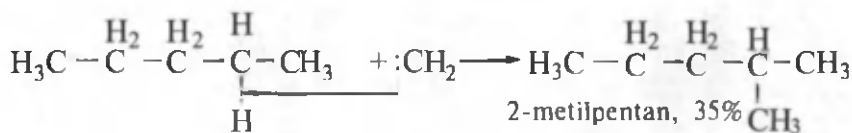
2) Ajralib birikish. Metilen birikmadan vodorodni tortib olibadi va o'zaro birika oladigan ikkita radikal hosil bo'ladi:



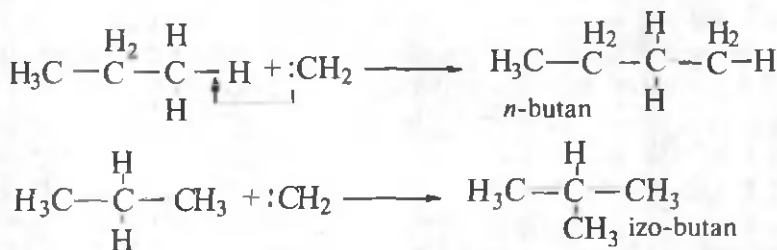
Singlet metilen birinchi, triplet holatdagisi esa ikkinchi mexanizm bo'yicha ta'sirlashadi.

Karben sintezida dastlabki mahsulot — diazometanni n-pentan eritmasida qizdiriladi. Hosil bo'ladigan metilen n-pentan bilan ta'sirlashib, uch xil mahsulot hosil qiladi:





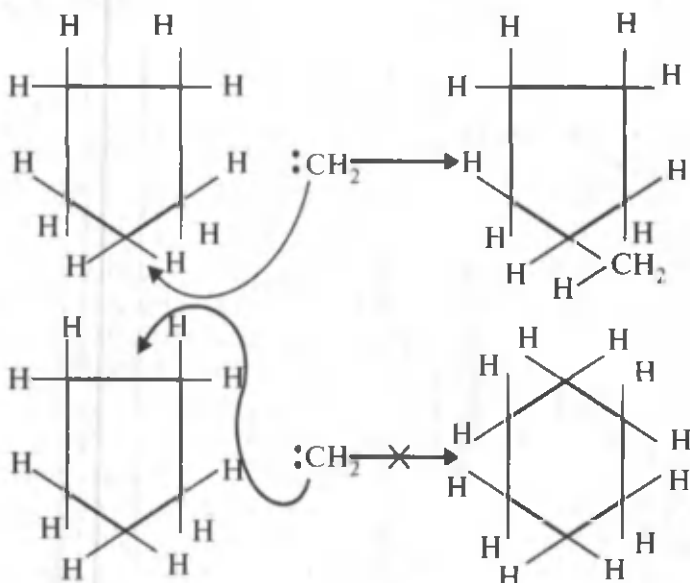
Hosil bo'ladigan *n*-geksan unumining yuqoriligi (48%) metilen boshqa radikallarga o'xshab birlamchi va ikkilamchi uglerod atomlarini tanlamasligini, ya'ni uning noselektiv reagent ekanligini ko'rsatadi. Darhaqiqat, ham metilen ikkilamchi uglerod atomlariga tanlab ta'sir etganda 2-metilpentan va 3-metilpentanlarning unumi yuqori bo'lishi kerak edi. Metilenning noselektiv reagent ekanligi, uning ajralib chiqish paytida yuqori energiyali singlet holatda bo'lishi bilan tushuntiriladi. Energiya zahirasi etarli bo'lgani uchun, birlamchi va ikkilamchi bog'ga ta'sirning ikkalasi ham reaksiyaga olib keladi. Lekin metilen ikkilamchi C—H bog'lar bilan xuddi shunday birlamchiga nisbatan oson ta'sirlashadi deb qaraladi. Masalan, u propan bilan reaksiyaga kirishganda ikki xil mahsulot — *n*-butan va izobutan hosil bo'ladi:



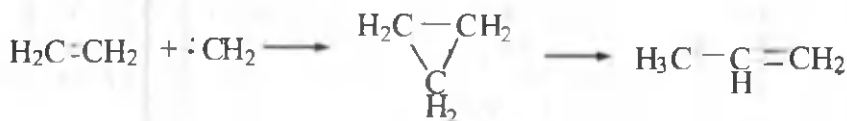
Reaksiya tenglamalaridan ko'rinadiki, metilen birlamchi C—H bog'ga ta'sir qilganda *n*-butan, ikkilamchida esa izobutan hosil bo'ladi. Ehtimollik omiliga asosan *n*-butan: izobutan nisbat 6:2 kabi bo'lishi zarur. Chunki birlamchi C—H bog'lar oltita, ikkilamchilari esa ikkita. Tajribada 7:4 nisbat aniqlangan.

Yuqoridagi reaksiyalarda *n*-geksan va *n*-butan hosil bo'lganda metilen chetki C—C bog'ga hujum qiladimi yoki C—H bog'gami degan savol tug'iladi. Chunki, metilen qaysi bog'ga ta'sir qilishidan qat'iy nazar *n*-geksan va *n*-butan hosil bo'laveradi. Bu masalani hal

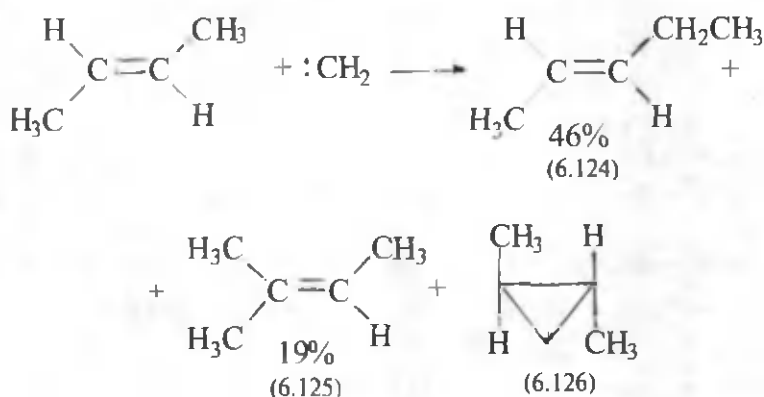
qilish uchun tsiklopentanga metilen ta'sir etdirildi va reaksiyada faqat metil tsiklopentan hosil bo'lishi kuzatildi. Hujum C—C bog'ga yo'nalganda tsiklogeksan hosil bo'lishi kerak edi:



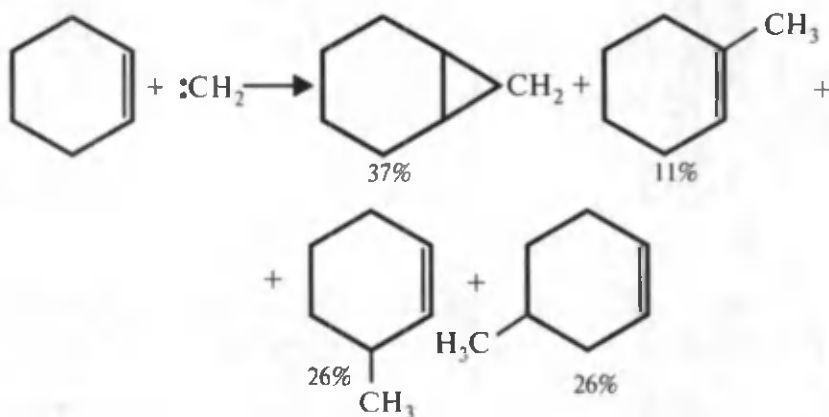
Demak, metilen C—C oddiy bog' bilan umuman ta'sirlashmaydi. U qo'shbog' elektron bulutiga hujum qiladi va qo'shbog'ga birikish reaksiyasi sodir bo'ladi. Reaksiyalar kimyoviy inert gazlar — azot, argon, uglerod II oksid atmosferasida olib boriladi. Ular to'qnashishdan oldin metilennning energiyasini kamaytirib, singlet metilenni tripletga aylantiradi. To'qnashish tufayli metilen energiyasining bir qismi inert gazga beriladi va inert gaz malekulasi «g'alayonlangan» holatga o'tadi. Reaksiya inert gazlar ishtirokida olib borilmaganda, metilen energiyasining bir qismi hosil bo'layotgai reaksiya mahsulotiga beriladi. Natijada bu mahsulot normal holatidagidan yuqori energiyaga ega bo'ladi. Uni «qaynoq molekula» deb atash qabul qilingan. Qaynoq molekula energiyani ko'p tutgani bois, reaksiyaning asosiy yo'nalishidan tashqari qo'shimcha jarayonlarning borishiga imkon tug'iladi. Masalan, etilenga karben ta'sir ettirilganda ajralayotgan tsiklopropan tezda izomerlanib propenga aylanadi:



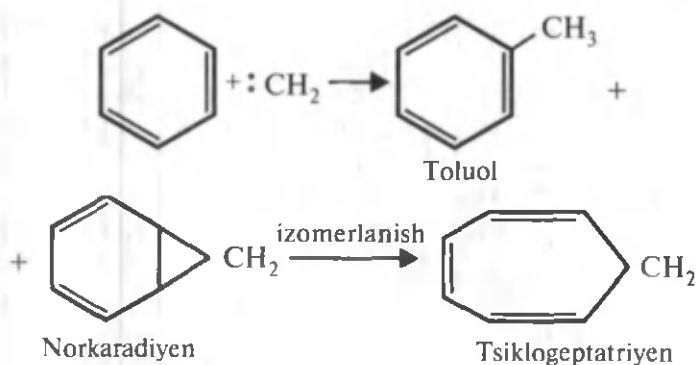
Reaksiya inert gaz ishtirokida olib borilganda, tsiklopropan reaksiyaning oxirgi mahsuloti hisoblanadi. Uni aralashmadan ajratib olish mumkin. Metilenning qo'shbog'ga birikishi stereospesifik jarayondir. Reaksiya davomida dastlabki alkenning konfiguratsiyasi o'zgarishsiz qoladi. Lekin baribir birikish, suqilib kirish reaksiyalari bilan birga kechadi. Masalan, trans-buten-2 ga karben birikkanda amilenlar (6.124) —(6.125) va trans-dimetiltsiklopropan (6.126) hosil bo'ladi:



Metilenning tsiklogeksenga ta'siridan norkoran (6.127) va metil guruhi halqaning turli qismlarida joylashgan metilsiklogeksanlar aralashmasi olinadi:



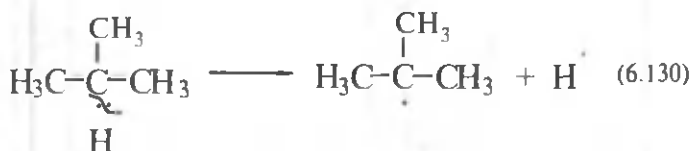
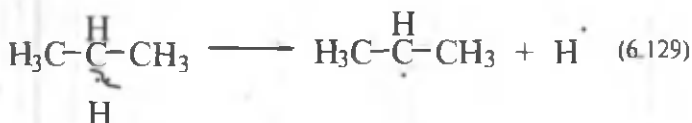
Benzol bilan boradigan reaksiya ham shunga o'xshash:



Karbenlar C—O, C—gal., C—N, C—C bog'larga «suqilib kirish», uch bog'larga hamda, azot, kislorod, fosfor kabi elementlarning umumlashmagan elektron juftiga birikish reaksiyalariga ham kirisha oladi. Bunda qo'shbo'g' yuzaga keladi va ilidlar hosil bo'ladi

Erkin radikallar. Bitta toq elektron tutuvchi atom yoki guruhni radikal, ikkita toq spinli elektronli zarrachani esa biradikal deyilishi ma'lum. $\cdot\text{O}-\text{O}\cdot$, $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\cdot$

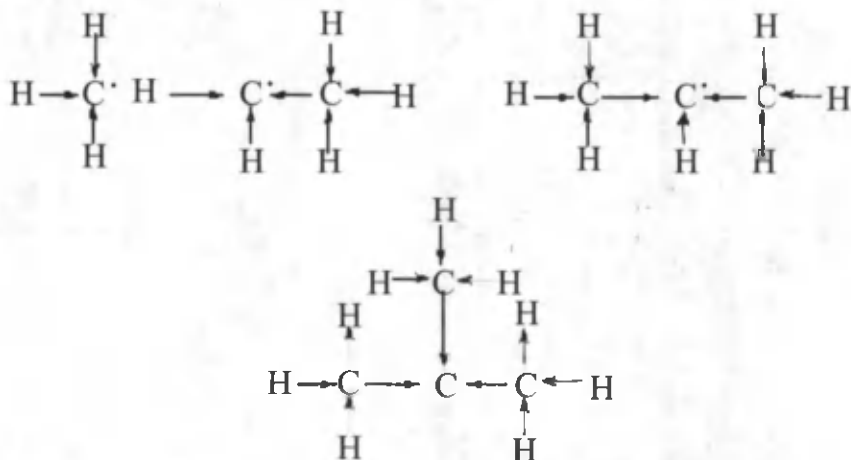
Radikallarning barqarorligiga to'xtalishdan oldin quyidagi reaksiyalarni ko'rib chiqamiz:



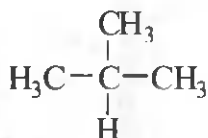
Metandan metil radikali hosil bo'lishi A da 426,76 kJ, etandan birlamchi radikal hosil bo'lgan (6.128) da 405,84 kJ, ikkilamchi (6.129) va uchlamchi (6.130) radikallar yuzaga kelganda esa muvofiq ravishda 393,29 va 380,74 kJ energiya yutilishi aniqlangan. Shunday qilib, birlamchi radikal — CH_3-CH_2 dastlabki uglevodod etanga nisbatan 405,84 kJ, uchlamchi radikal $(\text{CH}_3)_3\text{O}$ izobutanga nisbatan 380,74 kJ/mol energiyani ko'p tutadi.

Qaysi radikal o'zida kam energiya tutsa, uning oson hosil bo'lishi ayon.

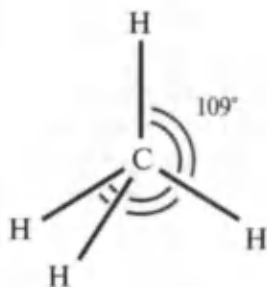
Erkin radikallar elektronga moyil guruhlar hisoblanadi. Shu boisdan radikalda elektron zichligini oshiruvchi har qanday omil radikalning barqarorligini ta'minlaydi. U holda radikallarning barqarorligi $\text{CH}_3 < \text{birlamchi} < \text{ikkilamchi} < \text{uchlamchi}$ qatorda ortadi. Chunki molekuladagi toq elektron tutuvchi uglerod atomi tomon elektron bulutlar $\text{C}-\text{H}$ va $\text{C}-\text{C}$ bog'lar bo'ylab siljiydi. Bu musbat induktiv ta'sirdir:



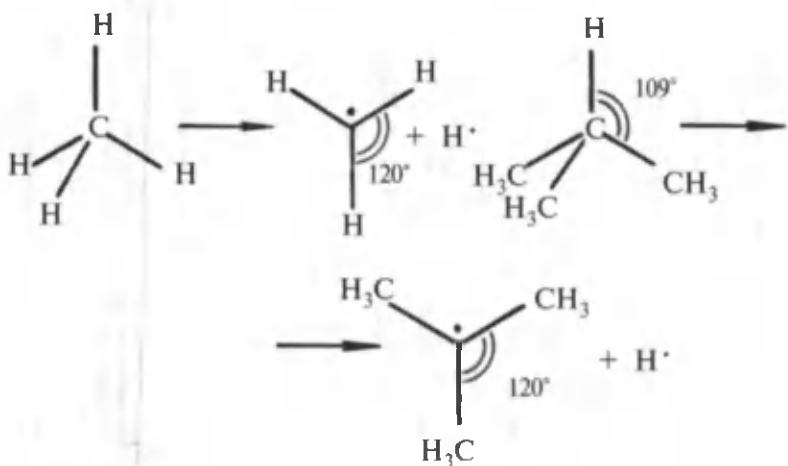
Siljish uchlamchi radikalda kuchli bo'lganidan uning elektronga bo'lgan talabi ko'proq qondirilgan. Qolaversa, metil va uchlamchi butil radikali $(\text{CH}_3)_3\text{C}^\bullet$ dagi fazoviy omillar ham uchlamchi butil radikalning barqarorligini sababchidir. Gap shundaki, metandagi bitta vodorod atomi qolgan uchtasidan itariladi. Bu itarilish izobutanda ham mavjud va u metandagiga nisbatan kuchli. Bu holda vodorod atomi hajmi katta uchta metil guruhi, jami to'qqizta vodorod atomlari bilan itarilish ta'sirga ega:



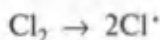
Shuning uchun ham izobutandan vodorod atomining ajralishi metandagiga nisbatan oson va vodorod atomi chiqib ketgandan keyin qolgan sistema radikal ham barqaror. Istalgan radikal yassi holatda bo'lishga intiladi. Dastlabki birikmada uglerod atomi sp^3 -, radikalda esa sp^2 - gibridlangan. Demak, radikalda

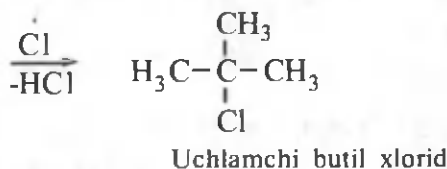
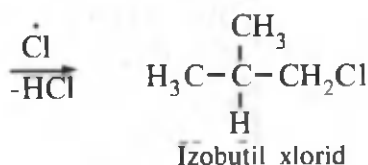
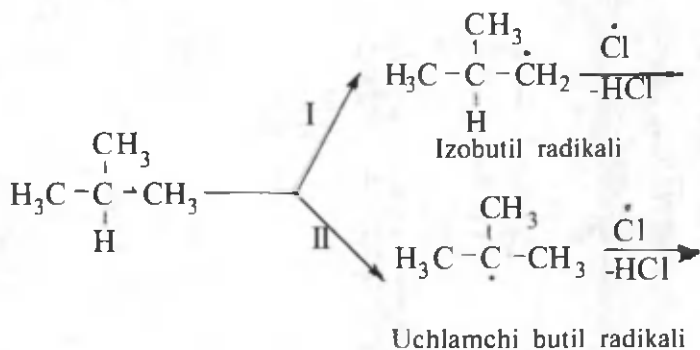


C—H bog‘lar o‘rtasidagi burchaklar 120° ga teng va vodorod atomlari bir-biridan tetraedrik holatdagidan uzoq joylashadi. Ular o‘rtasidagi itarilish minimal:



Metanga nisbatan kuchli tarmoqlangan izobutanda bunday itarilish ayniqsa kuchli darajada seziladi. Shuning uchun ham va molekulaning radikal holatga o‘tishga moyilligi kuchli. Bunda metil guruhlar bir-biridan uzoq joylashadi va ularning o‘zaro itarilish ta’siri kichik. Reaksiya davomida hosil bo‘lgan birlamchi va ikkilamchi radikallar qayta guruhlanib, nisbatan barqaror uchlamchi radikalga aylanadimi, degan savol tug‘iladi. Bunday qayta guruhlanish ionli reaksiyalarda mavjud. Bu savolga javob topish maqsadida G. Braun, G. Rassellar tomonidan izobutanning xlorlanish reaksiyasi o‘rganildi. Reaksiyada ikki xil mahsulot-izobutilxlorid va uchlamchi butilxlorid 2:1 nisbatda hosil bo‘lishi aniqlandi:

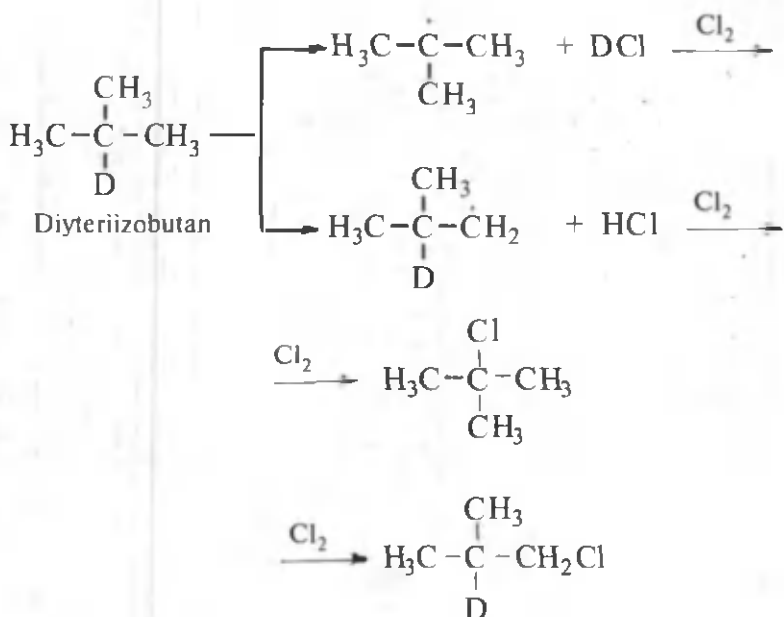




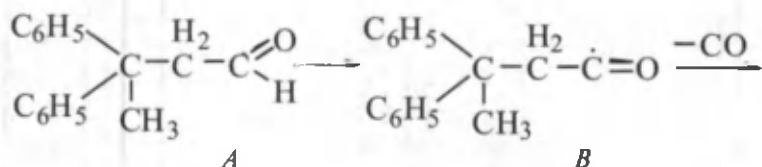
Jarayon davomida birlamchi izobutil radikal qayta guruhlanib, nisbatan barqaror uchlamchi butil radikalga aylanadi:

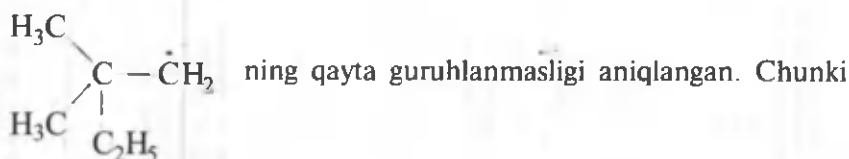


Unday bo'lsa, uchlamchi butil xloridning qanchasi izobutan-dan uchlamchi vodorod atomi ajralishi – II yo'nalish natijasida, qancha qismi izobutil radikalining qayta guruhlanishi tufayli (III yo'nalish) hosil bo'lganligini aniqlash zarur bo'ladi. Boshqacha aytganda, reaksiyada qancha birlamchi vodorod atomi ajralsa, shuncha molekula izobutil xlorid, qancha uchlamchi vodorod atomi chiqib ketsa, shuncha uchlamchi butilxlorid hosil bo'lish-bo'l-masligini bilish lozim. Buni aniqlash maqsadida izobutandagi uchlamchi vodorod atomi deyteriyga almashtirilib, hosil bo'lgan izobutan xlorlandi:



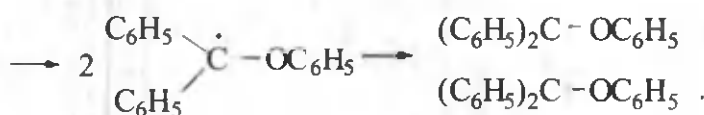
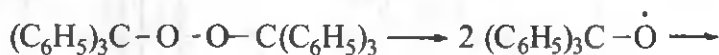
Hosil bo'lgan uchlamchi butil xlorid va izobutil xlorid miqdorlarining nisbati, vodorod xlorid va deyteriy xloridlar miqdorlari nisbatiga teng. Bu izobutandan qancha birlamchi va uchlamchi vodorod atomlari ajralsa, shuncha miqdorda izobutil va uchlamchi butil xlorid hosil bo'lishini ko'rsatadi, ya'ni ikkilamchi radikal $\rightarrow$ uchlamchi radikal qayta guruhlanish sodir bo'lmaydi. Sodir bo'lganda uchlamchi butil xlorid:izobutilxlorid nisbat, vodorod xlorid:deyteriy xlorid nisbatidan katta bo'lishi kerak edi. Chunki uchlamchi butilxloridning bir qismi qayta guruhlanish natijasida izobutil radikalidan hosil bo'ladi. Demak, radikal reaksiyalar uchun qayta guruhlanish xos emas. Lekin qayta guruhlanish barqaror fenil radikallari ishtirok etuvchi reaksiyalarda kuzatilishi mumkin. Ularda yagona elektron ugleroddan - uglerodga yoki boshqa atomdan uglerodga o'tadi. Birinchi tip o'tish kuza-tiladigan reaksiyaga misol keltiramiz:





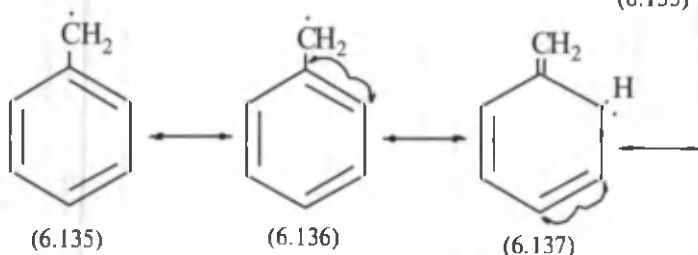
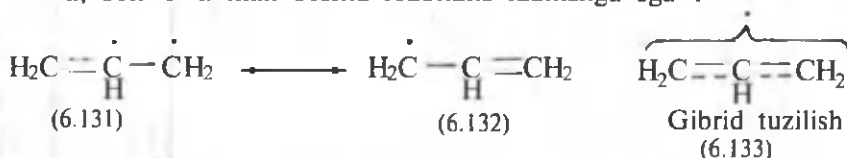
unda H radikalidagidek imkoniyati yo'q.

Ikkinchi tip qayta guruhlanishga misol :

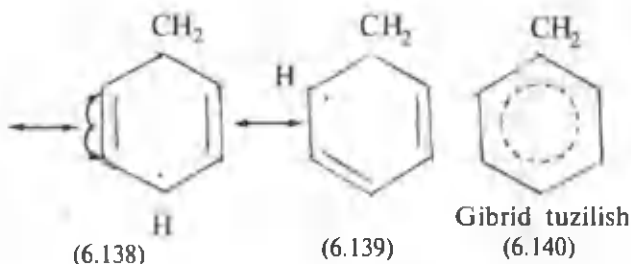


Allil $\text{CH}_2=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ va benzil $\text{C}_6\text{H}_5-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ radikallari uchlamchi radikalga nisbatan barqaror. Propilendan allil radikali hosil bo'lishida 38,03 kJ/mol, toluolning benzil radikaliga aylanishda esa 326,35 kJ/mol yutilishi buni tasdiqlaydi. Metandan metil radikali hosil bo'lishida 426,76 kJ/mol energiya yutilishini eslatib o'tamiz.

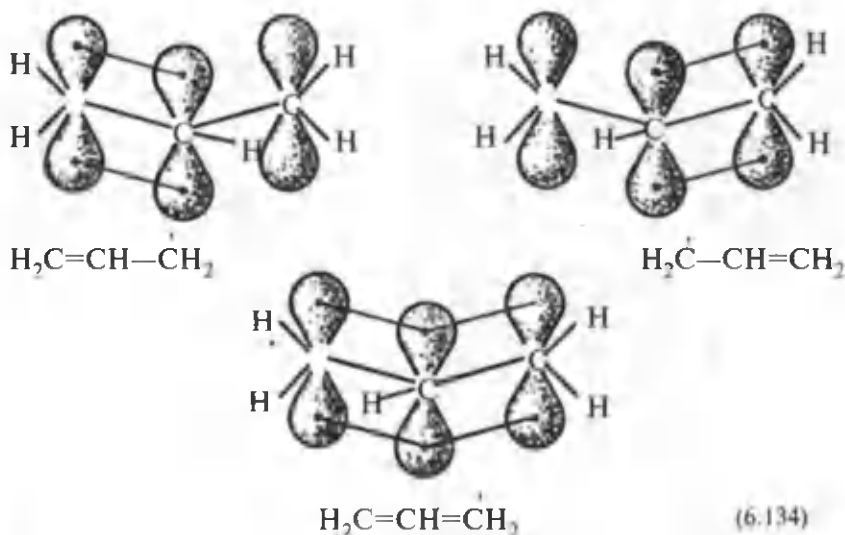
Allil radikali xuddi shunday metilga nisbatan 104,60 kJ (426,76—322,16) kJ ga, uchlamchi $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]$ radikalga nisbatan 93,68 (415,84—322,16) kJga barqaror. Shunga o'xshash, benzil radikali metilga nisbatan 100,41 kJ/mol, uchlamchi radikalga nisbatan 79,43 kJ/mol energiyani kam tutadi. Allil va benzil radikallarining barqarorligi rezonans tufaylidir. Allil radikali esa ikkita, benzil radikali beshta rezonans tuzilishga ega*.



* $\rightarrow$ yoki $\leftarrow$ kabi strelka bitta elektron siljishini ko'rsatadi.



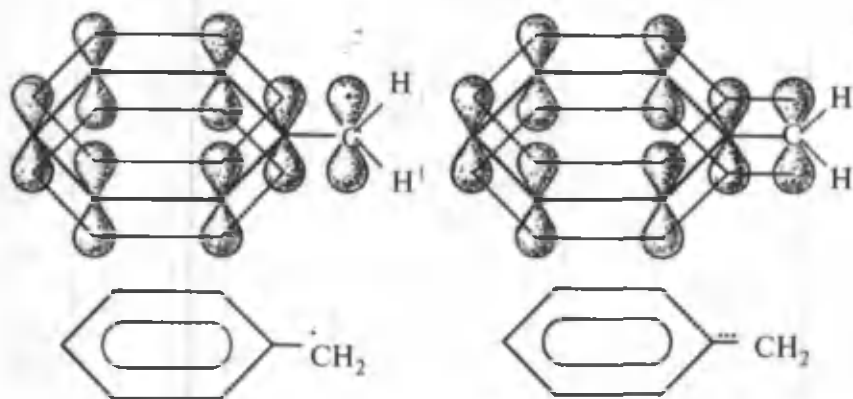
(6.131) va (6.132) tuzilishlar ekvivalentdir. (6.137) — (6.139) tuzilishlar ham xuddi shunday. Allil radikalidagi C—C bog'lar uzunliklari qo'sh va oddiy bog'lar oralig'ida bo'lib, toq elektron (6.131) va (6.132) tuzilishlardagi singari joylashgan. Biroq bir uglerod atomida lokallanmasdan, 6.133 kabi uchala uglerod atomlarida ham tarqalgan, ya'ni radikalidagi p -orbitalni band qilib turgan yagona elektron buluti qo'sh bog'ning π -elektron buluti bilan qoplangan:



Allil radikalining rezonans tufayli vujudga keladigan barqarorligi propilen molekulasinikidan yuqori. Chunki propilenda rezonans mavjud emas**. Rezonans tufayli kelib chiqadigan barqarorlik benzil radikalida toluolga nisbatan kuchli. Sababi toluolga ikkita

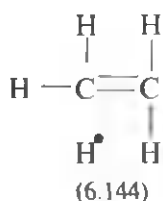
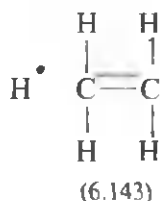
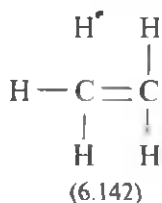
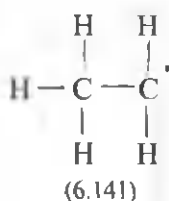
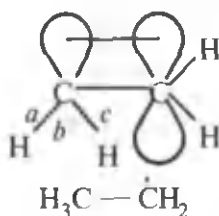
** Bu o'rinda faqat rezonans tufayli vujudga keladigan barqarorlik ko'zda tutilgan. Aslida allil radikali propilenga nisbatan 322,168 kJ energiyani ko'p tutadi, ya'ni beqaror.

Kekule tuzilishlari, benzil radikaliga esa beshta rezonans tuzilish muvofiq keladi. Benzil radikalida delokallashtirish p -orbitaldagi yagona elektron bulutining benzol halqasi π -elektron buluti bilan qoplanishi tufayli amalga oshadi:



Radikalidagi yon zanjir $-\text{CH}_2$ guruhning vodorodlari benzol halqasi bilan bitta tekislikda yotadi va shundagina shu guruhdagi yagona elektron joylashgan p -orbital qo'shbog' orbitali bilan parallel joylashadi va qoplanadi.

Alkil radikallarning barqarorligiga $\text{C}-\text{H}$ bog'ning juda zaif bo'lsa ham qutbliligi, ya'ni $+J$ sababchi ekanligi takidlangan edi. Lekin alkil radikallar barqarorligini σ - p -tutashish — giperkon'yugasiya ta'sir ham oshiradi. Etil radikalida p -orbitaldagi toq elektron buluti ikkinchi uglerod atomidagi $\text{C}-\text{H}$ bog'larning elektron buluti bilan «uzoqdan» qoplanadi (III bob). Shunga ko'ra etil radikali to'rtta rezonans tuzilishga ega deb qaraladi:

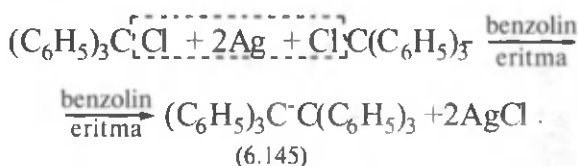


Qoplanish natijasida bu qoplanish qaysi C—H (*a*, *b*, *s*) bog' buluti bilan yuzaga kelishidan qat'iy nazar, C—H bog'lar bir oz qisqarib, qisman qo'shbog' tabiatli bo'lib qoladi. Tajribada C—C bog' uzunligi haqiqatan ham, oddiy va qo'shbog' oralig'ida bo'lishi aniqlangan.

(6.141) — (6.144) rezonans tuzilishlar tufayli vujudga keladigan etil radikalining barqarorligi allil radikalini kiga nisbatan juda kam bo'lmasa ham, u ancha sezilarli. Masalan, rezonans tufayli etil radikali metilga nisbatan 20,84 kJ (426,76–415,84) kJ ga barqaror. Chunki metil radikalida bunday rezonans mavjud emas. Radikal zanjiri uzayib va tarmoqlanib borgan sari rezonans tuzilishlar soni ko'paygani uchun radikalning barqarorligi ham ortadi.

Izopropil radikali oltita rezonans tuzilishga ega bo'lsa, uchlamchi butil radikalda ular to'qqizta. Ta'kidlash kerakki, radikallarning barqarorligi nisbiy tushunchadir. Ko'rib chiqilgan radikallarning birontasi ham erkin holda ajratib olingan emas. Ularning ko'pchiligi sekundning mingdan bir ulushlaricha vaqt davomida mavjud bo'luvchi, reaksiyaga kirishish qobiliyati kuchli, yuqori energiya tutuvchi g'oyat beqaror zarrachalardir. Lekin yashash davri uzoq bo'lgan radikallar ham kuzatilgan.

Barqaror radikallar. Dastavval topilgan va uzoq yashovchi radikallardan biri trifenilmetil radikalidir. Uni 1900- yili Mozes Gomberg kashf qilgan. Gomberg to'la fenillangan metan va etan hosilalarining sintezi bilan shug'ullangan. U trifenilxlometan molekulasiga kumush, rux, simob kabi metallar ta'sir ettirib, ya'ni Vyurs reaksiyasi yordamida ikki molekulani biriktirib, geksafeniletan olmoqchi bo'lgan:

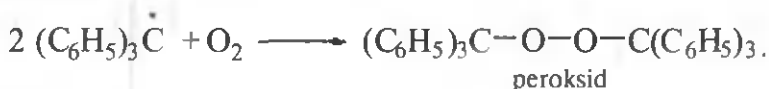


Geksafeniletan

Benzol bug'latilgandan keyin qolgan oq kristall modda ($t_{\text{suyuq}}=185^\circ\text{C}$) tahlil qilinganda uning tarkibida 88% uglerod va 6% vodorod borligi hammasi bo'lib 94% elementlar miqdori aniqlangan. Gomberg qolgan 6% miqdor kislorod hissasiga to'g'ri keladi va sintez qilingan modda uglevodorod emas, balki $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{O}_2$ tarkibli kislorod tutuvchi birikma deb taxmin qildi. Gomberg sintezni inert gaz—karbonat angidridli muhitda takrorladi. Benzolli

eritmadan havosiz muhitda erituvchi bug'latilganda rangsiz kristall modda hosil bo'ldi. Uning tarkibi geksafeniletanga to'g'ri keladi. Benzolli eritma havoga olib chiqilganda havodagi kislorod bilan shiddatli ta'sirlashdi. Erituvchi bug'latilgandan keyin esa oq rangli ($t_{\text{suyug}} = 185^{\circ}\text{C}$) va $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{O}_2$ tarkibli birikma hosil bo'ldi.

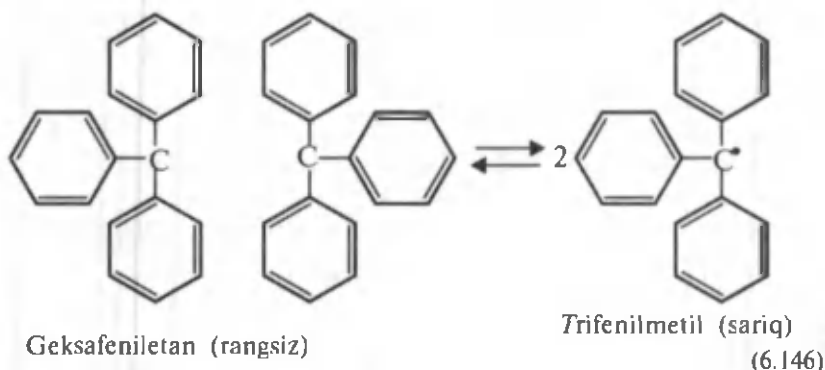
Eritmaning kislorod ishtirokisiz xlor, brom va yod bilan shiddatli ta'sirlashishi ham aniqlandi. Tarkibi geksafeniletanga mos keladigan birikma biror erituvchida eritilganda dastlab eritmaning rangsiz bo'lib, asta-sekin sarg'aya boshlashi, vaqt o'tishi bilan sariq rangning tuqlashuvi, nihoyat erituvchi bug'latilgandan keyin yana rangsiz ($t_{\text{suyug}} = 147^{\circ}\text{C}$ parchalanish bilan) modda hosil bo'lishi kuzatilgan:



Galogenlar Cl_2 , Br_2 , J_2 bilan ta'sirlashganda trifenilgaloid metan hosil bo'ldi:



Kuzatilgan o'zgarishlarni quyidagicha izohlandi. Dastlab ikki molekula trifenilxlormetandan galogen ajraladi, va geksafeniletan hosil bo'ladi (6.145). Geksafeniletan esa ikkita trifenilmetil radikaliga aylanadi:



(6.146) tenglamada muvozanat chapga siljigan. Chunki geksafeniletan inert erituvchilarda juda kam dissotsiatsiyalanadi ($K_{\text{diss}} = 2,2 \cdot 10^{-4}$, 24°C da). Shunga qaramasdan, jarayonda muvozanat juda tez qaror topadi. Hosil bo'lgan trifenilmetil-radikal havo kislorodi bilan ta'sirlashib, nisbatan barqaror peroksidga o'tadi. Bu radikal-

ning sarflanishiga va muvozanatning o'ngga, geksafeniletanning dissotsiatsiyanishi kuchayish tomonga siljishiga sabab bo'ladi.

Dissotsiatsiya darajasining eritma konsentrasiyasi va haroratga bog'liqligi ayon. Eritma suyultirilganda va harorat oshirilganda dissotsiatsiyanish kuchayadi. Eritmadagi erkin radikallar miqdori 10% ga, juda suyultirilgan eritmalarda 100% ga tengligi aniqlangan. Shunga o'xshash, geksafeniletanning benzoldagi 0,07% li eritmasi 13°C da 18% radikal tutsa, 43°C da bu miqdor 42% ni tashkil qiladi.

Dissotsiatsiya darajasini amalda o'lchashning bir necha usuli mavjud bo'lib, bulardan ba'zilarini ko'rib o'tamiz. Dastlab qo'llanilgan usulga ko'ra, ebulioskopiya va krioskopiya yordamida, dissotsiatsiyanmagan va dissotsiatsiyanish natijasida hosil bo'lgan qismlardan iborat aralashmaning o'rtacha molekulyar massasi topiladi. U geksafeniletan (M_g) va trifenilmetil (M_t) qiymatlari oralig'ida bo'ladi.

Keyin $\alpha = (M_g/M_{o,r}) - 1$ formuladan α hisoblanadi. Lekin bu usulda geksafeniletan uchun aniq natijalar olish qiyin. Boshqa usul kolorimetrik o'lchashlarga asoslangan. Buger-Lambert-Beer qonuniga ko'ra, eritma yutib qoladigan nur intensivligi eritma rangining to'liq darajasiga, bu kattalik esa eritmada rang hosil qiluvchi modda konsentrasiyasiga proporsional va eritma suyultirilishi yutilgan nur miqdori doimiy qoladi. Sababi nur yutuvchi molekullar sonida o'zgarish bo'lmaydi. Erituvchi erigan rangli modda bilan kimyoviy ta'sirlashadigan hollarda, bunday eritamalar yuqoridagi qonuniyatga bo'ysunmaydi va eritma suyultirilishi bilan yutiladigan nur miqdori o'zgaradi. Trifenilmetil radikali eritmasi suyultirilganda muvozanat radikallar hosil bo'lish tomoniga siljigani uchun, radikallarning erituvchi bilan ta'sirlashishi tufayli eritma rangi quyuqlashadi. Quyuqlashish darajasi yoki molekulyar ekstinksiyani o'lchab, quyidagi formuladan geksafeniletanning trifenilmetil radikallariga dissotsiatsiyanish darajasi α ni topiladi:

$$\alpha = \frac{\epsilon}{\epsilon_{\infty}}.$$

Bunda: ϵ — eritmaning biror C konsentratsiyasidagi, ϵ_{∞} — eritma cheksiz suyultirilgandagi molekulyar ekstinksiya.

Eritma cheksiz suyultirilganda undagi geksafeniletan molekullarining barchasi dissotsiatsiyalangan holatda bo'ladi. Eritmaning yanada suyultirilishi bilan rang o'zgarmaydi. Bu noorganik kimyoda kuchsiz elektrolit eritmasini asta-sekin suyultira berib, har gal eritmaning elektr o'tkazuvchanligini o'lchashga o'xshaydi. Elek-

trolit — kislota, tuz, asos eritmasi cheksiz suyultirilganda uning elektr o'tkazuvchanligi oshib borib, pirovardida o'zgarmay qoladi, chunki barcha molekulalar dissotsiatsiyalangan. Eritmada elektr tokini ionlar tashigani uchun, ionlar soni o'zgarmaganidan, ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik ham doimiy bo'lib qoladi

($\frac{\lambda_c}{\lambda_m} = K = \alpha$). Kolorimetrik usulda yetarlicha darajada aniq ma'lumotlar olingan. Masalan, geksafeniletanning benzoldagi eritmasi uchun shu usul yordamida aniqlangan natijalar quyidagicha. V-litrlarda olingan 1 mol geksafeniletan tutuvchi eritmaning hajmi:

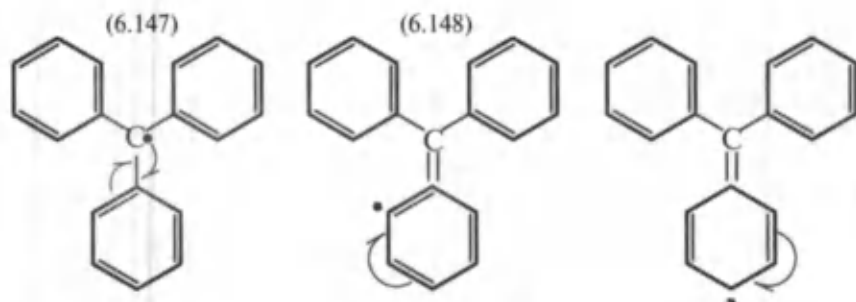
V	12,5	98	885	25700	7600	∞
Dissotsiatsiya	3,6	9,5	22,8	77,5	90	100

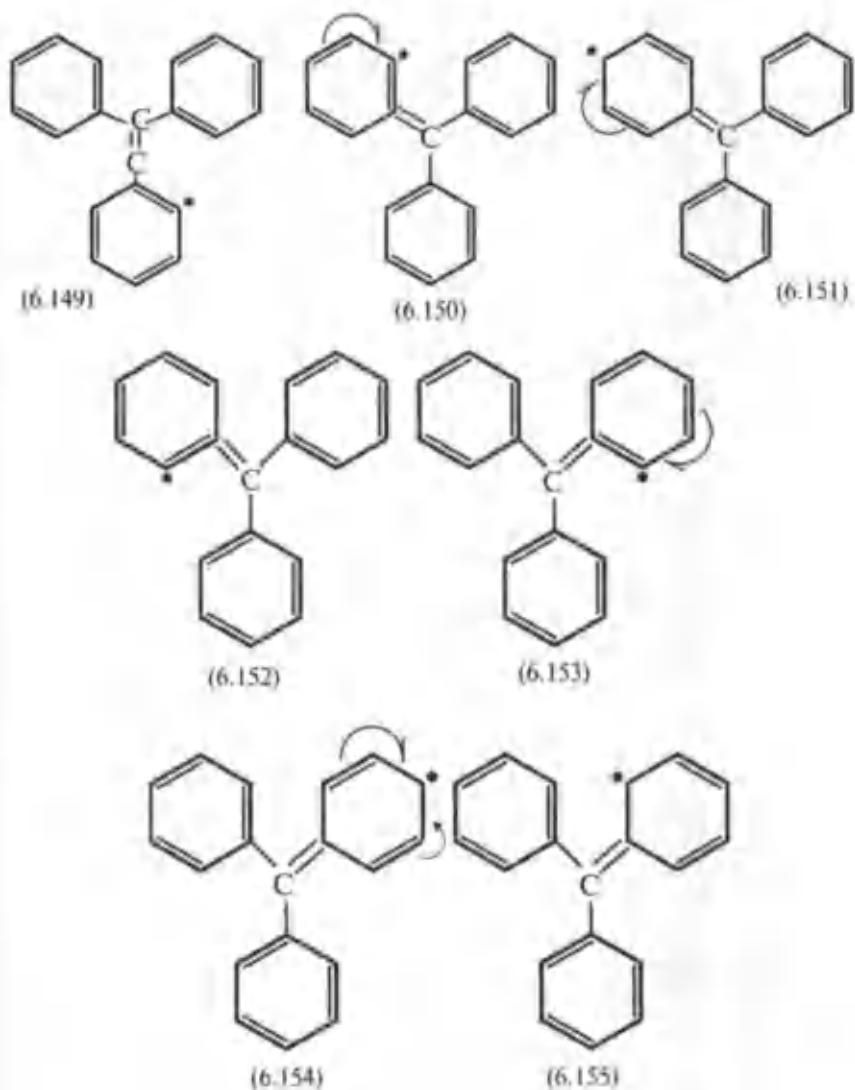
Bunda $K=4,1 \cdot 10^{-4}$ ga tengligi topilgan. Eritma suyultirilganda K o'zgarmaydi. Dissotsiatsiya darajasining harorat ko'tarilishi bilan ortishi shu usulda ham isbotlangan. Geksafeniletanning 0,07% li benzoldagi eritmasi uchun dissotsiatsiya darajasi qiymatlari quyidagicha:

13° C	18%
30° C	30%
43° C	42%

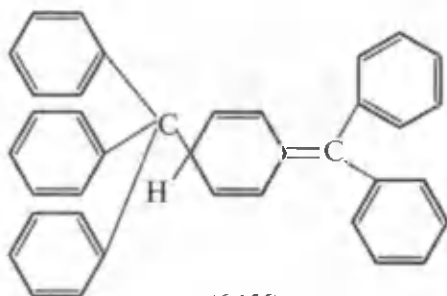
Trifenilmetil radikalni barqarorligining yuqori bo'lishiga avvalo, hosil bo'ladigan trifenilmetilning geksafeniletanga nisbatan barqarorligi, qolaversa, fazoviy omillar sababchidir.

Trifenilmetilning barqarorligi eng avvalo, rezonans tufaylidir. Radikalning toq elektroni uglerod atomida hamda uchchala fenil halqalaridagi orto-, para- holatlarda delokallanadi (6.147) — (6.155):



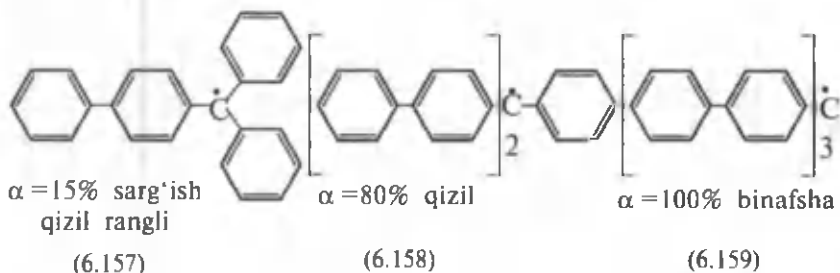


Trifenilmetil radikali uchun o'nta rezonans tuzilish muvofiq kelishi ko'rinib turibdi. Rezonans sistemani barqaror qilganidan, radikal geksafeniletanga nisbatan ancha barqaror. Geksfeniletandagi ikkita uglerod atomi tetraedrik konfiguratsiyaga ega. Ushbu uglerod atomlari bilan bog'langan uchta benzol halqalari bitta tekislikda yotmaydi va shu boisdan benzol halqalarida rezonans mavjud emas. Keyingi tadqiqotlar geksfeniletan (6.156) kabi tuzilishga ega ekanligini ko'rsatdi:

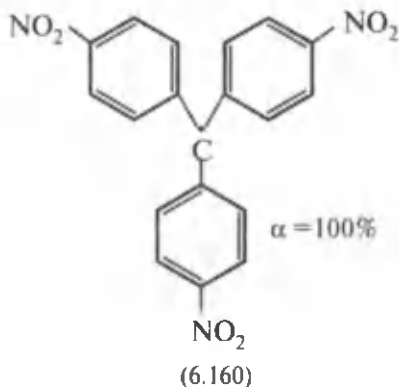


(6.156)

Hosil bo'ladigan radikaldagi toq elektronning delokallashtirishini kuchaytiruvchi har qanday omil dissotsiatsiyanishni oshiradi. Shunga ko'ra, (6.157) —(6.159) difenilmetil radikallar barqaror va hatto trifenilmetil (6.159) qayta assotsiatsiyanib, dastlabki molekulaga o'tmaydi:

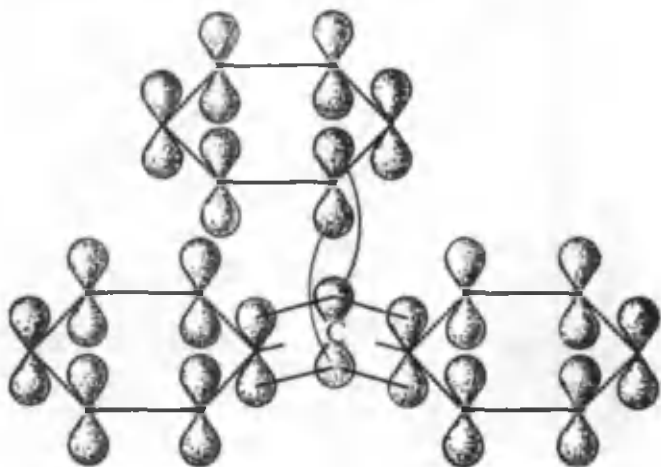


Aromatik halqalarga o'rinbosarlarning kiritilsa, radikalning barqarorligi oshadi. Masalan, (*n*-trinitrofenil)- metan ham tribifenilmetilga o'xshab assotsiatsiyanmaydi:

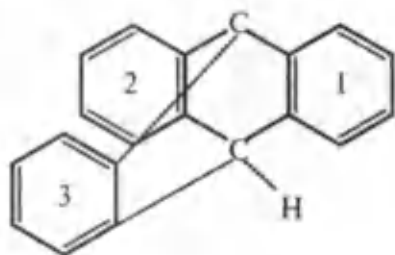


Radikaldagi toq elektronning delokallanishiga xalal beruvchi omillar, radikalning hosil bo'lishini qiyinlashtiradi. Bunga, radikaldagi benzol halqalarining bitta tekislikda yotmasligi sababchidir. Natijada delokallanish qiyinlashadi yoki umuman amalga oshirmaydi.

A formulada delokallanish mavjud bo'lgan holat ko'rsatilgan:



Uchta benzol halqasi ham bitta tekislikda, halqalardagi p -orbitallar esa ularga perpendikulyar joylashgan. Radikal uglerodidagi p -orbital uchta halqadagi 18 ta p -orbitallar bilan aynan bir xil yo'nalishda joylashgan va ular o'zaro qoplangan bo'ladi. Halqalar bitta tekislikda yotmasa, bunday qoplanish yuzaga kelmagan bo'lardi. Triptisil radikali (6.161) da delokallanish mavjud emas:

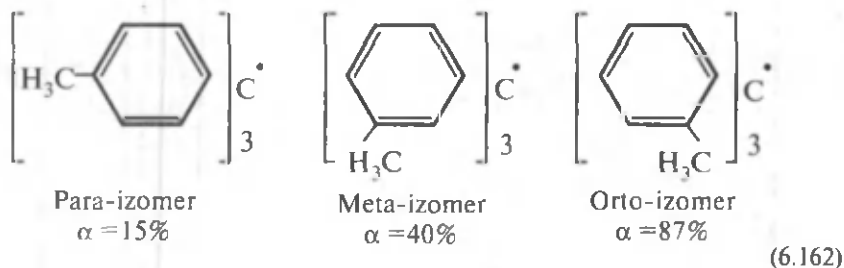


Radikal beqaror, undagi uchta benzol halqasidan ikkitasi 1,2,3 esa boshqa tekislikda yotgani uchun delokallanish mavjud emas. Shuningdek,

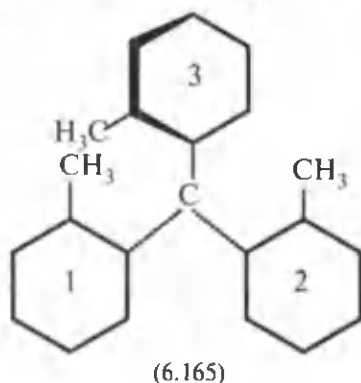
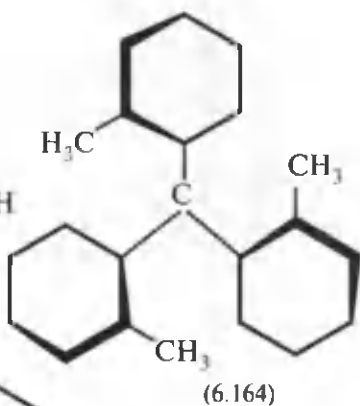
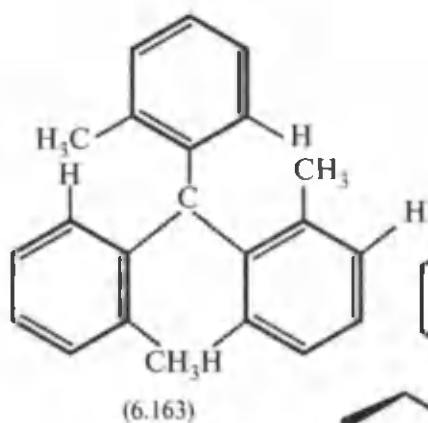
$(C_6H_5)_3Si-Si(C_6H_5)_3$, $(C_6H_5)_3Ge-Ge(C_6H_5)_3$, $(C_6H_5)_3Sn-Sn-(C_6H_5)_3$ kabi davriy sistemaning to'rtinchi guruhining boshqa

elementlari hosil qiluvchi geksafeniletan tipidagi birikmalarning birontasi radikal hosil qilib dissotsiatsiyalanmaydi, chunki ular qo'shbog' hosil qilmaydi va delokallanish mavjud emas. Qolaversa, geteroatomlar (Si, Ge, Sn) o'lchami katta bo'lgani uchun molekula barqarorligini kamaytiruvchi sterik omillar deyarli yo'q. Radikalni barqaror qiluvchi ikkinchi — sterik omilga to'xtalamiz. Geksafeniletanda hajmi katta oltita fenil guruhlar bir-biridan kuchli itariladi. Natijada C—C bog' zaiflashadi va uzunligi ham 1,58 Å ortadi. Etanda u 1,54 Å teng. Tekshirishlar ko'rsatishicha, etandagi C—C bog' energiyasi 7,27 kJ/molga teng bo'lgani holda, geksafeniletanda 46,02 kJ/molni tashkil etadi. Demak, geksafeniletan dissotsiatsiyalanganda molekula energiyasi 301,24 kJ/molga kamayadi. Bu energiyaning 40% delokallanish, 30% esa fazoviy omil hissasiga muvofiq keladi. C—C bog' uzilgach, fazoviy omilning bittasi, C—C uglerod atomlaridagi uchtdan fenil guruhlarining fazoviy ta'sirlashishi yo'qoladi. Ikkinchi fazoviy omil — bitta uglerod atomiga bog'langan uchta fenil guruhlarining o'zaro itarilishi esa minimumga keladi.

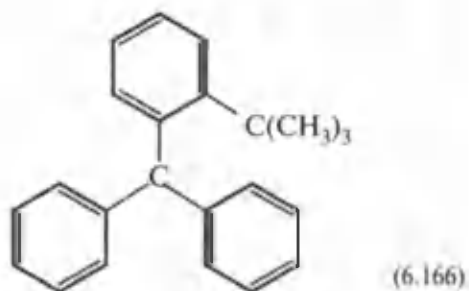
Shunday qilib, dissotsiatsiyalanishni kuchaytirishda fazoviy omil ham muhim rol o'ynaydi. Geksafeniletandagi benzol halqalariga hajmi katta o'rinbosarlarning kiritilishi fazoviy omil ta'sirini yanada kuchaytiradi:



Bu hol ikkita trifenilmetil guruhi o'rtasidagi itarilishni kuchaytirish bilan birga, radikaldagi fenil guruhlarining o'zaro ta'sirlashishini ham oshiradi. Shu bois radikalning barqarorligi ham kamayadi. Haqiqatan ham, orto-izomerning fazoviy tuzilishi yozilsa metil guruhi va vodorod atomlari fazoda bir-birining ustiga tushadi (6.163). Demak, radikal (6.163) kabi yassi konfigurasiyada bo'lishi mumkin emas. Pirovardida u (6.164) yoki (6.165) konfigurasiyaga o'tadi.



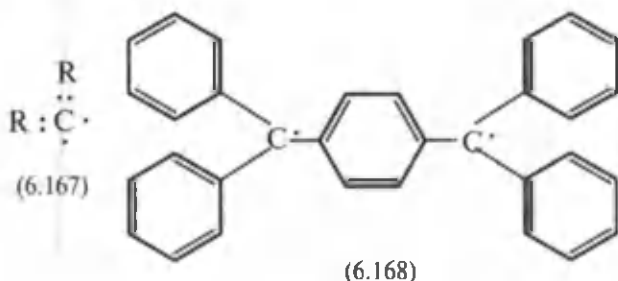
(6.164) radikalda har uchala benzol halqasi tekislikka nisbatan burchak ostida joylashgan bo'lsa, (6.165) tuzilishda ikkita halqa (1) va (2) bitta tekislikda, uchinchi (3) esa unga perpendikulyar holatda. Radikalning ushbu konfiguratsiyada bo'lishi delokallanishni birmuncha susaytirsa ham, itarilish kuchini sezilarli darajada kamaytiradi va radikallarning o'zaro birikib, dastlabki molekulani hosil qilishi qiyinlashadi. Bu boshqa ko'pchilik radikallar reaksiyalari misolida isbotlangan. Masalan, trifenilmetil – radikalidagi benzol halqalaridan biriga hajmdor uchlamchi butil guruhning kiritilishi to'la dissotsiatsiyanish ($\alpha=100\%$) ga sabab bo'ladi:



(6.166) tuzilishda ham delokallanish trifenilmetildagidek emas, balki biroz susaygan.

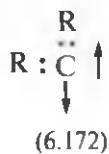
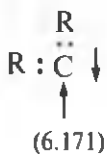
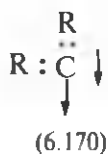
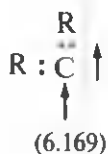
Yuqoridagi misollardan ko'rinadiki, ba'zi hollarda dissotsiatsiyalanishda radikalagi delokallanish emas, fazoviy omillar asosiy rol o'ynaydi.

Biradikallar. Ikkita toq elektron tutuvchi atom, molekula yoki guruhni biradikal deyiladi. Toq elektronlar ikki xil holatda bo'lishi mumkin. 1) har ikkala toq elektron bitta atomda (6.167), 2) elektronlar ikkita atomda (6.168):

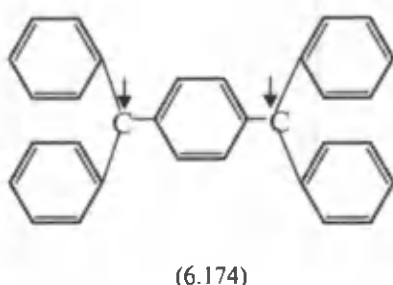
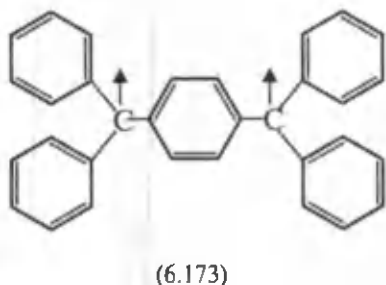


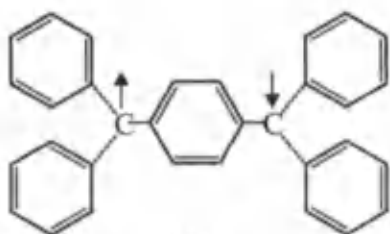
Bularning har biri uchun ikkitadan holat mavjud:

- 1) elektronlar spinlari parallel, ya'ni ular juftlashmagan;
- 2) elektronlar spinlari antiparallel, elektronlar juftlashgan.

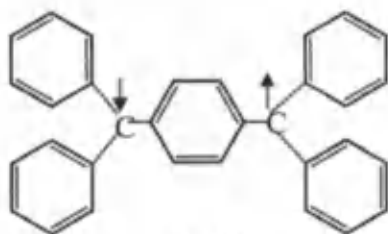


(6.169) —(6.170), (6.171) —(6.172) lar aynan bir xil.





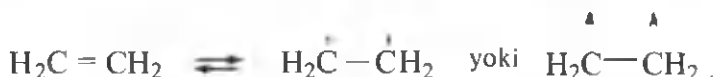
(6.175)



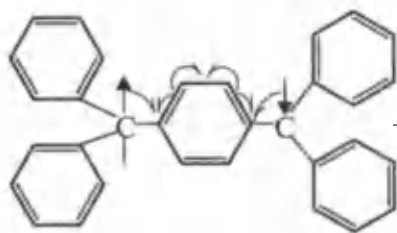
(6.176)

(6.173) va (6.174), shuningdek, (6.175) hamda (6.176) larning ham bir xil ekanligi ko'rinib turibdi.

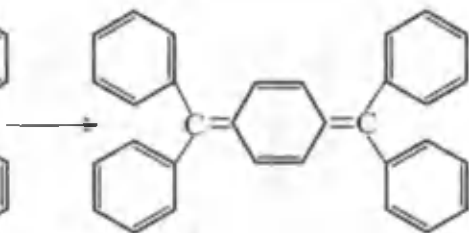
Elektronlar spini parallel bo'lsa — triplet, antiparallel holatni singlet deyilishi karben tuzilishi ko'rib chiqilganda o'tilganda ta'kidlangan edi. Parallel spinli elektronlar bir-biridan kuchli itarilgani uchun triplet holat g'alayonlangan, singlet holat esa molekula, atom yoki guruhning asosiy holatidir. Molekulaning asosiy holatdan g'alayonlangan holatga o'tishi energiya yutish bilan sodir bo'lishi ma'lum. Masalan, etilenga energiya berilsa, π -bog' elektronlari qayta oriyentatsiyalanib, molekula biradikal holatga o'tadi:



Ba'zan triplet holatni paramagnit, singletni diamagnit holat ham deyiladi. Biradikaldagi elektronlar spini antiparallel bo'lsa va toq elektron tutuvchi uglerod atomlarini bir-biridan ajratib turuvchi guruhlar imkon bersa, elektronlar juftlashishi ham mumkin. Bunday guruhlar qo'sh bog'lar bitta oddiy bog' orqali ajratilgan (6.175) yoki (6.176) kabi sistemalar kiradi:

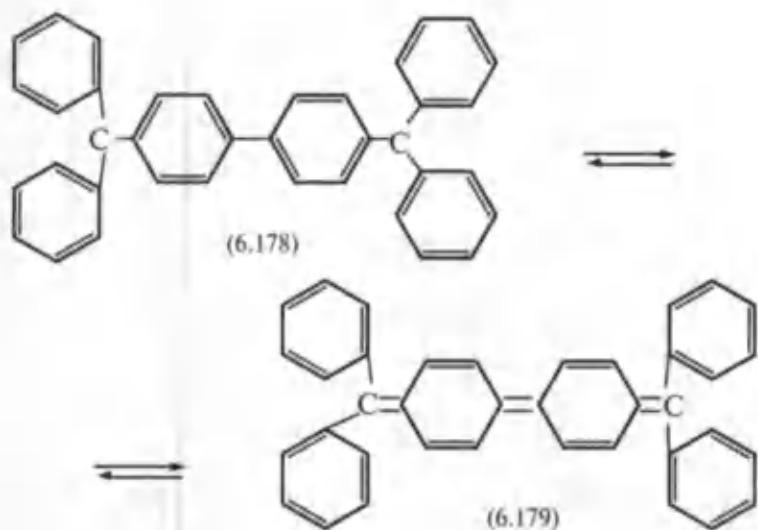


(6.175) yoki (6.176)



(6.177)

(6.177) ni xinoid shakl deyiladi. Chichibabin sintez qilgan (1907 y.) va «Chichibabin uglevodorodi» deb nomlanuvchi, $\text{C}_{38}\text{H}_{28}$ tarkibli birikma ikki xil — biradikal hamda xinoid holatda bo'lishi mumkin:

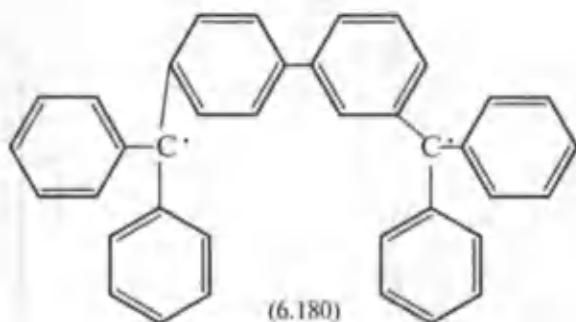


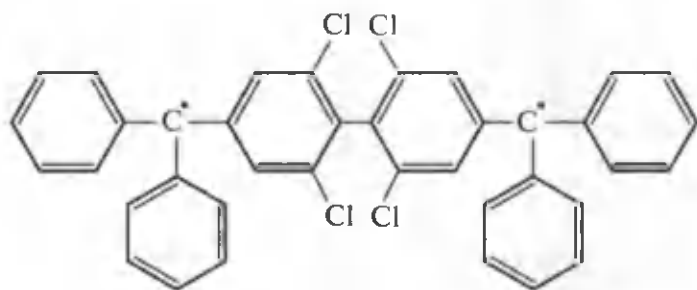
Tadqiqotlar (6.178) va (6.179) shakllarning o'zaro muvozanatda bo'lishini ko'rsatadi. Turli usullar bilan muvozanat sistemasidagi (6.178) biradikal miqdori aniqlanganda turlicha natija 2, 4, 10% olingan. Demak, muvozanat o'ng tomonga to'la siljigan deyish mumkin. Chunki agar ikkita toq elektron tutuvchi uglerod atomini o'zaro bog'lovchi sistema qancha katta bo'lsa, triplet-singlet o'tishlar energiyasi shuncha kichik va birikmaning aksariyati radikal holatda bo'ladi. Tushunish oson bo'lishi uchun kislorod biradikalini ko'ramiz:



Kislorod biradikali juda barqaror va shu boisdan uncha faol emas.

Erkin holda barqaror sanaluvchi biradikallar ham mavjud bo'lib, shulardan ikkitasini keltiramiz:

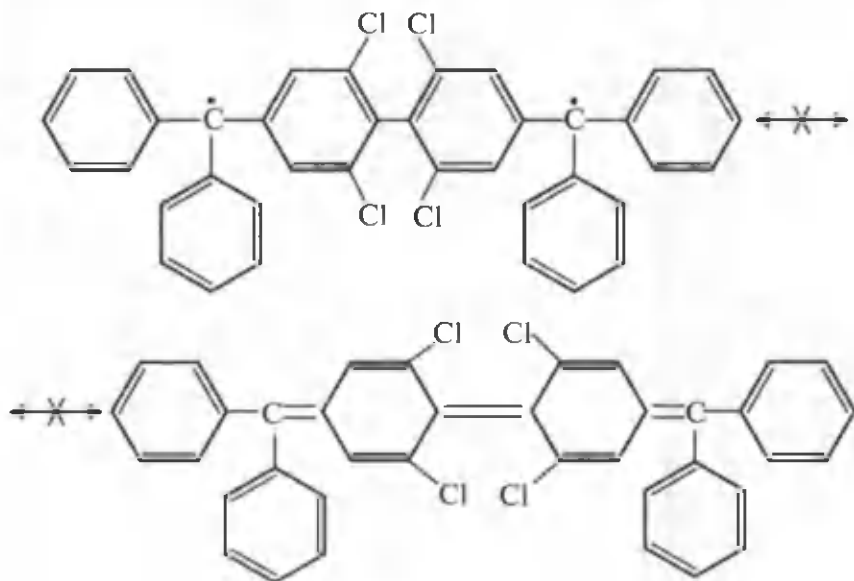




(6.181)

(6.180) ni Shlenk uglevodorodi deyiladi. (6.181) esa xlorlangan Chichibabin uglevodorodidir.

Shlenk uglevodorodi radikalining barqarorligiga sabab, unda toq elektronlarning delokallanishi uchun uchtdan benzol halqalari mavjud. Qolaversa, Shlenk uglevodorodi har ikkala halqa qatnashuvchi xinoid shaklga o'ta olmaydi. Xlorlangan Chichibabin uglevodorodi esa xinoid shakl (6.182) ga o'tishi mumkin. Lekin hajmdor xlor atomlari bir-biridan kuchli itarilgani uchun, xinoid shaklda ikkita benzol halqasi bitta tekislikda joylasha olmaydi. Shunga ko'ra xinoid shakl (6.182) beqaror va hosil bo'lishi amalda kuzatilmagan:



(6.182)

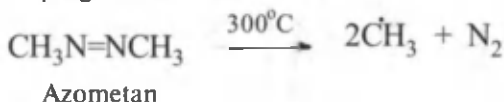
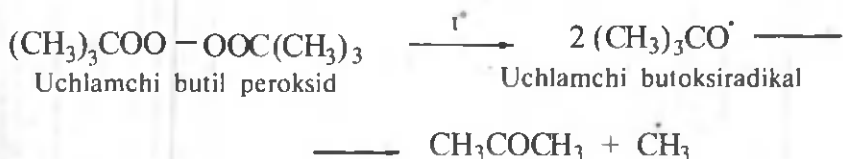
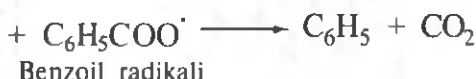
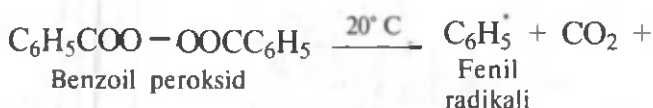
(6.180) va (6.181) biradikallar eritmada bo'lsa, assotsiatsiyalanib, dastlabki uglevodorodlarni hosil qiladi.

Radikallarni hosil qilish usullari

Radikallar uch xil usulda hosil qilinadi: 1) C—C, O—O, C—N=N, C — metall bog'larning gomolitik uzilishi tufayli. 2) Zanjir reaksiyalar — bir xil radikallar yordamida ikkinchi xil radikallar olish. 3) Oksidlanish-qaytarilish jarayonlaridan foydalanib radikallar hosil qilish.

Bog'larning gomolitik uzilishi moddani termik qizdirib piroliz qilish va unga nur tushirib fotokimyoviy parchalash yoki fotoliz yordamida amalga oshirilishi mumkin. Har ikkala holda ham reaksiyalar gaz fazada yoki eritmada amalga oshiriladi. Jarayon eritmada olib borilganda qutbsiz erituvchilardan foydalaniladi. Qutbli erituvchilar ishlatilganda bog'nipg geterolitik uzilish ehtimolligi katta. Ikkala usulda ham bog'ning barqarorligi kam va reaksiyada CO₂, N₂ kabi molekulalar ajralsa, radikal hosil bo'lishi ancha osonlashadi.

Organik moddalardagi bog'lar energiyasi 167—209 kJ/mol atrofida bo'lganda, radikal hosil qilish uchun shu moddani 200—400°C gacha qizdiriladi. Bog'lar energiyasi 125—167 kJ/molni tashkil etganda esa qizdirish 50—200°C oraliqda olib boriladi.



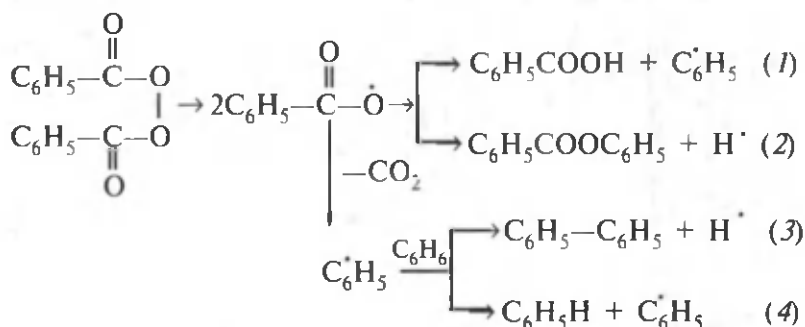
Benzoil peroksidning parchalanish reaksiyasida benzoil $\left(\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot \right)$ fenil (C_6H_5) radikallari hosil bo'ladi.

$\left(-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot \right)$ guruh elektronakseptor bo'lgani uchun benzoil peroksid

sid molekulasini $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{C}_6\text{H}_5$ kabi yozish mumkin.

Peroksid molekulasidagi benzol halqalariga elektron donor guruhlar kiritilsa, parchalanish oson va tez boradi. Elektron akseptor guruhlar benzoil peroksidning barqarorligini orttiradi. Reaksiyada benzoil radikallari, ularning parchalanishidan esa fenil radikallar hosil bo'ladi.

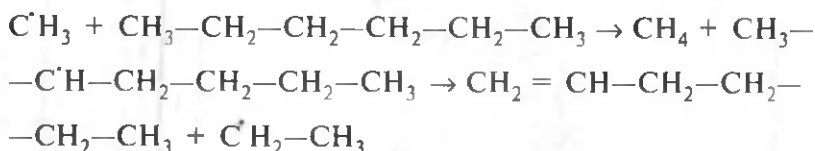
Benzoil peroksid eritmasida ikki xil — benzoil va fenil radikali mavjud. Fenil radikallarining miqdori ko'proq. Lekin eritmada boshqa radikallar ham bo'lishi mumkin. Masalan, benzoil peroksid benzolda eritilganida quyidagicha reaksiyalar boradi:



Benzoil va fenil radikallari (1), (2) va (3) reaksiyalarning mahsulotlari bilan ham reaksiyaga kirisha oladi. Ushbu radikallar parchalanmasdan qolgan benzoil peroksid bilan ta'sirlashib, yangi radikallar hosil qiladi. Muayyan sharoitlarda reaksiyani kerakli yo'nalishda olib borish mumkin. Keltirilgan reaksiyalarda (1) yo'nalish asosiy ekanligi aniqlangan va shu boisdan fenil radikalini olishda benzoil peroksiddan foydalaniladi.

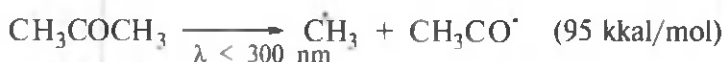
Alkanlar 500—700°C ga yaqin haroratda kreking qilinganda ham erkin radikallar hosil bo'ladi. Bunda C—H bog' 510,96 kJ/mol emas, C—C 351,45 kJ/mol bog' uziladi. Qizdirish tufayli vujudga keladigan radikal boshqa alkan molekulasidan vodorod atomini tortib olib, barqaror holatga o'tadi. Vodorod atomini bergan

molekula radikalga aylanadi va keyingi ta'sirlashishlarga uchraydi. Yangi hosil bo'lgan radikallar alken va boshqa radikal hosil qilib parchalanadi:



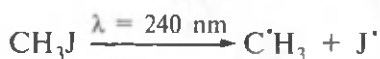
Etil va metil radikallar parchalanishga uchramaydi. Radikal molekulaga hujum qilganda dastlab uchlamchi, keyin ikkilamchi va nihoyat birlamchi uglerod atomidan proton tortib oladi.

Moddaga biror nur tushirib, radikallar hosil qilinganda tushirilayotgan nur energiyasi moddadagi bog'larni uzish uchun etarli bo'lishi shart. Bu maqsadda ultrabinafsha va gamma nurlardan foydalaniladi. Fotoliz uchun to'liq uzunligi 100—1000 nm bo'lgan nurlar qo'llaniladi. Ularning energiyasi 96,23—926,32 kJ/molga muvofiq keladi (6.3-jadval). Fotokimyoviy va termik parchalanishda berilgan energiya birikma molekulasidagi bog'larni uzishga sarflanadi. Bu energiya hech bo'lmaganda bog' energiyasiga teng yoki undan katta bo'lishi kerak. Masalan, benzol 254 nm to'liq uzunlikda nur yutsa, bu nurning energiyasi 481,16 kJ/mol bo'ladi. Vaholanki, benzoldagi eng barqaror C—H bog'ni uzish uchun 412,96 kJ/mol energiya sarflanishi kerak edi. Benzoldagi C—C va C=C bog'larni uzish uchun undan ham kam energiya talab qilinadi. Chunki sarflanayotgan energiya ma'lum bir qismga yutilmasdan, butun molekulaga hajmiga taqsimlanadi. Atsetonning fotolizi bu xulosalarni tasdiqlaydi:



Bunda energiyani C=O bog' yutadi. Keyin energiya C—C bog'ga uzatiladi va u uziladi. Nur C—C bog' tomonidan yutilganda 351,75 kJ/mol energiyaga muvofiq keluvchi ~310,5 nm to'liq uzunlikdagi nur etarli edi.

Metil yodid fotolizida ham xuddi shunday hodisa kuzatiladi:



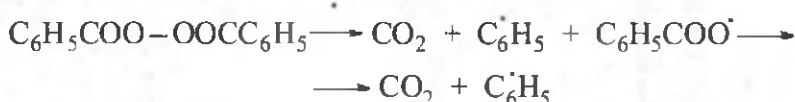
C—J bog' energiyasi 213,38 kJ/mol bo'lgani holda uni uzish uchun molekulaga 476,99 kJ/mol energiyaga mos keladigan nur tushiriladi. Barcha hollarda energiyaing ortiqchasi hosil bo'lgan

To'liqin uzunliklari va ularga muvofiq keluvchi energiya qiymatlari

To'liqin uzunligi (nm)	Energiya, kJ	To'liqin uzunligi (nm)	Energiya, kJ
200	591,31	550	217,56
250	478,64	600	199,57
300	398,73	650	184,09
350	341,83	700	170,70
400	299,15	750	159,41
450	265,68	800	149,36
500	239,32		

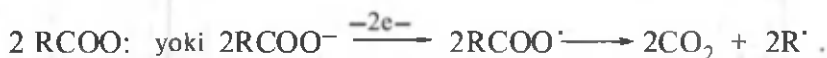
radikallarda yig'iladi. Shu boisdan radikallar yuqori energiyaga va faollikka ega. Radikallar o'zaro birikkanda, rekombinasiyalanganda yoki boshqa molekuladan vodorod atomini tortib olib barqaror molekulaga aylanganda bu energiya ajralib chiqadi.

Zanjir reaksiyalar yordamida radikallar hosil bo'lishiga alkanlarning sulfuril xlorid SO_2Cl_2 bilan benzoil peroksid ishtirokida xlorlanish reaksiyasini* keltiramiz:

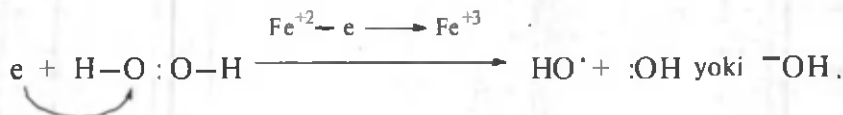


Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalaridan radikallar olish uchun foydalanish ham yaxshi samara beradi. Kolbe reaksiyasi — karbon kislotalar natriyli va kaliyli tuzlarining elektrolizi bunga tipik misoldir. Ushbu reaksiyada karbon kislotalarning anioni anodga bitta elektron berib karboksilat radikalini, bu radikal tezda parchalanib karbonat angidrid va boshqa bir yangi radikal hosil qiladi. Radikallar o'zaro birikib, uglevodorodga aylanadi:

* Peroksid bog'larni uzish uchun juda kam energiya yetarli bo'lganidan ular radikalni oson hosil qiladi. Shuning uchun peroksidlar reaksiyani boshlovchi inisiatorlar deyiladi.



Ikki valentli temir tuzi ishtirokida vodorod peroksid* bilan oksidlash reaksiyalari ham gidroksil radikalining hosil bo'lishi bilan boradi. Bunda Fe^{+2} bitta elektronini vodorod peroksidga beradi:

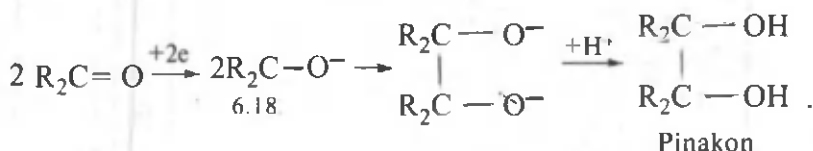


Gidroksil radikali kuchli oksidlovchi. U oksidlanayotgan birikmadan darhol vodorod atomini tortib olib, suv molekulasiga aylanadi:



Fe^{+2} ioni organik gidroperoksidlar bilan ta'sirlashganda ham reaksiya xuddi yuqoridagiday kechadi, mis tuzlari ham shunga o'xshash ta'sir ko'rsatadi.

Ketonlar kislotali muhitda elektroliz qilinganida ham jarayon davomida anion-radikallar (6.183) hosil bo'ladi:



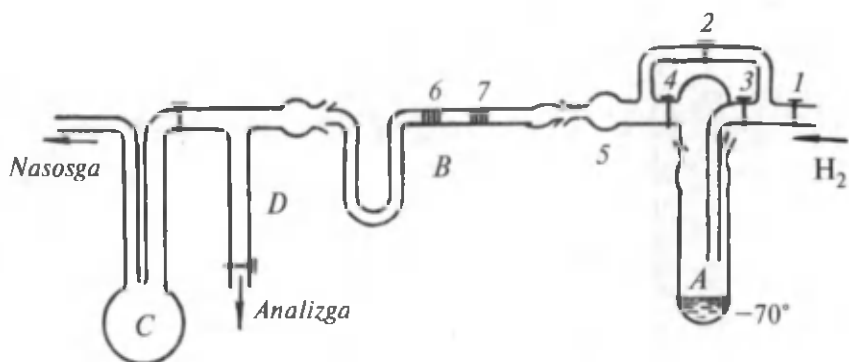
Radikallarni aniqlash. Radikallarni kimyoviy va fizikaviy usullar bilan aniqlash mumkin. Kimyoviy usullar:

1. Radikallarning turli metallar bilan ta'sirlashishi.
2. Radikalga radikal ta'siri.
3. Radikal mexanizmda boruvchi reaksiyalar tezligining initsiator yoki ingibitorlar** ta'sirida o'zgarishi.

Birinchi usul. Radikallar Pb, Sb, Sn kabi metall bilan ta'sirlashib, organik birikmalarga aylanadi. Bu reaksiyalar yordamida radikallar bilib olinadi. Ilk bor Panet shunday usul bilan metil va etil radikallarining mavjudligini isbotlagan va ularning mavjud bo'lishi davrini aniqlagan (6.6-rasm).

* Bu oksidlovchi aralashma fenton reaktividir.

** Reaksiyalarda radikallar hosil bo'lishini va demak, reaksiya tezligini kamaytiradigan moddalarga ingibitorlar deyiladi.



6.6-rasm. Panet usulida radikallar hosil qilish qurilmasi.

A idishga -70°C gacha sovitilgan tetrametilqo'rg'oshin solinib, uning bug'lari jo'mrak 1 orqali keladigan tozalangan va quritilgan vodorod oqimi bilan aralashtiriladi. Vodorod oqimining tezligi 2, 3, 4 jo'mraklar orqali sozlab turiladi. *A* idish uchiga shlif yordamida uzunligi 60 sm, diametri esa 5 mm bo'lgan kvars trubka (*B*) mahkamlangan. Tajriba davomida 5 nuqtada bosim 1—2 mm simob ustunida tutib turiladi. Gazlar aralashmasining tezligi 10—15 m/s dan oshirilmaydi. Kvars trubkaning 6 nuqtasi gorelka alangasida qizdirilganda trubkaning shu nuqtadagi devorlari oq «ko'zgu» qatlami bilan qoplanadi. Chunki trubka ichidan vodorodga aralashib o'tayotgan tetrametilqo'rg'oshin qizdirilganda metil radikali va erkin qo'rg'oshin hosil qilib parchalanadi va metall trubka devorlariga o'mashadi:



So'ngra trubkaning 7 nuqtasi qizdiriladi. Bunda ham shu nuqtada «ko'zgu» hosil bo'ladi. Lekin 6 nuqtadagi «ko'zgu» yo'qoladi. Chunki 7 nuqta qizdirilganda hosil bo'ladigan erkin metil radikallari gazlar aralashmasi bilan 6 nuqtaga kelganda trubka devorlaridagi qo'rg'oshin bilan ta'sirlashib, tetrametil qo'rg'oshin hosil qiladi:



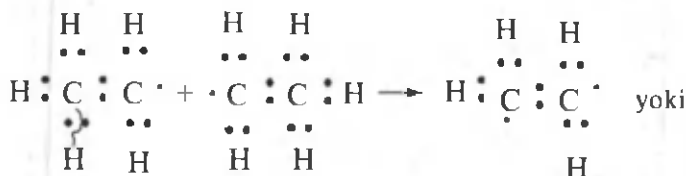
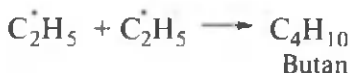
Agar 6 va 7 orasidagi masofa 30 sm dan ko'p bo'lsa, 7 nuqta qizdirilgani bilan 6 nuqtadagi ko'zgu yo'qolmaydi. Ular orasidagi masofa uzoq bo'lganda 7 nuqtada hosil bo'ladigan radikallar 6 nuqtaga kelib qo'rg'oshin bilan ta'sirlashishga ulgurmasdan o'zaro birikadi — rekombinatsiyalanadi:



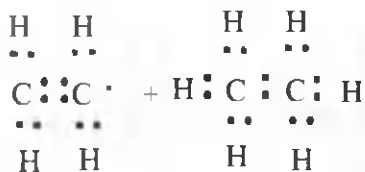
Natijada 6 nuqtadan radikallar emas, etan va qizdirilganda parchalanmay qolgan tetrametilqo'rg'oshin o'tgani uchun «ko'zgu» yo'qolmaydi.

Reaksiya mahsulotlarini *D* trubka orqali tahlil uchun yig'ib olish yoki *C* simob «tutqich» dan o'tkazib tashqariga chiqarish mumkin. Tetrametilqo'rg'oshin parchalanganda hosil bo'lishi mumkin bo'lgan mahsulotlar — H_2 , CH_4 , C_2H_4 dan birontasi ham qo'rg'oshin bilan ta'sirlashmaydi. Demak, qo'rg'oshin ko'zguning yo'qolishi faqat metil radikalining ta'siri tufayli sodir bo'ladi. Metil radikalining hosil bo'lishini isbotlash uchun 6 nuqtada kvars trubka devoriga rux surtib, 7 nuqta qizdirilganda rux ko'zgu yo'qoladi. *D* trubka orqali chiqqan mahsulotlar tahlil qilinganda reaksiyada dimetilrux ($\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$) hosil bo'lishi ma'lum bo'ladi. Ikki nuqta orasidagi masofa bilan gazlar aralashmasining

tezligini bilgan holda $v = \frac{S}{t}$ formuladan foydalanib, gazlarning shu masofani bosib o'tish uchun ketgan vaqtini, ya'ni metil radikalining yashash davrini hisoblab topish mumkin*. Panet tetrametilqo'rg'oshin o'rniga tetraetilqo'rg'oshin ishlatib, etil radikalini olishga va uning yashash davrini aniqlashga muvaffaq bo'ladi. Reaksiya mahsulotlarida butandan tashqari etan va etilen ham bo'ladi. Bunda bir etil radikali bir vodorod atomini ikkinchisiga beradi. Natijada alkan va alken hosil bo'ladi:

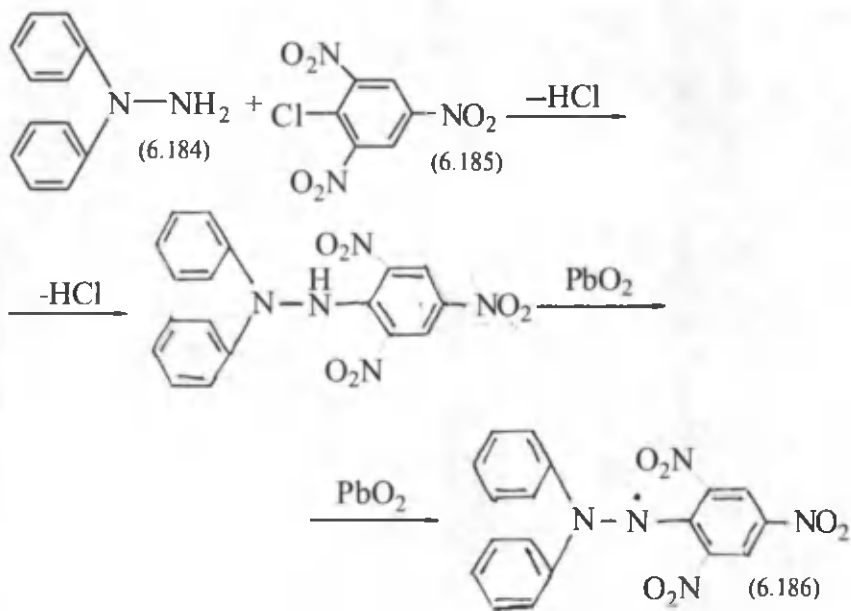


* Bunda 6 va 7 nuqtalar oralig'idagi istalgan nuqta qizdirilganda qo'rg'oshin ko'zgu yo'qolishini unutmashlik kerak. U holda (agar qisqa masofa olinsa) radikalning yashash davri noto'g'ri aniqlangan bo'ladi. Shuning uchun masofani uzaytira borib, ko'zgu yo'qolmay qoladigan nuqta topiladi.



Reaksiyada radikallarning disproporsiyalanishi ko'rinib turibdi. Uchta va undan ortiq uglerod atomini tutuvchi uglevodorod radikallarini olishning imkoni bo'lmagan, chunki ular alken va metil yoki etil radikaliga parchalanib ketadi.

Ikkinchi usul. Reaksiyada radikal hosil bo'lganligini aniqlashning ikkinchi usuli aralashmaga tashqaridan boshqa biror radikal qo'shish va ikkita radikal ta'sirlashishidan yuzaga keladigan mahsulotni o'rganishdir. Buning uchun 1,1-difenil-2-pikrilgidrazil (6.186) dan foydalaniladi. U difenilgidrazin (6.184) ga, 2, 4, 6-trinitroxlорbenzol (6.185) ta'sir ettirib hosil qilinadi:



(6.186) radikalda delokallanish kuchli bo'lganidan barqaror. Uning eritmalari binafsha rangli va boshqa radikal ta'sirida rang yo'qoladi. Qo'shilgan radikalni shu tariqa aniqlanadi. Uchinchi usulda radikal mexanizmda boruvchi reaksiyaning kinetikasi hech narsa qo'shilmagan holda hamda inisiator yoki ingibitorlar qo'shib

o'rganiladi. Jarayonlar tezliklari taqqoslanganda ularda farq sezilsa, reaksiya erkin radikallar hosil bo'lishi bilan borayotgan bo'ladi.

Radikallarni aniqlashning fizik usullaridan biri uning elektron spektrini o'rganishga asoslanadi. Radikal va shu radikalni ajratgan modda molekulasining spektrlari olinib, ular taqqoslanadi. Odatda, radikal hosil bo'lganda modda spektridagi yutilish maksimumi to'liq uzunligi katta bo'lgan soha tomon — batoxrom siljiydi. Bunga toq elektron sababchidir. Masalan, geksafeniletan spektridagi maksimum trifenilmetil radikali spektrida 80 nm ga to'liq uzunligi katta bo'lgan soha tomonda kuzatiladi. Ikkinchi fizik usul toq elektronning paramagnit xossasiga asoslangan. Bu xossa molekulada mavjud emas. Toq elektron va magnit maydoni ta'sirlashishidan foydalanib, radikallarning spektrlari olinadi. Lekin buning uchun aniqlanayotgan radikalning konsentratsiyasi yuqori bo'lishi kerak. Radikallar tezlik bilan rekombinasiyalangani uchun ularning konsentratsiyasini oshirish qiyin.

Keyingi yillarda radikallarning tuzilishini aniqlashda elektron paramagnit rezonans spektroskopiya usuli ko'p qo'llanilmoqda. EPR yordamida 10^{-12} mol miqdordagi radikalni aniqlash mumkin. Ushbu usulning YaMR spektroskopiyadan farqi shundaki, YaMR spektrlar moddaning radiochastotali nur yutishidan hosil bo'lsa, EPR spektrlarni olishda mikroto'liqlik nurdan foydalaniladi. Ma'lumki, elektronning magnit momenti protonnikidan ancha katta va elektron hosil qiladigan magnit maydoni kuchlanishi ham ancha yuqori. Shunga ko'ra, bu maydon yo'nalishini teskarisiga o'zgartirish uchun nisbatan katta energiya talab qilinadi. Radikalidagi yagona elektronni mitti magnit deb qarash mumkin va u o'zining doimiy magnit maydoniga ega. Uning yo'nalishi tashqaridan qo'yiladigan maydon yo'nalishiga parallel yoki antiparallel bo'lishi mumkin.

Parallel bo'lganda elektron energiyasi kichik va u barqaror. Antiparallel bo'lganda esa aksincha. Elektronlarni barqaror holatdan energiyasi katta holatga o'tkazish, ya'ni elektron hosil qiladigan magnit maydoni yo'nalishini teskarisiga almash-tirish uchun tashqaridan mikroto'liqlik chastotali energiya beriladi. Energiya mikroto'liqlik chastotali generator yordamida hosil qilinadi va moddaga ta'sir ettiriladi. YaMR spektroskopiyadagidek muayyan chastotada rezonans sodir bo'ladi.

Olingan spektr YaMR spektrdan farq qilib, bitta maksimumdan iborat bo'ladi (6.7-rasm).

EPR-spektr 6.7-rasmdagidek sodda ko'ri-

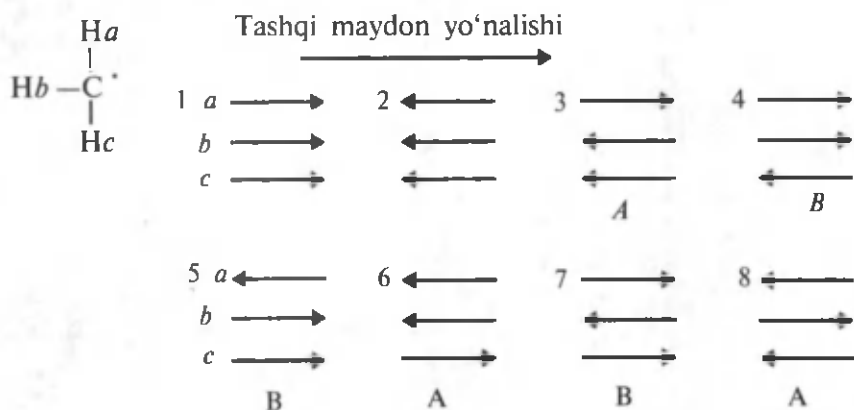


6.7-rasm.

Radikalning EPR
spektri.

nishga radikal tarkibida proton-vodorod atomi bo'lmagandagina ega bo'ladi. Agar radikal vodorod atomlarini tutsa, protonlar mitti magnitchalar hisoblangani uchun, ular ham magnit maydonni hosil qiladi. Bular ham tashqi maydonni kuchaytirishi yoki susaytirishi mumkin. Natijada radikalning elektroniga tashqaridan qo'yilgan maydon emas, proton — magnitchalar hosil qilgan maydonlar tufayli o'zgargan maydon ta'sir ko'rsatadi.

Metil radikali uchun quyidagi holatlar bo'lishi mumkin:



Odatda, 3, 6, 8 lar ko'rsatadigan ta'sir bir xil. 4, 5, 7 (*B*) lar xususida ham shunday deyish mumkin. Shunday qilib, tashqi maydonga to'rtta maydon — 1, 2, *A* va *B* lar ta'sir qiladi va spektrda to'rtta maksimum kuzatiladi. Ularning intensivligi 1:3:3:1 kabi bo'ladi. Umumiy holda, spektrda kuzatiladigan signallar soni $n+1$ ga teng. n — toq elektron bilan ta'sirlashuvchi, holati aynan bir xil bo'lgan ekvivalent vodorod atomlari soni. Metil radikali uchun $n=3$. Protonlar ekvivalent bo'lganda, spektrdagi maksimumlar orasidagi masofa ham bir-biriga teng bo'ladi. Masalan, siklogeptatriyenil — radikal (C_7H_7) spektridagi sakkizta maksimum orasidagi masofalar bir xil.

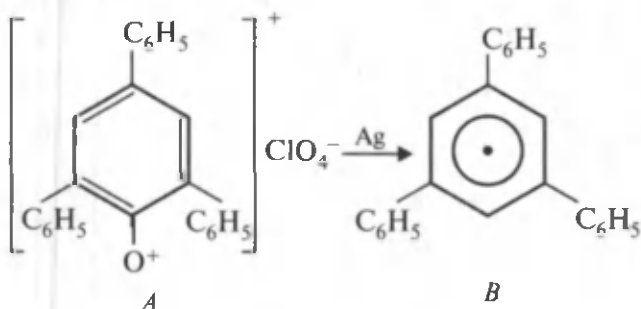
Metil va C_7H_7 radikali spektridagi maksimumlarning baravar uzoqlikda joylashishi, toq elektron zaryadining metil radikalida uchta vodorod atomida, siklogeptatriyenilda esa halqada bir tekis taqsimlanganini ko'rsatadi.

Metil radikalidagi toq elektron har bir vodorod atomi yadrosi atrofida jami vaqtning $1/20$ qismini o'tkazadi. Bu har bir vodorod atomida toq elektron zaryadining $1/20$ qismi mavjudligini bildiradi.

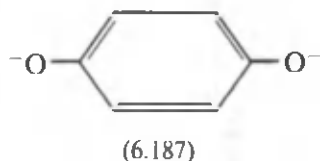
Radikaldagi protonlar noekvivalent bo'lsa, EPR-spektr murakkablashadi. Masalan, trifenilmetil radikalida yigirma bitta mak-

simum bor. Halqalardagi orto- va para-holatlarda elektron zichligi katta. Meta-holatlarda esa aksincha, nisbatan kam bo'lgani uchun shu holatlardagi protonlar ham bir-biridan ko'p farq qiladi.

Kislorod tutuvchi erkin radikal trifenil – piriliy *B* ning mavjudligi EPR spektroskopiya yordamida aniqlangan:



Semixinon (6.187) spektrida beshta maksimum kuzatnladi. Bu toq elektronning benzol halqasidagi to'rtta ekvivalent proton bilan ta'sirlashuvini ko'rsatadi hamda elektron zaryadining taqsimlanish jarayoni real mavjudligini tasdiqlaydi:

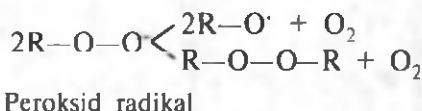
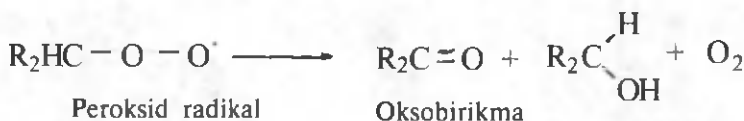
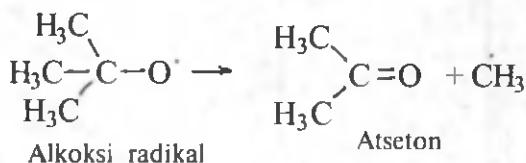
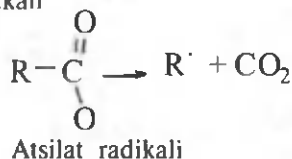
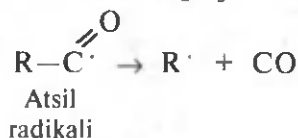
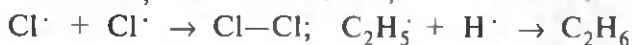
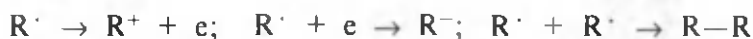


Protonlar va toq elektronning ta'sirlashishi (spin-spin ta'sir) tufayli spektrning murakkablashuvi ularni tadqiq qilishda muayyan qiyinchiliklar tug'dirsa ham, radikallarning tuzilishini aniqlashda juda qimmatli ma'lumotlar beradi. Umuman, EPR-spektroskopiya yordamida radikallarni bilib olishdan tashqari, ularning konsentrasiyasini, delokallashtirish darajasini ham aniqlash mumkin.

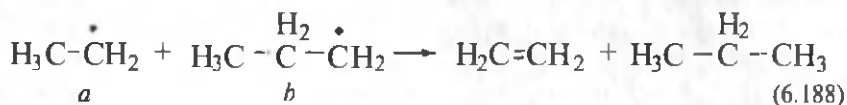
Radikallarning reaksiyalari

Radikallarning barcha reaksiyalarini to'rtta guruhga ajratish mumkin. 1. Oddiy yoki birlamchi. 2. O'rin olish. 3. Birikish va ajralish. 4. Oksidlanish reaksiyalari.

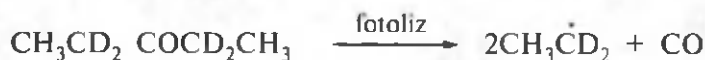
Oddiy reaksiyalar. Radikallarning elektron chiqarib karbokationlarga aylanishi, elektron biriktirib karbanionga o'tishi, o'zaro birikishi- rekombinatsiyalanish, parchalanishi – disproporsiyalanish, radikal dan radikal hosil bo'lishi oddiy reaksiyalarga kiradi:



Disproporsiyalanish reaksiyalarida kamida ikkita uglerod atomini tutgan ikkita alkil radikal dan alkan va alken hosil bo'ladi:



(6.188) reaksiyada etilen qaysi qism — *a* yoki *b* dan hosil bo'ladi degan savol o'rinli. Tadqiqotlarning ko'rsatishicha, radikalarning ta'sirlashishi «bosh qismi dum qismiga» qabilida sodir bo'ladi. Bu shunday isbotlangan:



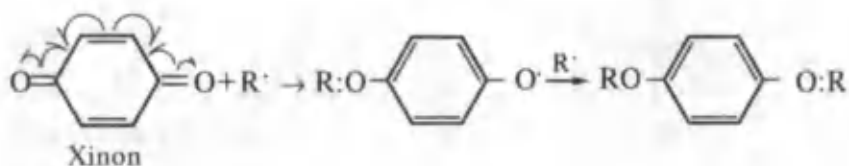
Radikaldan radikal hosil bo'lishi:



Aromatik halqadan vodorod atomini tortib olish alifatik uglevodorodlardagiga nisbatan juda qiyin boradi. Toq elektron kislorod atomida joylashgan radikallar boshqa molekulalardan birinchi navbatda galogenni emas, vodorod atomini tortib oladi. Chunki kislorod elektronga «o'ch» element bo'lganidan yangidan hosil bo'ladigan $\text{R}-\text{OH}$ yoki $\text{R}-\text{OX}$ tipdagi, birikmalarda o'ziga o'xshash elektron akseptor atom — galogennning bo'lishi maqsadga muvofiq emas.

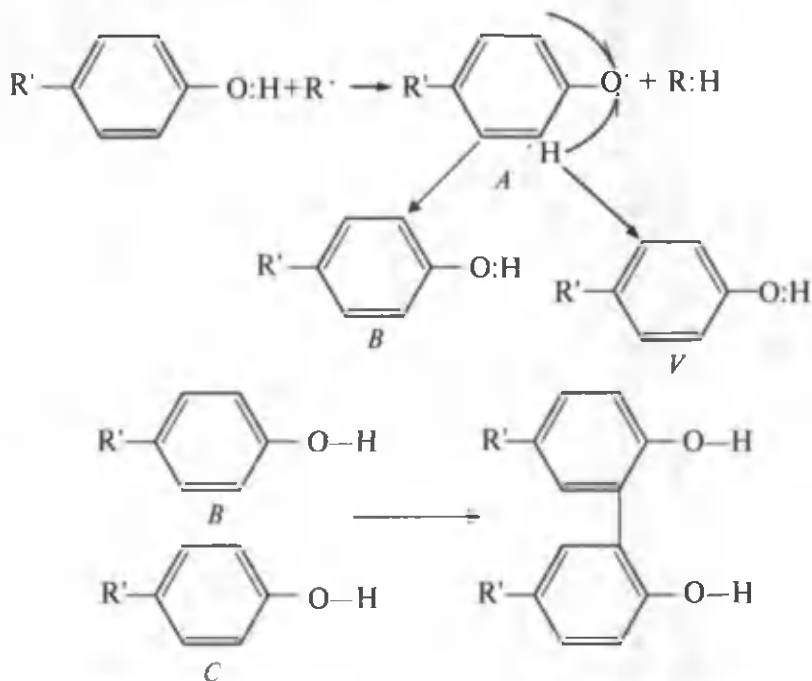
Alkanlardagi radikal o'rin olish reaksiyalari. Alkanlardagi radikal o'rin olish zanjir reaksiyalar deyiladi.

Ushbu reaksiyalar uch bosqichda amalga oshadi: 1) Zanjirning hosil bo'lishi. 2) Uning o'sishi. 3) Zanjirning uzilishi. Radikal zanjir reaksiyalar uchun juda katta tezlik va umuman tanlab ta'sir qilmaslik kabi xususiyatlar xos. Radikal hosil bo'lishini osonlashtiruvchi peroksidlar, H_2O_2 , $\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$, azo- va diazo-birikmalar, tetraetil qo'rg'oshin $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Rb}$ reaksiyalarning boshlanishini tezlashtiradi. Bu birikmalar qizdirilganda yoki o'z-o'zidan osonlik bilan parchalanib, radikallar hosil qiladi. Radikallarning faolligini susaytiruvchi yoki butunlay yo'qotuvchi modda — ingibitorlar ta'sirida reaksiyalar sekinlashadi yoki butunlay to'xtaydi. Ingibitorlar radikal bilan ta'sirlashib, faolligi kamroq boshqa radikal yoki neytral molekularlar hosil qiladi. Fenollar, xinonlar, difenilamin, yod va kislorod ingibitorlarga kiradi. O'ziga xos reaksiya:



Bir molekula xinon ikkita radikalni «neytrallaydi».

Ingibitor sifatida fenollardan foydalaniladi. Chunki ularning vodorodining harakatchanligi bois radikalga oson beriladi:

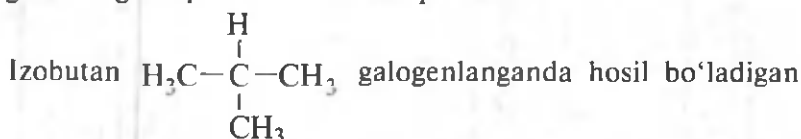


Fenoldan *A* kabi radikalning hosil bo'lishi qulay. Chunki u delokallanish tufayli barqaror (*B*, *C*). Kislorod biradikali ($\text{O}-\text{O}$) radikal (R') bilan ta'sirlashib, uni nisbatan faolligi kam peroksid ($\text{K}-\text{O}-\text{O}'$) radikaliga aylantiradi. Natijada reaksiya tezligi kamayadi. Zanjir reaksiyalarning faollanish energiyasi juda kichik, hatto nolga yaqin bo'ladi.

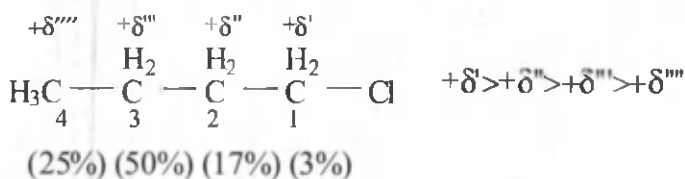
Alkanlarning galogenlanish reaksiyalariga ta'sir qiluvchi omillar. Bularga radikallarning barqarorligi va reaksiyalarning energetik tavsifi kiradi.

Radikallarning hosil bo'lishi birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi qatorda osonlashib borgani kabi to'yingan uglevodorodlarning radikal galogenlanishi ham birlamchi vodorod atomidan uchlam-

chisiga o'tilganda tezlashadi. Lekin bu o'zida uch xil vodorod atomini tutuvchi alkan galogenlanganda faqat uchlamchi alkil galogenid hosil bo'ladi degani emas. Reaksiyada takidlanganidek, uch xil alkil galogenid aralashmasi olinadi. Unda uchlamchi alkil galogenidning miqdori nisbatan ko'p bo'ladi.



birlamchi va uchlamchi mahsulotlar miqdorlari nisbati, birlamchi vodorod atomlari soni uchlamchidan to'qqiztaga ortiq bo'lishiga qaramasdan bir-biridan uncha farq qilmaydi. Demak, bu reaksiyada ehtimollik omili muhim rol o'ynaydi. Galogenlanish reaksiyasining oson yoki qiyin borishiga galogenlanayotgan molekulada elektron donor va elektron akseptor o'rinbosarlarning bo'lishi katta ta'sir ko'rsatadi. Galogenlarning elektrmanfiyligi yuqori bo'lgani uchun galogen radikalni elektrofil reagent deb qarash mumkin. U holda uning molekuladagi elektron bulutlarning zichroq joyiga oson hujum qilishi ayon. Masalan, 1-xlorbutan galogenlanganda mahsulotlarning nisbiy miqdorlari quyidagicha:

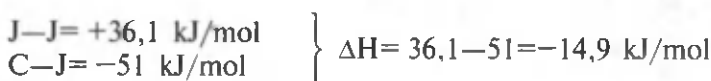
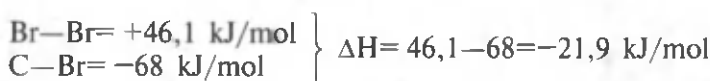
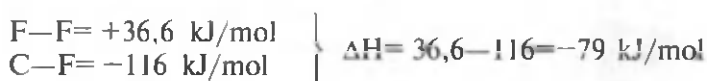


C₁ dan C₄ ga o'tilganda galogen atomining induktiv ta'siri kamayib borganidan, galogenning ta'sir kuchi ham shu tartibda o'zgaradi. Musbat zaryad ko'proq yig'ilgan joyga radikal qiyinroq ta'sir etadi va hosil bo'ladigan mahsulot miqdori ham kam bo'ladi.

Metil guruhida bu qonuniyat kuzatilmaydi Sababi, undagi vodorod atomlarining birlamchi. Ikkilamchi vodorod atomlari turganda radikalning C₄ atomiga hujum qilishi qiyin, bu markaz bo'yicha hosil bo'ladigan mahsulot miqdori ham kam. Galogenlanish reaksiyalarining energetikasini o'rganish ham juda muhim xulosalarga olib keldi. Metan galogenlanishining birinchi bosqichida reaksiya entalpiyasi (ΔH) fluor uchun 150,20 kJ/mol, xlor uchun 18,82 kJ/mol brom uchun 46,86; yod uchun esa 114,34 kJ/molga teng. Demak, shu bosqichda fluorlanish va xlorlanish reaksiyasida energiya ajralsa, bromlanish va yodlanish reaksiyasida yutiladi. Shu boisdan radikal (X) hosil bo'lgandan keyin boradigan

birinchi bosqichda metan ftorlanish va xlorlanish reaksiyasiga oson kirishadi. Ftor va reaksiya hatto portlash bilan sodir bo'ladi. Bromda reaksiya juda qiyin kechadi. Yod esa umuman ta'sirlashmaydi. Galogenlar faolligining turlicha ekanligi shu bosqichda hosil bo'ladigan vodorod galogenidning barqarorligiga ham bog'liq. $H-F$ bog' hosil bo'lganda chiqadigan energiya 9560,65 kJ/mol $C-H$ bog'ni uzish uchun talab qilinadigan energiya 412,96 dan 150,20 kJ/molga ko'p. Shunga o'xshash $H-Cl$ (431,78) kJ/mol va $C-H$ 412,96 kJ/mol bog'lar energiyalari farqi 18,82; $H-Br$ (36,10) va $C-H$ 412,96 esa 46,86; $H-I$ (298,79) va $C-H$ 412,96 farq bo'lsa, 114,22 kJ/molni tashkil qiladi. Umuman birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi $C-H$ bog'lardan xlor atomining vodorodni tortib olishi ekzotermik jarayon hisoblanadi.

Ikkinchi bosqichni ko'ramiz:



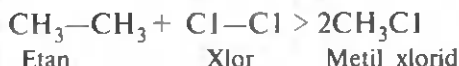
Galogenlanishning ikkinchi bosqichi birinчисiga nisbatan ancha oson kechadi. Lekin reaksiya tezligi ftordan yodga tomon kamayadi. Galogenlardan brom tanlab ta'sir qilish xususiyatiga ega. Masalan, uchlamchi vodorod atomi tutuvchn trifenilmetan metanga nisbatan 10^9 marta tezroq bromlanadi.

Bromning tanlab ta'sir qilishiga sabab, uniig $C-H$ bog'dan vodorod atomini tortib olishi xlordan farq qilib endotermik jarayondir ($H-Br$ 366,10 kJ/mol; $C-H$ 412,96 kJ/mol). Natijada sistema yutgan energiyasini hosil bo'ladigan radikalning energiyasi hisobiga kamaytirishga intiladi va reaksiya kam energiyali radikal hosil bo'lishi bilan boradi. Shuning uchun bromlanish reaksiyasida birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi vodorod atomlariga ta'sir qilish ehtimolligi bir xilligiga qaramay, radikal nisbatan kam energiya tutuvchi radikal hosil qiladigan uchlamchi $C-H$ bog'ni tanlab hujum qiladi. Galogenlanishda nima uchun $C-C$ bog' uzilmasdan

C—H bog' uziladi, degan savol tug'iladi. Agar bog' energiyalari (C—C 343,08; C—H 412,96) taqqoslanadigan bo'lsa, C—C bog' uzilishi kerak edi. Bunga butun jarayonning energetikasi sababchidir. Etan misolida jarayon energetikasining birinchi bosqichini ko'rib o'tamiz:



Tenglamaning chap tomonidagi C—H (412,96 kJ/mol) va Cl—Cl (242,67 kJ/mol) bog'larni uzish uchun jami 655,63 (412,96 + 242,67 kJ/mol) energiya sarflash kerak. C—Cl (338,90 kJ/mol) va H—Cl (431,78 kJ/mol) bog'lar hosil bo'lganda esa hammasi bo'lib 770,68 (338,90 + 431,78 kJ/mol) energiya ajraladi. Energiyalar farqi $770,68 - 655,63 = 115,05$ kJ/mol ga teng. C—C bog'



uzilganda sarflanadigan energiya $345,59 + 242,67 = 588,26$ kJ/mol ga teng. Bog' hosil bo'lganda chiqadigan energiya esa $2 \cdot 338,90$ (C—Cl)=677,80 kJ/mol. Farq $677,80 - 588,27 = 89,53$ kJ/mol. Demak, bu holda C—H bog' uzilishi bilan reaksiya borgandagi (115,06 kJ/mol) ga nisbatan kamroq energiya ajraladi. Boshqacha aytganda, C—H bog' uzilganda sistema energiyasi ko'proq kamayadi. Ikkinchidan, galogenning C—C bog'ga nisbatan C—H bog'ga hujum qilish ehtimoli katta. Chunki, etan molekulasidagi C—C va C—H bog'lar soni muvofiq ravishda birga va oltiga teng. Qolaversa, uglerod atomlarini hamma tomondan vodorod atomlari o'rab olgan: va galogenning uglerod atomiga yaqinlashishi qiyin. Yodlanish reaksiyasiga energetik omil ayniqsa katta ta'sir ko'rsatadi. Galogenlanish reaksiyasining birinchi bosqichi ($\text{X}-\text{X} \rightarrow 2\text{X}$ zanjirning hosil bo'lishi) yodda fluor, brom, xlordagiga nisbatan oson boradi. Chunki J—J bog' energiyasi (151,04 kJ/mol), F—F (153,13), Br—Br (192,88) va Cl—Cl (242,67 kJ/mol) ga nisbatan kamdir. Ammo keyingi bosqichda hosil bo'ladigan H—J ning hosil bo'lish energiyasi $\text{H}_3\text{C}-\text{H}$ bog'ni uzishga sarflanadigan energiyani qoplay olmagan uchun, J radikal osonlik bilan yuzaga kelsa ham yod bilan reaksiya bormaydi.

Boshqa radikal o'rin olish reaksiyalari

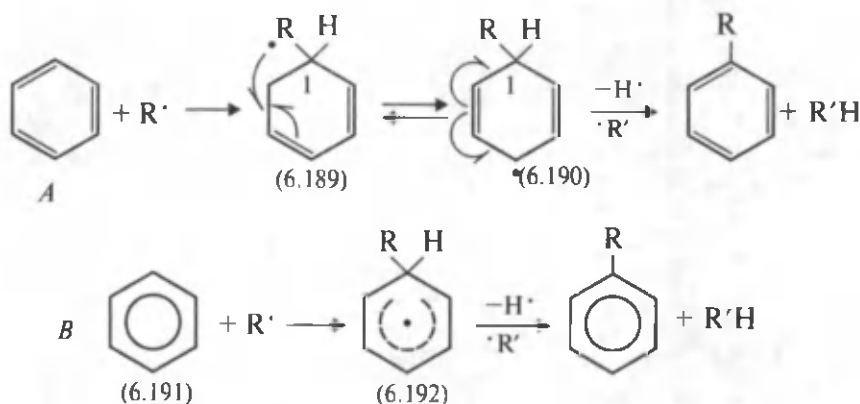
Alkanlardagi vodorod atomining o'rnini NO (nitrozirlash), NO₂ (nitrolash), SO₂Cl₂ (sulfoxlorlash), COCl (xlorkarbonillash),

OOH (oʻz-oʻzidan oksidlanish) kabi guruhlarining olishi ham radikal mexanizmida boradi. Radikal oʻrin olishning boshqa bir turi Grinyar reaktivini sintez qilishda hamda Vyurs yoki Ulman reaksiyalarida uchraydi. Bunda galogenning oʻrini Mg, Na, Cu kabi metallar oladi. Eslatib oʻtamizki, bu tip reaksiyalar, ayniqsa Grinyar reaktivini hosil boʻlishi, jarayon gomolitik parchalanishga imkon beradigan sharoitlarda olib borilgapdagina radikal mexanizmida kechadi. Aks holda, ular karbanionlar hosil boʻlishi bilan boradi.

Aromatik halqadagi radikal oʻrin olish reaksiyalari

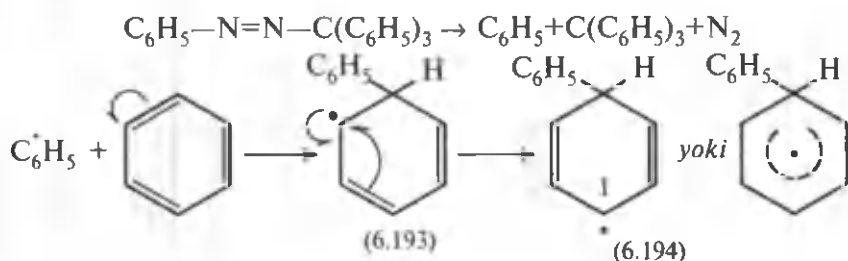
Aromatik halqadagi radikal oʻrin olish reaksiyalari nisbatan kam oʻrganilgan. Bu reaksiyalar ham alkil yoki fenil radikallar taʼsirida boshlanadi. Reaksiyalarda halqadagi vodorod atomlarining oʻrini alkil yoki fenil radikallar oladi. Vodorodning fenil radikaliga almashinish reaksiyalari koʻproq oʻrganilgan. Fenil radikali hosil qilish uchun benzoil peroksiddan foydalaniladi.

Aromatik halqadagi oʻrin olish reaksiyalari uchun ushbu mexanizm tavsiya qilingan:

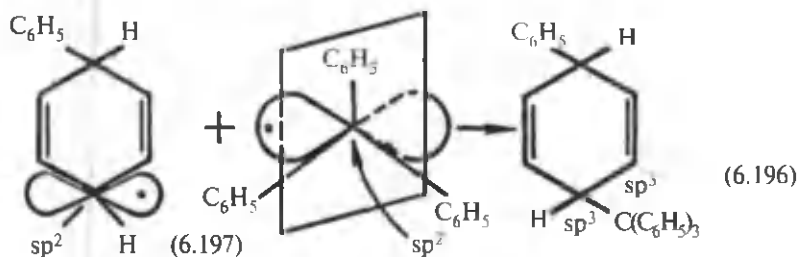
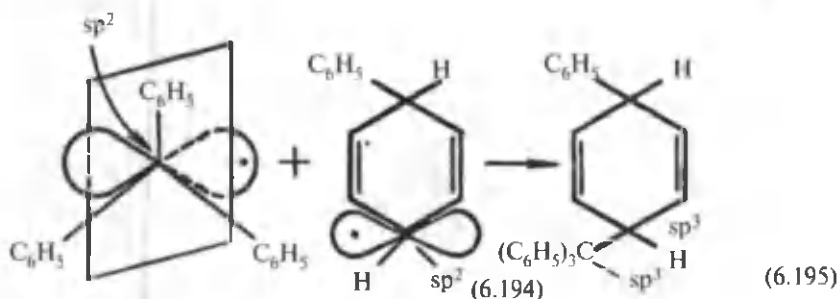


A va B yoʻnalishlar aynan bir xil boʻlib, B chizmada benzoil halqasidagi π -elektronlarning halqada bir tekis taqsimlanishi (6.191) koʻrsatilgan. Reaksiyaning borishini A chizma boʻyicha, Kekule tuzilishlari orqali ifodalash koʻrgazmali boʻlgani bilan oraliq mahsulot sifatida hosil boʻluvchi σ - kompleksning tuzilishini tushuntirishda koʻrgazmali emas. Xinoid shakl barqaror boʻlganidan hosil boʻlgan σ -kompleks (6.189) unga yaʼni (6.190) ga oʻtadi. σ -kompleks (6.189) yoki (6.192) dan vodorod atomining ajralishi boshqa bir radikal $\cdot R'$ taʼsirida sodir boʻladi. $\cdot R'$ ni radikallar

manbasi sifatida olingan peroksid, azo- yoki diazo- birikmalar hosil qiladi. σ - kompleksdagi beshta π -elektron halqaning qolgan qismidagi uglerod atomlarida delokallangan. Halqada o'rinbosarlar bo'lsa, delokallanishda ular ham ishtirok etadi. σ - kompleksdagi C_1 atom sp^3 - gibrirlanish holatida va bu benzol xalqasining simmetriyasini buzadi. u- kompleksda sp^3 uglerod atomiga bog'langan guruh — H va R lar halqa tekisligiga perpendikulyar joylashgan. Tavsiya etilgan mexanizm rus kimyogarlari R.I. Milyatinskaya, X.S. Bagdasaryan va B.A. Izrailevichlar tomonidai tajribada isbotlangan (1957- yil). Fenil azofenilmetanning (6.193) benzoldagi eritmasi qizdirilganda, tsiklogeksadiyenning *cis*-(6.195) va *trans*-(6.196) izomeri olinadi:



(6.194) radikal va undagi C_1 atom yassi (sp^2 gibrirlanishda) bo'lgani uchun C_1 atomga radikal $C(C_6H_5)_3$ chapdan va o'ngdan hujum qilishi mumkin. Natijada ikki xil izomer olinadi:



Sis-(6.195) va trans-(6.196) izomerning hosil bo'lishi jarayonning haqiqatan ham (6.194) kompleks orqali o'tishini tasdiqlaydi. Undan tashqari yuqorida ko'rib o'tilgan reaksiya ikki bosqichli mexanizmida ketmasdan, $R'+H-C_6H_5 \rightarrow R-C_6H_5 + H'(C)$ kabi bir bosqichli sinxron mexanizmida borishi va H' —hosil bo'lishini, aralashmaga atomar vodorod bilan oson qaytariladigan biror modda kiritib isbotlash mumkin. Lekin tadqiqotlar tajribalar aralashmada H' mavjud emasligini ko'rsatdi. Qolaversa, C mexanizmida C—H bog' uzilishi va C—C bog' vujudga kelishi kerak. Bu energetik jihatdan noqulay. Haqiqatan ham C mexanizm to'g'ri bo'lsa, σ - kompleks (6.197) yoki (6.192) dagi yudorod atomi deyteriyga almashtirilganda reaksiya sekinlashishi zarur. Chunki shu vodorod bog'langan uglerod atomi faol markaz rolini bajaradi (kinetik izotop ta'sir). Unga R asta-sekin yaqinlashadi, H esa sinxron uzoqlashadi (C-mexanizm). Tajribalarda u - kompleksdagi vodorod atomining deyteriyga almashtirilishi reaksiya tezligiga ta'sir ko'rsatmasligi aniqlandi. Demak, jarayon C mexanizm bo'yicha bormaydi. Aromatik birikmalardagi o'rin olish reaksiyasining tezligi benzol halqasida avvaldan mavjud bo'lgan o'rinbosarlarning yo'naltiruvchi ta'siriga, oraliq birikma — σ - kompleksda π -elektronlarning delokallanish darajasiga, reaksiyaga kirishuvchi radikallar — R, Ar ning elektrofillik yoki nukleofilik kuchiga va fazoviy omillarga bog'liq.

Monoalmashgan benzol hosilalaridagi o'rin olish reaksiyalarida radikal orto-, para-, meta- holatlarga xuddi benzoldagidek bir xilda hujum qiladi. Lekin o'rin olish orto- va para-holatlarda oson boradi. Masalan, meta-yo'naltiruvchi nitroguruh tutuvchi nitrobenzol fenillanganda 58% orto- 32% para-izomer hosil bo'ladi. Orto- va para-yo'naltiruvchi metil guruh tutuvchi toluol fenillanganda ham orto- va para- izomerlar miqdorlari muvofiq ravishda 71 va 17% ni tashkil etadi (6.4-jadval).

Turli birikmalar uchun izomerlar aralashmasining miqdorlari shu birikmalarning fenillanish tezliklariga muvofiq keladi (6.5-jadval).

K. Ingold birinchi bo'lib organik kimyoga «parsial tezliklar omili» (P) tushunchasini kiritdi. Ushbu omil o'rin olish reaksiyasi o'rinbosar (X) ta'sirida almashinmagan benzoldagi nisbatan necha marta tez borishini ko'rsatadi. Benzolning parsial tezliklar omili birga teng deb qabul qilinadi. P ni aniqlash uchun aromatik birikma C_6H_5X va benzol C_6H_6 aralashmasiga o'rin olish reaksiyasiga kirishuvchi ma'lum modda ta'sir ettiriladi.

Aromatik birikmalarning fenillanishi

Fenilli birikmalar	Izomerlar miqdori, %		
	Orto-	Meta-	Para-
Toluol	71	17	12
Ftor benzol	53	30	17
Xlorbenzol	62	24	14
Brombenzol	50	33	17
Yodbenzol	51	32	17
Difenil	50	22	28
Nitrobenzol	58	10	32
Piridin	58	27	15

Turli o'rinbosar tutuvchi aromatik halqaning fenillanishi

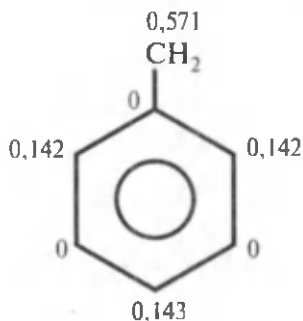
Birikma	Halqadagi ayrim holatlarning xuddi shunday benzoldagiganisbatan reaksiyagakirishish qobiliyati (partial tezliklar omili)			Fenillanish tezligining xuddi shunday benzolnikiganisbati
	F _o	F _m	F _n	F
Benzol	1,0	1,0	1,0	
Toluol	4,1	1,0	1,4	1,9
Ftorbenzol	2,2	1,25	1,35	1,35
Xlorbenzol	2,7	1,03	1,2	1,44
Brombenzol	2,6	1,75	1,8	1,75
Yodbenzol	2,8	1,7	1,8	1,8
Nitrobenzol	7,0	1,2	7,9	4,0
Piridin	1,91	0,86	1,01	—
Uchl.butil benzol	0,63	1,28	1,41	0,87

Masalan, aromatik birikma va benzol fenillanadi. Odatda, aromatik birikma yoki benzolni fenillash uchun talab qilinadigan miqdordan kam olinadi. Hosil bo'lgan C_6H_4XZ va C_6H_5Z mahsulotlar miqdorining nisbati dastlabki moddalarning fenillanish tezliklarining nisbatiga proporsional bo'lganidan, $m_z C_6H_4X / m C_6H_5Z = F$ o'rinnidir. Aromatik birikma va benzol fenillanganda σ -

n-, *m*- izomerlar aralashmasi hosil bo'ladi. Har ikkala holat uchun ushbu izomerlar miqdori biron-bir fizik usul, masalan, spektrometr yordamida aniqlanadi. Keyin har qaysi izomer uchun $m_{\text{orto}}ZC_6H_4X/m_{\text{orto}}C_6H_5Z=F_{\text{orto}}$ hisoblab topiladi. Shunga o'xshash hisoblashlar para- va meta- izomerlar uchun ham bajariladi. Agar

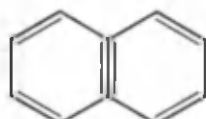
$$\frac{m_{\text{orto}}ZC_6H_4X}{m_{\text{orto}}C_6H_5X} + \frac{m_{\text{para}}ZC_6H_4X}{m_{\text{para}}C_6H_5X} + \frac{m_{\text{meta}}ZC_6H_4X}{m_{\text{meta}}C_6H_5X}$$

nisbatlar yig'indisi olinsa, 6.5-jadvalning chetki ustunidagi qiymatlar hosil bo'ladi. Uchlamchi butil benzolning orto- holatida o'rin olishning qiyin borishini fazoviy omil — hajmi katta uchlamchi butil guruhning reagentning orto-holatga yaqinlashishini qiyinlashtirishi bilan tushuntiriladi. Nitrobenzolda F_0 va F_n ning qiymati katta bo'lishiga sabab, o'rin olish shu holatda ketganda hosil bo'ladigan radikallardagi toq elektron kuchli delokallanadi. Orto- va para-uglerod atomlarining erkin valentlik indeksi meta-uglerodnikidan katta. Benzil radikali uchun Xyukkelning yarim empirik usulida hisoblab topilgan erkin valentlik indeksi qiymatlari bu xulosani tasdiqlaydi:

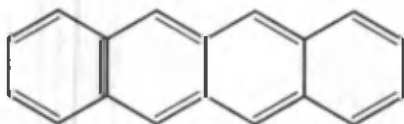


Meta-holatlarining erkin valentlik indeksi qiymati nolga teng bo'lishiga qaramasdan, metanzomer ham hosil bo'lishini qanday tushuntirish mumkin? Eng avvalo, har qanday hisoblash usuli aniq emasligini unutmaslik lozim. Qolaversa, MOM bo'yicha juda ko'pchilik monoalmashingan benzol hosilalarining erkin valentlik indeksini hisoblash bu indeks qiymati σ -, *n*-holatlarda doim meta-holatga nisbatan yuqoriligini ko'rsatdi. Radikaldagi toq elektronning, shuningdek, π - elektronlarning delokallanish darajasi qancha kuchli bo'lsa, o'rin olish reaksiyalari shuncha oson boradi. Masalan, benzol, naftalin (6.198), piren (6.199) va naftasen (6.200) larning metillanishining tezlik konstantasi qiymatlari mu-

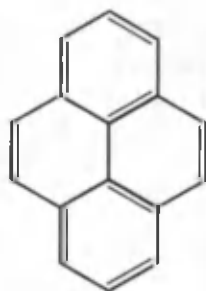
vofiq ravishda 1,22, 125 va 9250 ga tengligi aniqlangan. Benzol uchun xuddi shu konstanta shartli 1 ga teng deb qabul qilinadi.



(6.198)



(6.200)



(6.199)

Benzoldan naftatsenga o'tilganda yagona elektronning delokalanishi kuchayadi. Bu esa σ - kompleksning barqarorligini oshiradi.

Hujum qiluvchi radikalning nukleofil yoki elektrofil xossasi ham o'rin olish reaksiyalariga o'z ta'sirini ko'rsatadi. Masalan,

para-tolil  radikal fenilga nisbatan nukleofildir.

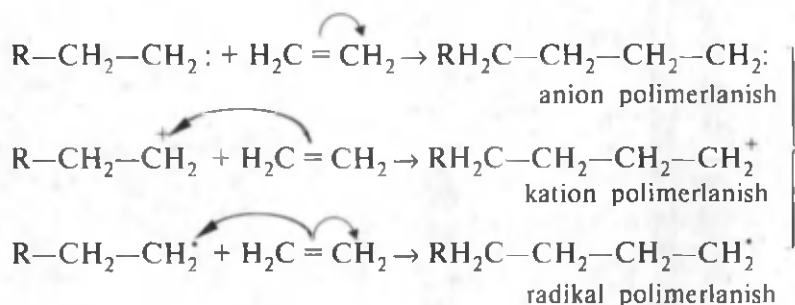
Para-nitrofenil  radikal elektrofil tabiatli. Shunday ekan,

substratning nukleofil markazlari elektrofil radikal bilan kuchli, nukleofil radikal bilan esa kuchsiz ta'sirlashadi. Aksincha, substratda elektrofil markazlar mavjud bo'lsa, unga nukleofil radikalning ta'siri qilishi qulay. Darhaqiqat, para-tolil radikal nitrobenzoldagi meta-holatga fenil radikaliga nisbatan oson hujum qiladi, Shuningdek, para-nitrofenil radikalining xlorbenzoldagi meta-holat bilan fenil radikaliga nisbatan qiyin ta'sirlashishi ham aniqlangan.

Radikal faol ta'sirlashadigan orto-, para- holatlar va ularga qo'shni uglerod atomlarida hajmi katta o'rinbosarning bo'lishi o'rin olish reaksiyasi tezligini susaytiradi. Chunki shu holatdagi uglerod atomlariga radikalning yaqinlashishi qiyinlashadi. Benzol, toluol, etilbenzol, izopropilbenzol, uchlamchi-butilbenzollarning benzoil peroksid bilan fenillanish reaksiyalari tezliklarini taqqoslash bu fikrning to'g'riligini tasdiqlaydi (80°C):

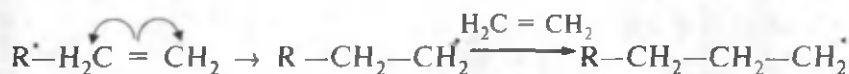
C_6H_6	1
$C_6H_5CH_3$	1,68
$C_6H_5CH_2CH_3$	1,24
$C_6H_5C_3H_7$ -izo	0,87
$C_6H_5C_4H_9$ -uchl.	0,87

Radikal polimerlanish. Alken va diyenlar uchun polimerlanish reaksiyalari xosdir. Bu reaksiyalarning deyarli barchasi sanoat ahamiyatga ega. Jarayonning kechish mexanizmgiga ko'ra anion, kation va radikal polimerlanish reaksiyalari farq qilinadi:

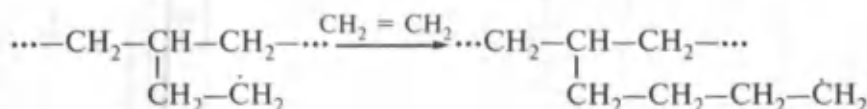
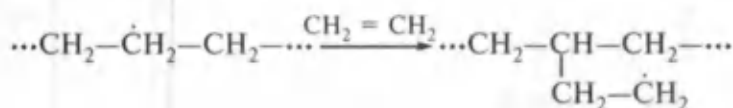
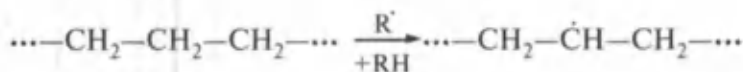


Agar molekula qutblangan bo'lsa uning ion mexanizmda polimerlanishi qulaylashadi. Butadiyenning natriy metalli ishtirokida 1,4-polimerlanishi, 1,2-radikal polimerlanishdan farq qilib anion mexanizmda boradi. Etilenda ham anion polimerlanishni katalizatorlar yordamida amalga oshirish mumkin va bunda radikal polimerlanishning aksicha yuqori haroratga birmuncha chidamli, yaxshi mexanik xossalarga ega bo'lgan polimer olinadi. Karbokation hosil qilishga moyil molekulalar, masalan, izobutilen, kation polimerlanishga uchraydi.

Radikal polimerlanish reaksiyalari inisiatorlar ishtirokida boradi. Etilenni ham yuqori bosim (1000 atm) va harorat (100°C) da radikal polimerlanishga uchratish mumkin:



va shunga o'xshash. Agar radikallardan biri ikkinchi xil radikaldan vodorod atomini tortib olsa, hosil bo'ladigan makromolekula tarmoqlanadi:



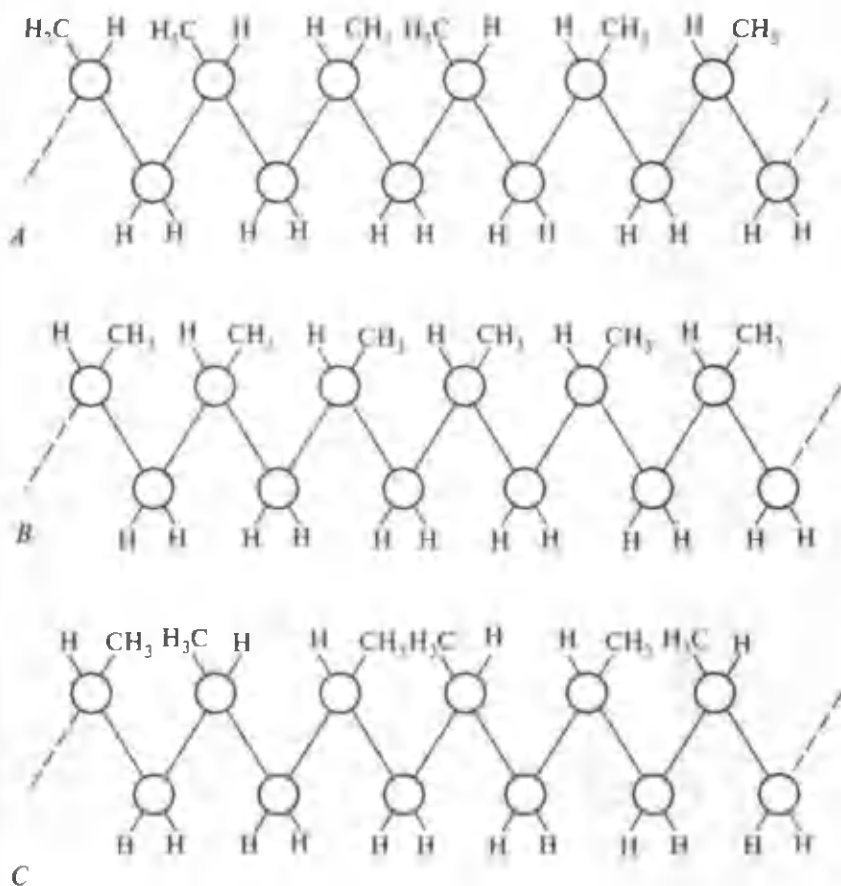
Makromolekula qancha ko'p tarmoqlangan bo'lsa, zanjirsimon tuzilishli polimerda molekullarning o'zaro joylashish izchilligi shunchalik tartibsiz va polimerning kristalli darajasi past bo'ladi. Bu xossa ayniqsa polietilenda yorqin namoyon bo'ladi. Bunday polimerlarning suyuqlanish haroratsi va mexanik xossalari: mustahkamli, ishqalanishga chidamlilik, mo'rt yoki elastikligi kabi mexanik xossalari ancha past darajada bo'ladi. Ularni ataktik polimerlar deyiladi. Yuqori kristallik darajali va yuqori temperaturada suyuqlanuvchi yaxshi mexanik xususiyatli polimerlar, odatda reaksiya radikal mexanizmida nisbatan engil sharoitda – Sigler–Natta katalizatori– $\text{TiCl}_4\text{--Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ishtirokida borganda hosil bo'ladi* .

	Ataktik, T_{suyuq}	Izotaktik, T_{suyuq}
Polietilen	135	135
Polipropilen	–35	160–170
Polibutilen	–42	120–130
Poliamilen	–	70–80
Polistirol	85	230

Keltirilgan polimerlarning olinish reaksiyalari ionli mexanizm-
da kechadi va tuzilishli stereoregulyar izotaktik va sindiotaktik
maxsulotlar hosil bo'ladi. Ataktik, Izotaktik (grekcha «izos» bir xil,

* Bu katalizatorni topishgani uchun K. Sigler (GFR) va J.Natta (Italiya) 1963- yilda Nobel mukofotini olishgan.

«taks»-tartib degani) va sindiotaktik (grekcha «sin»-birgalikda «dio»-ikkinchi ma'nosini bildiradi) polimer molekulalarning tuzilishini polipropilen misolida ko'rib o'tamiz (6.8-rasm):



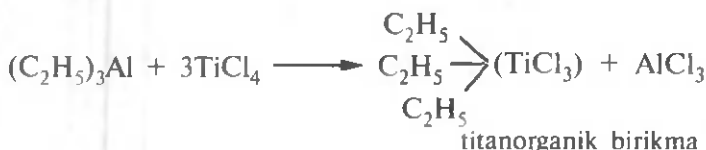
6.8-rasm. Ataktik A, izotaktik B va sindiotaktik C polipropilen.

Polipropilendagi metil guruhlar formula yozilgan qog'oz tekisligining har ikki tomonida tartibsiz joylashsa va muayyan izchillik bo'lmasa, uni ataktik polimer deyiladi.

Izotaktik polipropilenda barcha metil guruhlar tekislikning bir tomonida, sindiotaktik polimerda esa metil guruhlar tartib bilan tekislikning narigi va berigi tomonini egallaydi.

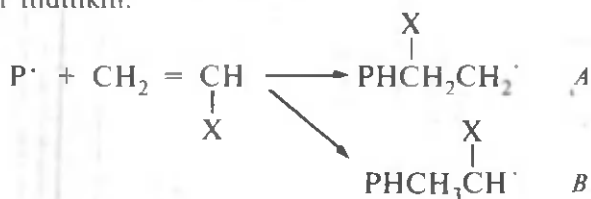
Etilendagi barcha guruhlar bir xil — vodorod atomlari bo'lgani uchun, polietilenda ataktik, izo- va sindiotaktik tuzilishlar

mavjud emas. Polietilen molekulasini yagona fazoviy tuzilishli va tarmoqlanish darajasi turlicha bo'ladir. Sigler–Natta katalizatoridan foydalanib, polimerlanish reaksiyasini zarur yo'nalishda olib borish mumkin. Agar katalizatorlarning faol komponentlari kristall modda sathiga shimdirilgan holda ishlatilsa izotaktik, amorf moddaga shimdirilganda esa ataktik polimerlar hosil bo'ladi. Sigler–Natta katalizatorining ta'sir mexanizmi hozirgacha uzil-kesil aniqlangan emas. Biroq quyidagi reaksiya mexanizmi ko'p omillarni tushuntirishga imkon beradi:



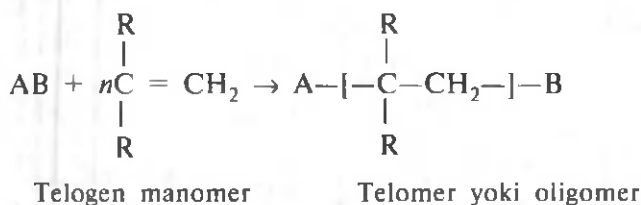
$(CH_3)_2Al-Cl$ va $TiCl_4$ aralashmasi katalizator sifatida ishlatilganda polimerlanish reaksiyasida CH_3TiCl_3 – metiltriqlortitan ajratib olingan. Tavsiya qilingan mexanizmning to'g'riligi shu yo'l bilan isbotlangan. Etilendagidek, propilen va butilenning ham radikal polimerlanishi juda qiyin boradi. Shunisi diqqatga sazovorki, vinil xloridda ion polimerlanishga nisbatan radikal polimerlanish oson amalga oshiradi. Biroq, etilenning aksicha, uning mono-, di-, tri- va tetra-almashingan hosilalari oson polimerlanadi. Bularga vinil xlorid $CH_2=CHCl$ (polimeri polivinilxlorid), fenil etilen yoki stirool $C_6H_5CH=CH_2$ (polimeri polistirool), tetraftoretillen $CF_2=CF_2$ (polimeri teflon), $CH_3CH=CH_2$ metil etilen yoki propilen (polimeri polipropilen) misoldir. Xususan, ana shunday almashingan etilen hosilalaridan stereogulyar polimerlar olinadi. Vodorodning o'rnini olgan atom yoki guruhlar polimerdagi stereoizomeriyaga sababchi bo'ladi.

Monoalmashingan etilenga polimerlanish reaksiyasida hosil bo'lgan boshlang'ich polimer zanjiri $P\cdot$ ning birikishi ikki xil bo'lishi mumkin:



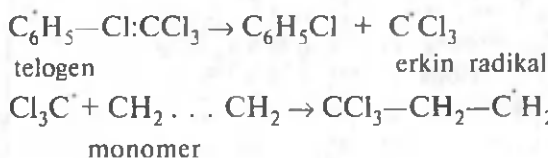
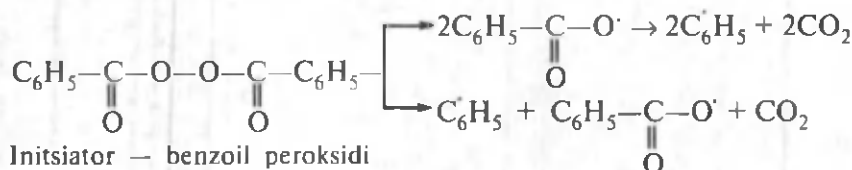
A yunalishda polimer zanjiri etilendagi o'rinbosar (X) ni tutgan uglerod atomiga, B da esa uni tutmaganiga birikadi.

birikma telogenlar ishtirokida boradigan radikal polimerlanish reaksiyalarini telomerlanish deyiladi. Grekcha «telos» - «oxir» degan ma'noni anglatadi. Telomerlanish reaksiyalarini ba'zan — «oligomerlanish», hosil bo'lgan telomerlarni esa «oligomerlar» deb atash qabul qilingan. Telogen molekulasini shartli ravishda AV bilan belgilab, telomerlanish reaksiyasini umumiy tarzda quyidagicha ifodalash mumkin:

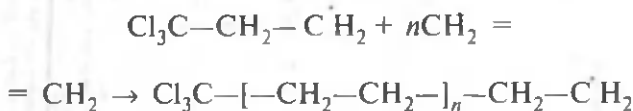


bunda $n = 1, 2, 3, \dots$, va h.k.

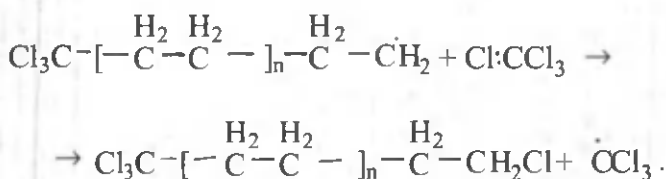
Etilenning $90-100^\circ\text{C}$ va $100-160$ atm. bosimda benzoil peroksid hamda uglerod tetraxlorid ishtirokida telomerlanish reaksiyasi quyidagicha boradi:



Zanjirning o'sishi:



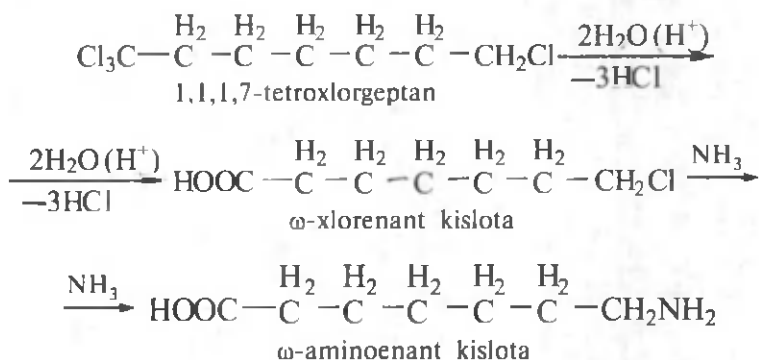
Zanjirning uzilishi:



Demak, telomerlanish reaksiyasi natijasida to'yingan birikma ikki qismga parchalanadi va bu qismlar hosil bo'ladigan telomer molekulasining ikki uchiga birikadi.

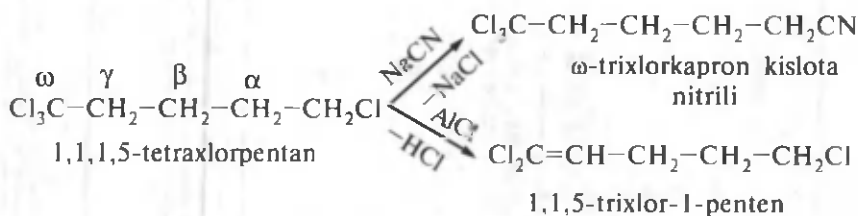
Alkenlarning telomerlanish reaksiyasi qizdirish bilan bosim ostida olib boriladi va reaksiya natijasida quyi molekulyar telomerlar aralashmasi hosil bo'ladi. Aralashmaning tarkibi alkenning reaksiyaga kirishish qobiliyatiga, radikalning faolligiga, reagentlar miqdorining nisbatiga va reaksiya sharoitiga bog'liq. Polimerlanish reaksiyalarida monomerlar sifatida birinchi navbatda etilen va α -alkenlar, telogenlar sifatida esa CCl_4 , $\text{Cl}_3\text{C}-\text{Br}$, $\text{Cl}_3\text{C}-\text{J}$, CHCl_3 ishlatiladi. Telomerlanish reaksiyasi katta amaliy ahamiyatga ega. Uning yordamida boshqa usullar bilan olinishi qiyin bo'lgan turli yuqori bifunksional birikmalar, glikollar, dikarbon kislotalar, aminokislotalar, oksikislotalar va hokazolarni oddiy xom ashyolardan olish oson.

Masalan, etilenning yuqoridagi usulda telomerlanishidan olingan telomerlar aralashmasidan rektifikasiya yordamida 1, 1, 1, 7-tetraxlorgeptan ajratiladi va undan ω -xlorenant kislota olinadi*. Ammiak ta'sirida bu kislota ω -aminoenant kislotaga aylanadi:



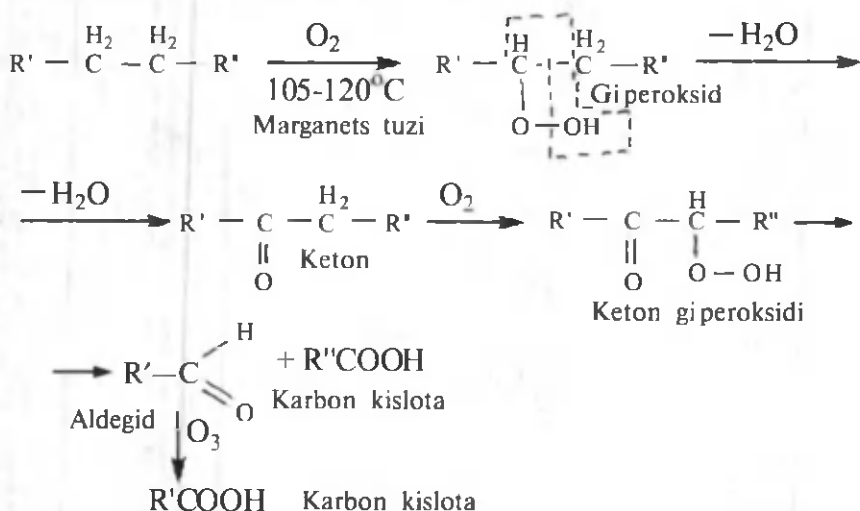
ω -aminoenant kislota sintetik enant — poliamid tolasini olishda asosiy xom ashyo hisoblanadi. Polimerlar aralashmasidagi 1, 1, 1, 5-tetraxlorgeptandan ω -trixlorkapron kislota nitrili va 1, 1, 5-trixlor-penten-1 olish mumkin:

* ω -belgisi yunon alfavitining oxirgi harfi bo'lib, ratsional nomenklaturada «molekulaning oxiridagi o'rin olish» ma'nosini bildiradi.

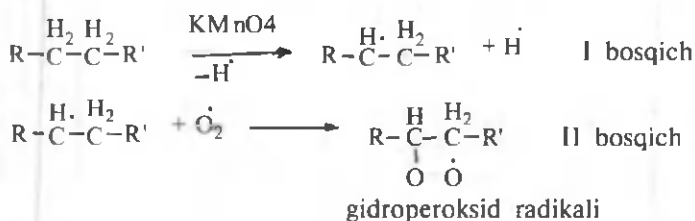


Autooksidlanish. Initsiatorlar ta'sirida havo kislorodi bilan boradigan zanjir oksidlanish jarayonlarni «autooksidlanish» reaksiyalari deyiladi. Reaksiyalar radikal mexanizmida kechadi. Initsiatorlar sifatida peroksidlar yoki o'zgaruvchan valentli metallar Fe, Mn, Co ning tuzlari ishlatiladi.

Alkanlardagi uchlamchi vodorod atomi juda oson, ikkilamchi nisbatan qiyinroq, birlamchi vodorod esa juda qiyin oksidlanadi. Yuqori haroratlarda kuchli oksidlovchilar ta'sirida alkanlarda oksidlanish uglerod zanjirining uzilishi bilan boradi va bunda karbon kislotalar hosil bo'ladi:



Past haroratlarda esa alkanlar zanjir uzilib va uzilmasdan oksidlanishi mumkin:





1. Zanjir uzilib parchalanish:



2. Zanjir uzilmasdan parchalanish:



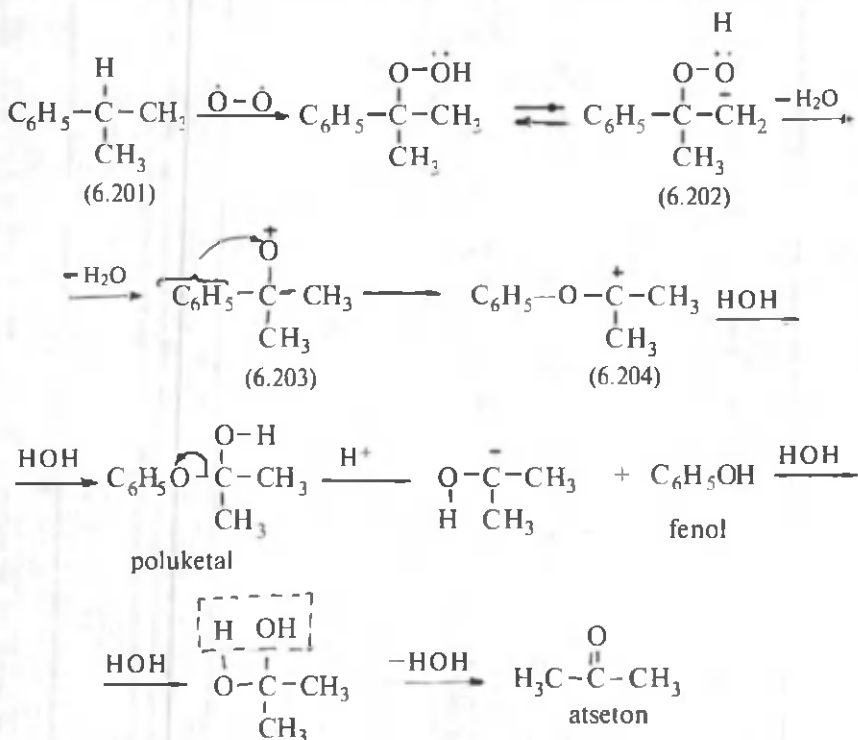
A radikal I bosqichda hosil bo'lgan $H^{\bullet}$ bilan, *B* ($OH^{\bullet}$) esa III bosqichda olinadigan $R-CH-CH_2-R'$ bilan ta'sirlashib spirtga aylanadi:



Oksidlanish past haroratda va katalizatorlar ishtirokida olib borilgani uchun reaksiya zanjir uzilmasdan $I \rightarrow II \rightarrow III \rightarrow IV$

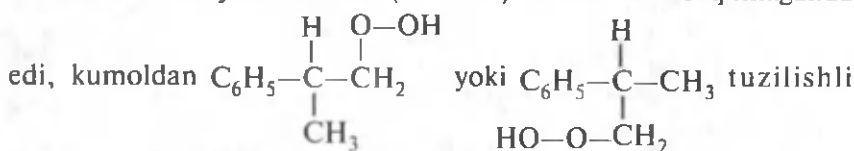
yo'nalishda boradi. Zanjir uzilib oksidlanish I→II→III→IV yo'nalish ehtimolligi esa juda kam.

Istalgan autooksidlanish reaksiyasida dastlab hosil bo'ladigan modda gidroperoksiddir. Peroksid (RO—O) radikallarning alkil yoki boshqa radikallarga nisbatan faolligi kam. Ularning H—R bog'dan vodorod atomini uzib olishi qiyin. Shuning uchun ham alkanlarning autooksidlanish reaksiyalarida peroksid radikali uglevodoroddan birinchi navbatda uchlamchi vodorod atomini tortib oladi. Ikkilamchi va birlamchi vodorod atomlari esa o'zgarishsiz qoladi. Bu hodisa autooksidlanish reaksiyalari selektiv ekanini ko'rsatadi. Yuqori selektivlik xossasining amaliy ahamiyati katta. Masalan, sanoatda izopropil benzol — kumol (6.201) ni havo kislorodi bilan kislotalar ishtirokida autooksidlab, fenol va atseton olinadi:



Ushbu reaksiyada protonlangan spirt (6.202) dan suvning ajralishi va fenil guruhining elektron jufti bilan kislorod atomi tomon siljishi (6.203) — (6.204) o'tish sinxron sodir bo'ladi deb qaraladi. Hosil bo'ladigan poluketal oson gidrolizlanib, fenol va asetonga aylanadi. Keltirilgan jarayonning (6.202) — (6.203)

bosqichida gidroperoksidning parchalanishi geterolitik mexanizmda amalga oshadi. Parchalanish radikal mexanizmida ham borishi mumkin. Reaksiyada radikal ($\text{O}^\cdot - \text{O}^\cdot$) selektiv ta'sir qilmaganda

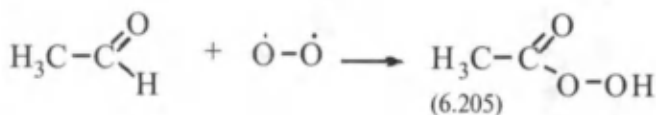


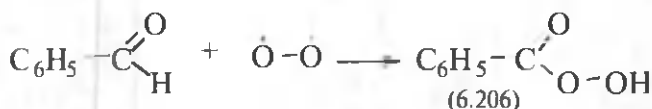
gidroperoksid yuzaga kelganidan, bu esa qo'shimcha mahsulotlar hosil bo'lishiga sabab bo'lgan fenol hamda aseton olish jarayoni murakkablashib, sanoat ahamiyatini yo'qotgan bo'lardi.

Autooksidlanishning birinchi bosqichida yuzaga keluvchi radikal (R) qancha barqaror bo'lsa, reaksiya shuncha oson boradi. Allil, benzil, dekalil, difenilmetil, trifenilmetil, geksafeniletal kabi radikallar barqaror bo'lganidan, bu radikallarni hosil qiluvchi birikmalarda autooksidlanish tez boradi.

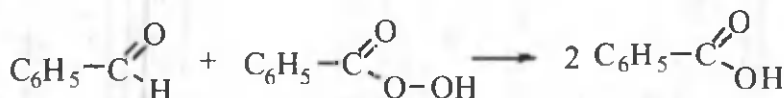
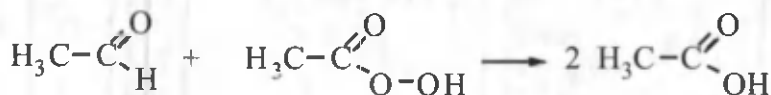
Radikalning barqarorligi selektiv oksidlanishni ta'minlash bilan birga, autooksidlanish reaksiyalarining tezligiga ham katta ta'sir ko'rsatadi. Monoalmashingan benzol hosilalari, masalan, ko'rib o'tilgan kumol autooksidlanganda aromatik halqada mavjud o'rinbosar (izopropil radikali) ga nisbatan para-holatga elektronakseptor guruhning kiritilishi oksidlanish jarayoni tezligini bir necha marta kamaytiradi. Chunki akseptor guruh radikalning barqaror dublet yoki oktet hosil qilishga bo'lgan intilishiga yordam berish o'rniga, aksincha, radikaldagi elektron zichlikni kamaytiradi. Bu radikalning barqarorliginisusaytiradi. Halqaga elektrondonor o'rinbosarning kiritilishi radikalning barqarorligini oshirishi tufayli autooksidlanish reaksiyasi tezlashadi.

Aldegidlarning autooksidlanishi. Aldegidlarning autooksidlanishga moyilligi kuchli. Alifatik aldegidlar aromatlarga nisbatan oson autooksidlanadi. Bular ham uchlamchi vodorod atomlarida reaksiya tez boradi. Aldegidlarning autooksidlanish jarayoni tipik zanjir reaksiya bo'lib nur, inisiatorlar, katalizator — Co^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{4+} lar ishtirokida tezlashadi. Alifatik va aromatik aldegidlar autooksidlanish reaksiyasining birinchi bosqichida karbon kislota-dan bitta kislorod atomini ortiq tutuvchi nadsirka (6.205) va nadbenzoy kislota (6.206) lar hosil bo'ladi:



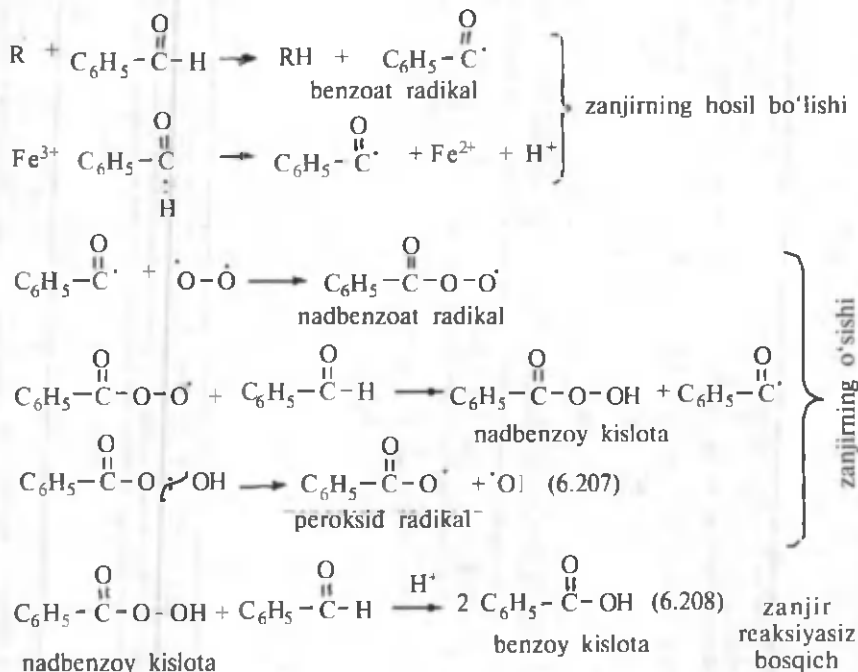


Ikkinchi bosqichda nadkislotalar ikkinchi molekula aldegid bilan ta'sirlashib, karbon kislotalarga aylanadi:



Nadkislotalarning haqiqatan ham oraliq maxsulot sifatida vujudga kelishini isbotlash uchun reaksiya aralashmasiga kaliy yoki natriy yodid qo'shiladi. Juda kuchli oksidlovchi bo'lgan nadkislotalar yod anionini erkin yodgacha oksidlaydi. Eritmaning yod rangiga kirishi yoki kraxmal ta'sirida ko'karishi reaksiyada erkin yod hosil bo'lganligini ko'rsatadi.

Aldegidlarning autooksidlanish reaksiyalari uchun quyidagi zanjir radikal mexanizmni yozish mumkin:



Oraliq bosqichda hosil bo'ladigan nadbenzoy kislota (6.207) yo'nalishda parchalanadimi yoki (6.208) mexanizmdami, degan savol tug'iladi.

Reaksiya har ikkala yo'nalishda ham ketadi. (6.207) bosqichda ikkita faol zarracha va ON hosil bo'lgani uchun, reaksiyaning davom etish uchun bu yo'nalish qulay. Ikkinchidan, (6.208) yo'nalishni kislotalar (N+) tezlashtirishi ma'lum, ya'ni 6.208 yo'nalish o'z-o'zini tezlashtirgani uchun nadbenzoy kislota asosan shu mexanizmda o'zgarishga uchrashi zarur. (6.207) va (6.208) yo'nalishlar ehtimolligi bir xil bo'lganda (6.207) bosqich tufayli yuzaga keladigan nadbenzoy kislotalarning muayyan miqdori reaksiya aralashmasida doimo bo'lishi kerak. Lekin reaksiya aralashmasida nadbenzoy kislota hamma vaqt ham mavjud bo'lmasligi, parchalanish (6.208) yo'nalishda boradi deb xulosa chiqarishga imkon beradi. Sanoatda kobalt yoki marganes tuzlari ishtirokida havo kislorodi bilan sirka aldegidni autooksidlab 95-97% li sirka kislota olinishi bu xulosani tasdiqlaydi. Jarayonda nadbenzoy kislota hosil bo'lishini isbotlash uchun benzaldegidning autooksidlanish reaksiyasi sirka angidrid eritmasida olib borilgan. Sirka angidrid nadbenzoy kislotalarni atsillaydi va simmetrik tuzilishli peroksid emas, nosimmetrik peroksid hosil bo'ladi. Ushbu peroksid barqaror. Nadbenzoy kislotalarga o'xshab (6.208) yo'nalish bo'yicha o'zgarishga uchramasdan, reaksiya aralashmasida yig'iladi.

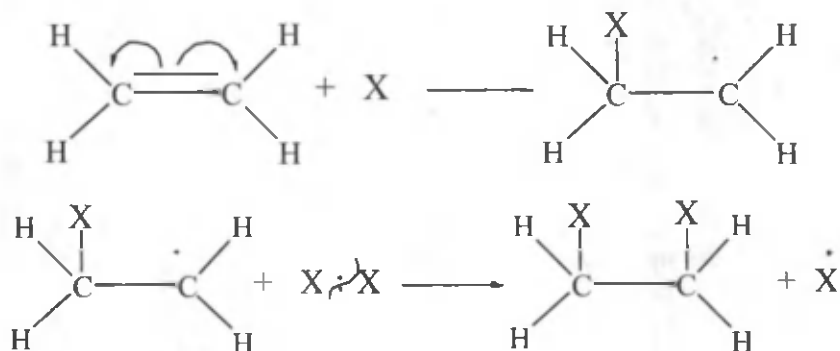
Benzol halqasida elektrondonor o'rinbosarlar bo'lganda, autooksidlanish reaksiyalari oson kechadi. Chunki ular hosil bo'ladigan radikalning barqarorligini oshiradi 6.6-jadval.

6.6-jadval

Aldegid	$K_{\text{tezl.}}$	Aldegid	$K_{\text{tezl.}}$
$n\text{-H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})\text{H}$	3,7	$\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})\text{H}$	1,0
$n\text{-H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})\text{H}$	2,29	$n\text{-Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})\text{H}$	0,54
$m\text{-H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})\text{H}$	1,61	$n\text{-N}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})\text{H}$	0,47

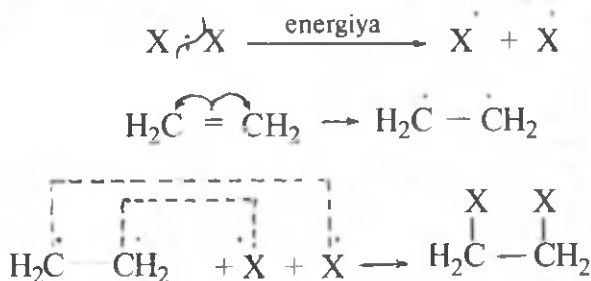
Ta'kidlab o'tamizki, benzaldegidning oksidlanishi odatdagi sharoitda hech qanday katalizatorsiz, havo kislorodi ta'sirida amalga oshadi.

ta'sirida o'tkazilganda unning radikal mexanizmida borishi qulaylashadi. Aksincha, qorong'ida va qutbsiz erituvchilarda, katalizator Lyuis kislotalari ishtirokida reaksiya ion mexanizmida kechadi. Shu ikkita shart bajarilmasa, reaksiya qutbsiz erituvchida va qorong'ida olib borilsa, birikish umuman sodir bo'lmaydi. Initsiatorlar radikal birikish reaksiyalaritezligini oshiradi:



va hokazo.

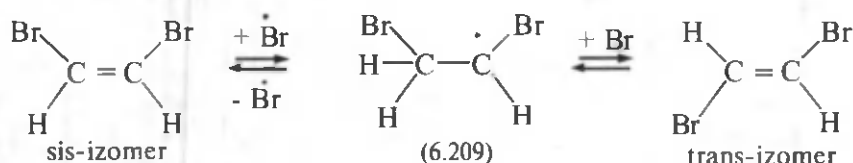
Bundan tashqari galogenlarning birikish reaksiyasi uchun quyidagi mexanizmni ham tavsiya etish mumkin:



Lekin bu mexanizm o'rinsiz. Chunki reaksiya borishi uchun bir yo'la to'rtta radikal markaz hosil bo'lishi, buning uchun galogendagi σ - va alkendagi π -bog' uzilishi kerak. Har ikkala holda ham energiya sarflanadi va jarayonning bu mexanizmida kechishi energetik jihatdan qulay emas.

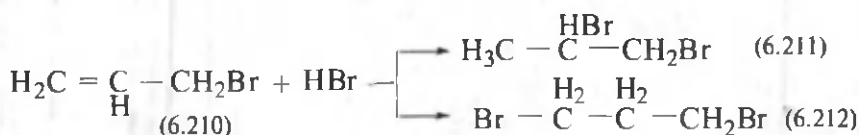
Radikal birikish reaksiyalarida kislorod ingibitor rolini o'ynaydi. U faol $\text{R} \cdot$ radikallarni faolligi juda kam bo'lgan peroksid radikaliga aylantiradi. $\text{C}-\text{Br}$, ayniqsa $\text{C}-\text{Cl}$ bog'ning hosil bo'lishi ekzotermik jarayon bo'lganidan, qo'sh bog'ga xlor juda oson, brom esa qiyinroq birikadi. Yod umuman ta'sirlashmaydi, chunki $\text{C}-\text{J}$ bog' hosil bo'lganda energiya yutiladi. Qo'sh bog'ga bromning radikal

mexanizmida birikishidan foydalanib, sis-izomerni trans-izomerga aylantirish mumkin:

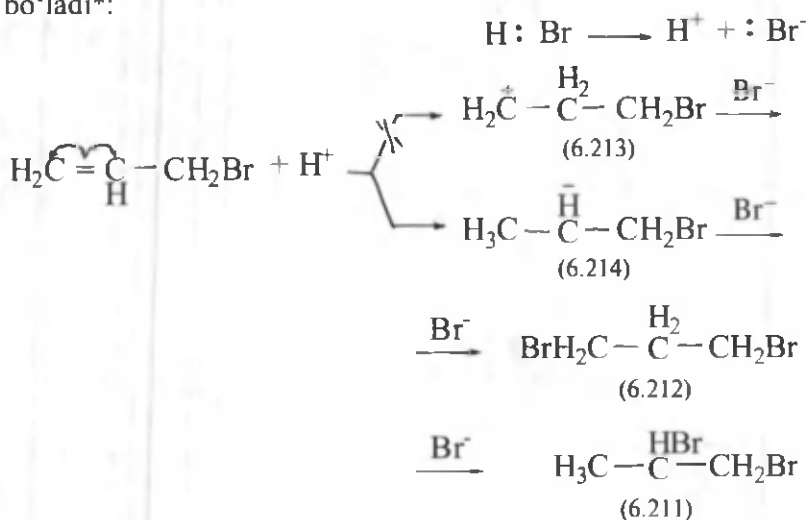


Reaksiyada hosil bo'ladigan radikal (6.209) qaytadan sis-izomerga ham, trans-shaklga ham o'tishi mumkin. Trans-izomer sis-izomerga nisbatan barqaror bo'lgani uchun muvozanat o'ngga siljiydi.

Vodorod galogenidlarning birikishi. Allil bromid (6.210) ga vodorod bromidning birikish reaksiyasida ikki xil – 1,2-dibrompropan (6.211) va 1,3-dibrompropan (6.212) hosil bo'ladi:



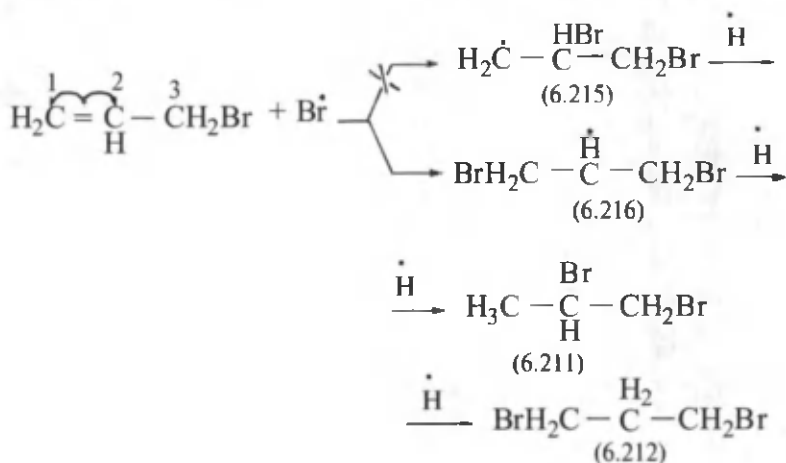
Agar reaksiya HBr ning geterolitik dissotsiatsiyanishi bilan elektrofil mexanizmida borsa, 1,2-dibrompropan 6.211 hosil bo'ladi*:



* Bu haqda keyinroq, qo'shbo'g'ga elektrofil birikish reaksiyalari mavzusida batafsil to'xtalib o'tamiz.

π - bog'ning elektron bulutiga yaqinlashganda vodorod bromid molekulasining qutbliligi ortadi va bog'ning geterolitik uzilishi osonlashadi. Hosil bo'lgan H^+ , Br^- zarrachadan kation qo'shbog'ining manfiy elektron bulutiga hujum qiladi. Kation qo'shbog'dagi C_2 atomga ta'sir etganda birlamchi karbokation (6.213), C_1 atomga hujum qilganda esa, ikkilamchi karbokation (6.214) hosil bo'ladi. (6.214) karbokationning yuzaga kelishi qulay. Markovnikov qoidasiga binoan, vodorod qo'shbog'ining vodorodni ko'p tutuvchi, brom atomi esa kam tutgan uglerod atomlariga birikadi.

M. Karash va F. Meyolarning tadqiqotlariga ko'ra, allil bromid ochiq havoda ko'proq saqlangandan keyin unga ochiq havoda vodorod bromid ta'sir ettirilsa, 1,3-dibrompropan (6.212) hosil bo'ladi. Bu hodisadan ular shunday xulosaga kelishadi. Allil bromid ochiq havoda uzoq saqlanganda havo kislorodi bilan ta'sirlashib, peroksid birikma hosilga aylanadi. Bu birikma inisiator vazifasini o'taydi va jarayonning radikal mexanizmida kechishiga sabab bo'ladi:

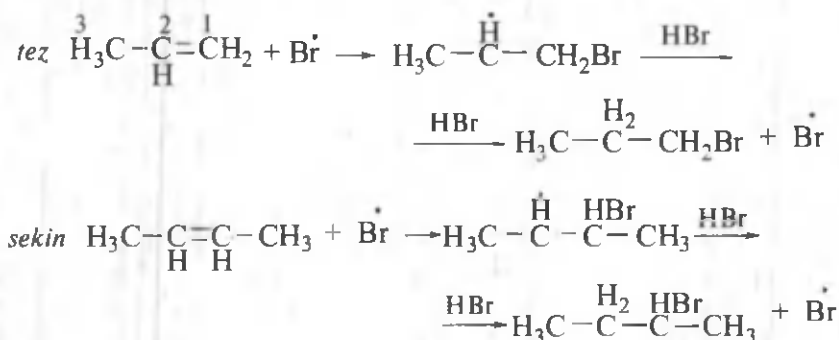


Birlamchi radikal (6.215) ga nisbatan ikkilamchi (6.216) barqaror bo'lgani uchun, reaksiya asosan shu yo'nalish bo'yicha boradi va 1,3-dibrompropan olinadi. Bu hodisani «peroksid ta'siri» deyiladi. Birikish ingibitor - gidroksinon ishtirokida olib borilganda, normal mahsulot hosil bo'ladi.

Shunday qilib, radikal birikish reaksiyalarida qo'shbog' tutuvchi birikmadan vujudga keladigan radikalning barqarorligi sabab bo'lib, peroksidlar ishtirokida reaksiya Markovnikov qoidasiga xilof tarzda kechadi. Birikish reaksiyalariga fazoviy omillar ham katta ta'sir ko'rsatadi.

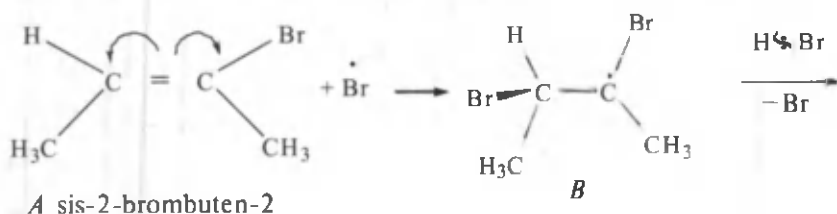
Reaksiyalar qo'shbog' molekulaning chetida bo'lgan alkenlarda

o'rtada joylashganlariga nisbatan tez boradi. Chunki molekulaning chetiga reagentning yaqinlashishi oson. Qo'shbog' uglerodlaridagi vodorod atomlari hajmi katta boshqa guruh almashtirilsa, radikal birikish qiyinlashadi:



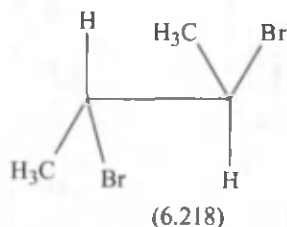
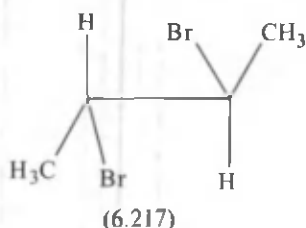
Propilendagi C_1 atomga radikal Br ning ta'sir qilishi qulay. Avvalo, C_1 hajmdor o'rinbosarlar tutmagani uchun radikalning shu uglerod atomiga yaqinlashishi fazoviy jihatdan qiyinchilik tug'dirmaydi. Ikkinchidan, metil guruhining +J tufayli C_1 atomda ortiqcha manfiy zaryad yig'ilgan bo'lib, u elektronga o'ch radikal hujum qilishi uchun eng maqbul markazdir. Uchinchidan, ana shundagina nisbatan barqaror A radikal hosil bo'ladi.

Radikal birikish stereokimyosi. Radikal birikish reaksiyalari elektrofil birikishdan fazoviy omillardan tashqari, jarayonning stereo kimyoviy kechishi bilan ham farq qiladi. Halqasimon tuzilishsiz alkenlarga radikal birikish stereospetsifik emas. Jarayon 80°C va undan past haroratlarda olib borilganda birikish stereospetsifik amalga oshadi — dastlabki alkenning konfiguratsiyasi o'zgarishsiz qoladi. Lekin $\text{H}-\text{Br}$ qo'shbog'ga doim trans-birikadi* :



* Formulalardagi uchi o'tmas "—" kabi chiziq, uglerod valentligining formula yotgan qog'oz tekislik ustiga qarab, o'tkir uchli chiziq esa valentlikning qog'oz tekisligining ostiga qarab yo'nalganligini bildirishini yana bir bor eslatib o'tamiz. Valentliklar qog'oz tekisligiga perpendikulyar emas, balki muayyan qiyalik burchak ostida yo'nalgan bo'ladi.

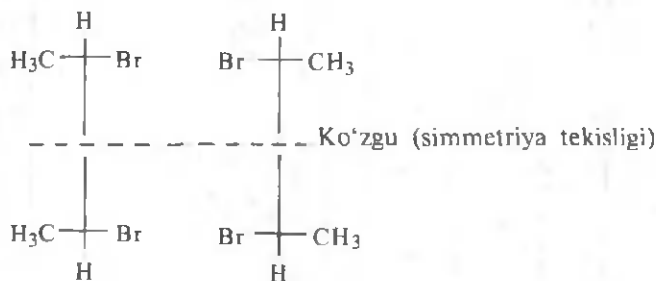
Eritro-izomer *H* da o'xshash guruhlar — (Br yoki CH₃) C₁—C₂ bog'ning bir tomonida, treo-izomerda esa, qarama-qarshi tarafida joylashgan. *H* va *J* konformatsiyalar bir xil emas. Guruhlarni C₁—C₂ bog' atrofida aylantirish bilan konformatsiyalarning biridan ikkinchisini hosil qilib bo'lmaydi. Darhaqiqat, har ikkala konformatsiyada C₁ ni o'zgarishsiz qoldirib, C₂ atomni 180° ga burilsa, (6.217) va (6.218) konformatsiyalar olinadi:



(6.217), (6.218) konformatsiyalar ham bir — biridan farq qiladi. C₃ atomni C₁—C₂ bog' atrofida o'ngga yoki chapga 180° burilsa yana dastlabki konformatsiyalar — *H*, *J* hosil bo'ladi. *H* va *J* konformatsiyalarni bir-biriga aylantirish uchun C₁—CH₃ va C—Br bog'larni uzish hamda ulardagi Br, CH₃ guruhlarining o'rnini o'zgartirish zarur.

Eritro-treo izomeriya ikkita asimmetrik uglerod atomini tutuvchi birikmalarda uchraydi. *H* konformatsiyadan ko'rinadiki, bu molekulada ikkita trans- H, Br; H, Br va ikkita sis- H, H; CH₃, CH₃ joylashish mavjud; *H* yoki *C* konformatsiyalar metil guruhlar hamda vodorod atomlarining joylashishiga nisbatan qaral sis, vodorod-brom atomlariga nisbatan esa trans-birikmadir. *C* yoki *H* konformatsiyani mezo — 2,3-dibrombutan deyiladi. Optik izomeriyada asimmetrik uglerod atomini tutuvchi, molekula simmetriya tekisligiga ega bo'lgani uchun optik faollik namoyon qilmaydigan moddalarni mezobirikmalar deyiladi.

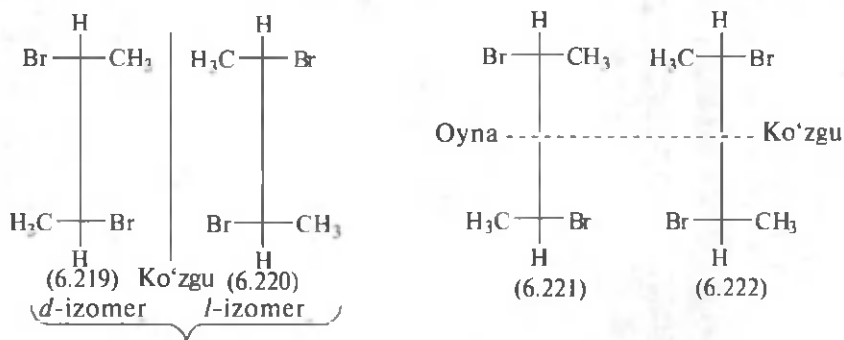
Ko'rib o'tilgan sis-2-brombuten-2 ga vodorod bromidning radikal birikish reaksiyasida mezo-birikma hosil bo'ladi. Mezo-birikma simmetriya tekisligiga ega:



Mezobirikma C ning hosil bo'lishiga birikish reaksiyasida bir xil ikkita asimmetrik uglerod atomining hosil bo'lishi sababchidir. Bir asimmetrik markaz qutblanish tekisligini o'ngga, ikkinchisi chapga burgani uchun ular bir-birini kompensatsiyalaydi va mezo-birikma optik faol emas.

d- va *l*-izomerlar aralashmasi — ratsemat ham optik faol emas. Lekin bunda bir molekuladagi barcha asimmetrik markazlar qutblanish tekisligini o'ngga, ikkinchi molekuladagilar esa chapga buradi. Har ikkala molekula, ya'ni *l* va *d*- izomerlardagi qarama-qarshi markazlar bir-biriga teng bo'lganidan, ularning aralashmasi optik faol emas.

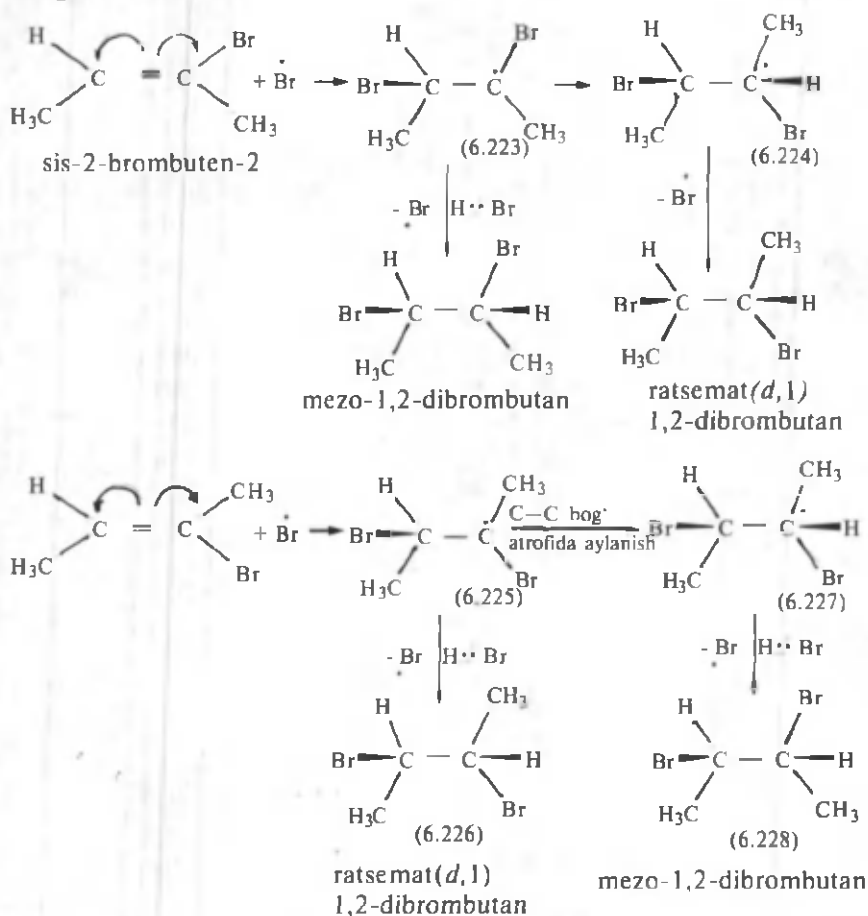
Mezobirikmani shartli ravishda molekula ichidagi *d*- va *l*-izomerlar aralashmasi deb qarash mumkin. Past haroratlarda trans-2-brombuten-2 ga vodorod galogenidning birikish reaksiyasida mezo-birikma emas, ratsemat E olinadi. *E* birikmaning *d*- va *l*- izomerlarining proyeksion formulalarini yozilsa, bu yaqqol ko'rinadi:



(6.219) va (6.220) formulalar bir-birining ko'zgidagi aksi bo'lgan antipodlardir. Shunday qilib, past harorat, normal bosimda vodorod bromid sis-2-brombuten-2 ga birikkanda mezo-2,3-dibrombutan, trans-izomerga ta'sir qilganda esa ratsemat (+,-) 2,3-dibrombutan olinadi. Ko'rib chiqilgan reaksiyalar asosida past haroratlarda radikal birikish doimo stereospetsifik kechmasa ham, trans-birikish sis-birikishdan ustunlik qiladi deyish o'rinli.

Alkenlarga radikal birikish reaksiyalari nisbatan yuqori haroratda o'tkazilganda sis-2-brombuten-2 va trans-2-brombuten-2 larning bir xil mahsulotlar hosil qilishi kuzatilgan. Har ikkala, izomer ham uchta — mezo- va ratsematlarga aylanadi. Sis-izomerdan faqat bitta mezo- birikma, trans-izomerdan rasemat hosil bo'lishi kerak edi. Demak, vodorod bromid sis-izomer bilan ta'sirlashganda anomal mahsulot hisoblangan ratsemat, trans-izomerga birikkanda esa kutilmagan mezobirikma vujudga keladi. Bu

anomaliyaning sababi C—C oddiy bog' atrofida erkin aylanishning mavjudligidir:



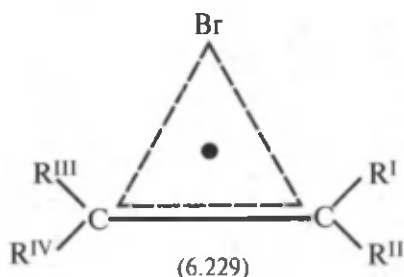
Sis-2-brombuten-2 ga normal birikish mahsuloti mezo-1,2-dibrombutan oraliq bosqichda hosil bo'ladigan radikal (6.223) ga vodorod bromid birdaniga ta'sir qilganda hosil bo'ladi. Vodorod bromid radikal (6.223) C—C bog' atrofida aylanish tufayli (6.224) ga o'tgandan keyin hujum qilsa, anomal mahsulot rasemat (*d,l*) hosil bo'ladi.

(6.223) sis-, (6.224) trans-holatga o'tganda sistema barqarorligi ortgani uchun reaksiyada har ikkala mahsulot - mezobirikma va rasematning hosil bo'lish ehtimolligi bir xil. Trans-2-brom-buten-2 ga vodorod bromid birikkanda ham normal (6.226) hamda anomal (6.228) mahsulotlar olinadi. Trans-tuzilishli radikal (6.225) ning sis-(6.227) shaklga o'tishi sistema energiyasini oshirsa ham xona

haroratida bunday o'tish mavjud emas deb bo'lmaydi. O'tish natijasida fazoviy omil tufayli radikalning barqarorligi kamayadi va reaksiyada ishtirok etayotgan barcha trans-2 brombuten-2 molekularining oz qismi (6.225)—(6.227)—(6.228) o'tishda ishgirok etadi, ya'ni anomal mahsulot (6.228) ning unumi kutilgan (6.226) niga nisbatan kamroq bo'ladi.

Demak, yuqori haroratda boradigan qo'shbog'ga radikal birikish reaksiyalari past haroratdagidan farq qilib, stereospetsifik. Jarayonlarda doimo dastlabki alkenning konfiguratsiyasi o'zgaradi. Buning sababi past haroratda C—C bog' atrofida aylanish mavjud emas. Bu hodisani past haroratlarda alkenning konformatsiyasi «muzlatilgan» holatda bo'ladi ham deyiladi. Harorat oshirilganda C—C bog' atrofida aylanish vujudga keladi. Bir konformatsiyani ikkinchisiga o'tkazish uchun xona harorati yetarli. Halqasimon tuzilishsiz alkenlardan farq qilib, halqasimon tuzilishli to'yinmagan birikmalarga vodorod bromidning radikal birikishi stereospetsifik — trans — birikish bilan kechadi. Alitsiklik birikmalarga birikish reaksiyalarida konfiguratsiyaning o'zgarmasdan qolishiga halqali sistemadagi C—C bog'lar atrofida erkin aylanish bo'lmasligi sababchidir.

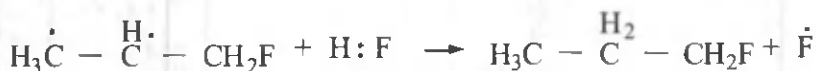
Halqasimon tuzilishsiz alkenlarga radikal birikishda konfiguratsiyaning o'zgarishi sababini — birikishning stereospetsifik kechmasligini tushuntiruvchi ikki xil nazariya mavjud. Birinchisi, C—C bog' atrofida erkin aylanish mavjudligidan deb qarash yuqorida qayd etib o'tildi. Ikkinchi nazariyaga binoan, birikish reaksiyalarida uch a'zoli o'tuvchan halqasimon tuzilishli radikal (6.229) hosil bo'ladi:



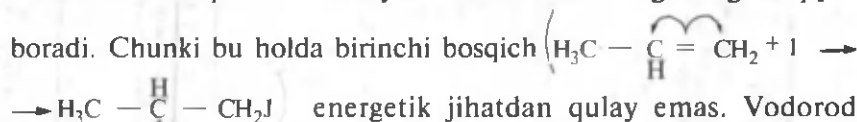
Ta'kidlash lozimki, qo'shbog'ga radikal birikish reaksiyalarida ion birikish butunlay sodir bo'lmaydi deb qaramaslik lozim. Radikal reaksiya ham, ion birikish ham birga amalga oshadi. Radikal zanjir reaksiyalar katta tezlikda kechgani uchun «raqobat»da ion mexanizmdan ustunlik qiladi. Agar reaksiya aralashmasiga ozroq ingibitor qo'shilsa, radikal mexanizmini butunlay to'xtatib,

jarayonni ion mexanizmda kechadigan qilish mumkin. Buning sanoatda va laboratoriyada o'tkaziladigan sintez jarayonlarida ahamiyati katta.

Vodorod galogenidlarning birikish tezligi. Vodorod galogenidlarning qo'shbog'ga birikish tezligi galogenlarning radikal o'rin olish va birikish reaksiyalaridagi, qonunyalarga bo'y sunsa ham ular o'rtasida farq bor. Birinchidan, radikal o'rin olish ftorida oson ketsa, $H-F$ ning birikishi, aksincha, qiyin boradi. Bunga sabab



bosqichda $C-H$ bog' hosil bo'lganda chiqadigan energiya 412,96 kJ/mol $H-P$ bog'ni uzish uchun kerakli energiya 563,16 kJ/mol dan ancha kam. $H-I$ bog' energiyasi 298,73 kJ/mol $C-H$ bog' energiyasidan kichik bo'lganidan vodorod yodid oson biriksa ham baribir bu bosqichda reaksiya vodorod ftoridagi singari qiyin boradi. Chunki bu holda birinchi bosqich



xlorid hamda vodorod bromidda har ikkala bosqich energetik jihatdan maqbul va ular tez birikadi. Lekin xlor atomining elektrmanfiyligi yuqoriligidir tufayli $H^{\delta+}-Cl^{\delta-}$ molekula kuchli qutblangan va vodorod xloridning birikishi ionli mexanizmda kechadi. Xullas, radikal birikish reaksiyalari barcha galogenlar ichida vodorod bromidda oson boradi.

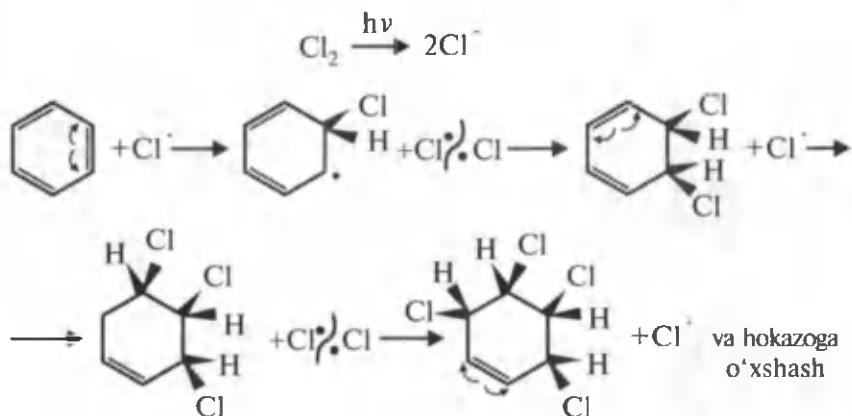
«Peroksid ta'siri» Inisiatorlar ishtirokida birikishning Markovnikov qoidasiga xilof tartibda kechishi peroksid ta'sir ham faqat vodorod bromidda kuzatiladi. Chunki jarayonning energetikasi sababli vodorod ftorid qo'shbog' bilan juda qiyin ta'sirlashsa, vodorod xloridda reaksiya ionli mexanizmda kechadi. Vodorod yodidning birikishi esa, avvalo energetik qiyinchiliklar bilan bog'liq. Qolaversa, uni inisiator-peroksid oson oksidlaydi.

Birikish reaksiyalarining tezligi xuddi galogenlarning radikal birikish va o'rin olish reaksiyalarida kuzatilganidek, oraliq bosqichda hosil bo'luvchi radikalning barqarorligiga ham bog'liq. Radikaldagi elektronakseptor o'rinbosarlar uning elektrofilligini oshirgani tufayli radikalning elektronga moyilligi yanada ortadi. Natijada ushbu elektrofil radikallar elektron bulutlarning zich joyiga ta'sir qiladi. Qo'shbog'dagi uglerod atomlari elektrondonor guruhlar tutsa, bunday alkenlarga radikalning birikishi osonlashadi. Qo'shbog' vodorodlari elektrondonor uglevodorod radikallariga almashtirilganda

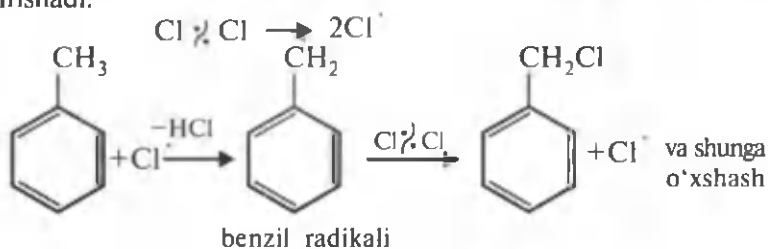
birikish almashinmagan alkenlardagiga nisbatan tezroq borishi buni tasdiqlaydi. Radikalda elektrondonor guruhlarining bo'lishi uning nukleofiligini yanada oshirganidan, radikalning elektron zichlik kamroq bo'lgan markazga ta'sir qilishi qulaylashadi.

Boshqa moddalarning birikish reaksiyalari. Alkenlarga metanning galogenli hosilalari CBr_4 , CBrF_3 , CBr_2F_2 , spirtlar, aldegidlar, kislotalar, aminlar, merkaptanlar, karben va radikal birikishi mumkin. Jarayonlarda inisiatorlar ishtirokida boradi. Ularning ba'zilar sanoat ahamiyatiga ega. Reaksiyalarda qo'shbog'ga birikishning boshqa hollarida bo'lganidek, vodorod molekuladagi vodorod atomini kam tutuvchi ugleroddan tortib olinadi. Hosil bo'lgan radikal esa vodorodni ko'p tutuvchi uglerod atomlariga hujum qiladi. Sababi shunda nisbatan barqaror ikkilamchi radikallar hosil bo'ladi.

Aromatik halqaga radikal birikish. Aromatik halqaning barqarorligi tufayli birikish reaksiyalariga moyillik alkenlardagiga nisbatan juda zaif. Yorug'lik nuri ta'sirida inisiatorlar ishtirokida benzolga xlor atomini biriktirish mumkin:

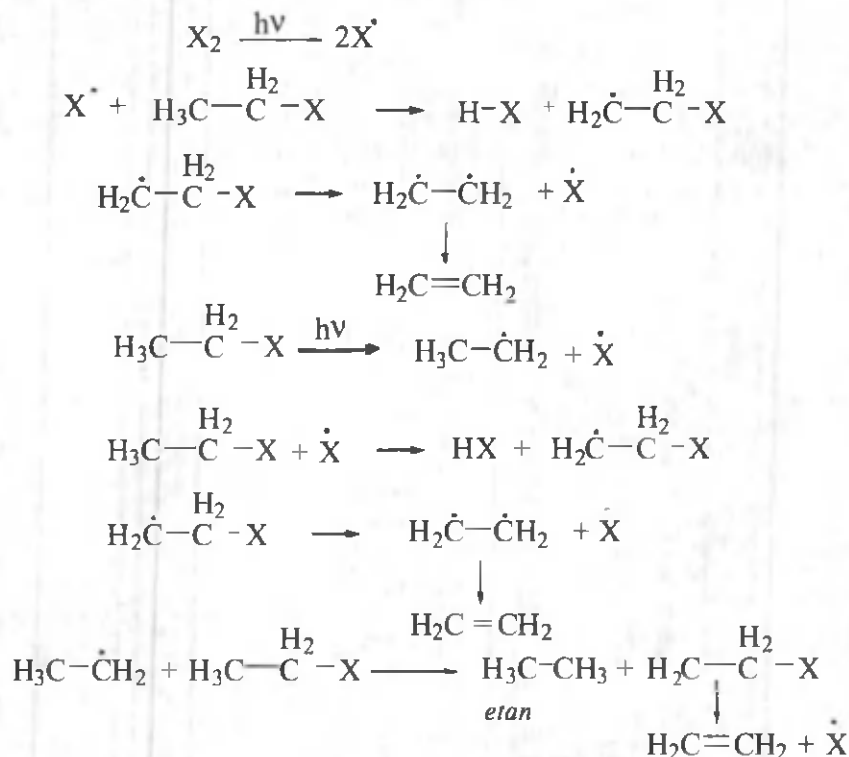


Geksaxlortsiklogeksanning izomerlari aralashmasi hosil bo'ladi. Reaksiya faqat inisiator ishtirokida va yorug'lik nuri ta'sirida boradi. Xuddi shunday sharoitda yon zanjirda alkil o'rinbosarlar tutuvchi benzol gomologlari bilan xlor birikish emas, o'rin olish reaksiyasiga kirishadi:



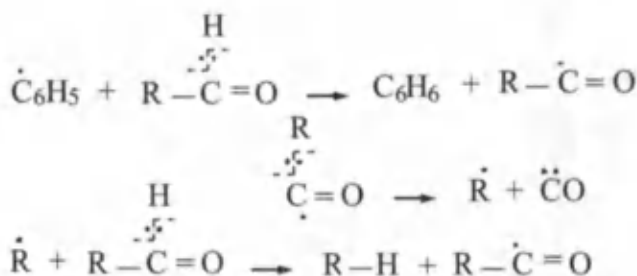
Benzol gomologlarida birikish emas, o'rin olish reaksiyasi bo'radi. Bunga sabab hosil bo'ladigan benzil radikalining yuqori barqarorligidir.

Radikal ajralish reaksiyalari. Radikal ajralish reaksiyalari sintetik ahamiyatga ega bo'lmaganligi uchun kam o'rganilgan. Ajralish reaksiyalari initsiatorlar ishtirokida qizdirish bilan amalga oshiriladi. Vodorod galogenidning ajralish reaksiyalari uchun ushbu mexanizm tavsiya qilingan (N.N. Semenov):



C—Cl bog' energiyasi C—Br va C—J larnikiga qaraganda katta bo'lganidan vodorod xlorid juda qiyin, vodorod bromid va vodorod yodid esa oson ajraladi. J—J bog' oson uziladi. Shu boisdan reaksiyalarda inisiator sifatida kristall yod ishlatiladi.

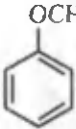
Alkil yodidlarning ajralish reaksiyalarida erkin yod, alkan va alken aralashmasi hosil bo'ladi. Alkil bromid va xloridlar alken va vodorod galogenid ajratadi. Radikal mexanizmida boruvchi boshqa reaksiyalar ham ko'p uchraydi. Bularga CO ajralishi bilan boradigan aldegidlarning

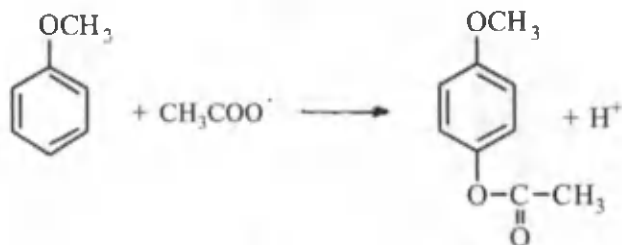


hamda karbon kislotalarning kumushli tuzlari brom bilan ishlanganda sodir bo'ladigan dekarboksillanish reaksiyalarini misol keltirish mumkin:



Karbon kislotalarning natriyli va kaliyli tuzlarini elektroliz yordamida parchalab alkanlar olinadigan Kolbe reaksiyasi ham radikal mexanizmida boradi. Sirka kislota tuzlari elektroliz qilinganda $\text{CH}_3\text{COO}^\cdot$ radikal hosil bo'lishi turli yo'llar bilan isbotlangan.

Masalan, elektrolizni anizol  ishtirokida o'tkazib, aralashmadan atsetoksianizol ajratib olingan.

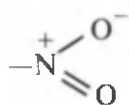


Kation va anion radikallar

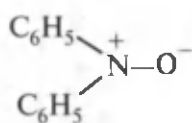
Zaryadsiz radikallardan tashqari anion yoki kation radikallar ham mavjud. Ularni alifatik ham aromatik birikmalar hosil qilishi mumkin. Kation-radikallar aromatik birikmalarni konsentrlangan sulfat kislota bilan oksidlab olinadi. Reaksiyada aromatik birikma bir elektron chiqarib kationga aylanadi. Sulfat kislotadagi oltingugurt esa S^{4+} gacha qaytariladi:



Kation-radikallarni elektroliz yoki fotoliz yordamida hosil qilish ham mumkin. Toq elektron va musbat zaryad uglerod atomida yoki geteroatomda joylashadi. O'zida semipolyar bog' tutuvchi birikmalarda toq elektron va musbat zaryad geteroatom — azotda joylashadi:



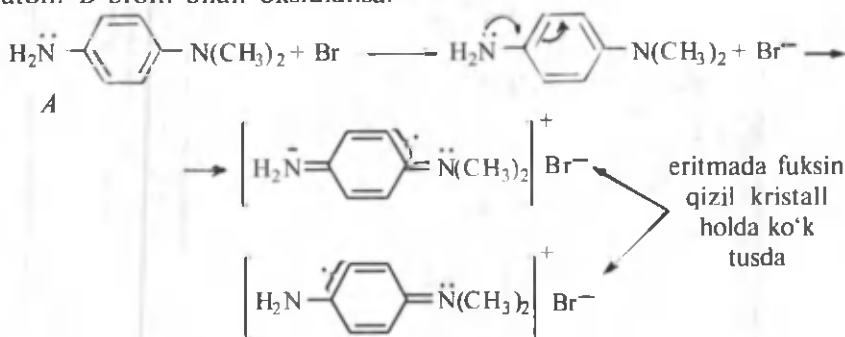
azot (IV)-oksid
kation radikali

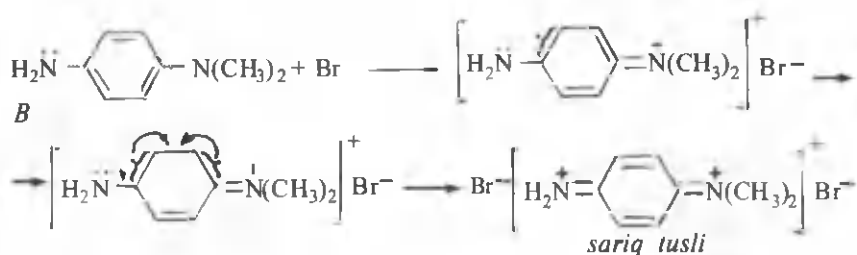


azot difeniloksid
kation radikali

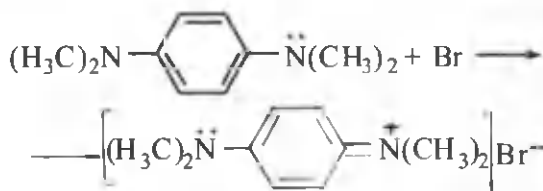
Kislorod atomining elektrmanfiyligi azotnikiga nisbatan katta bo'lganidan, kislorodli aromatik geterobirikmalar anion — radikallar hosil qiladi.

Kation-radikallarning katta guruhini merixinoid tuzlar tashkil etadi Merixinoid — qisman xinoidgan ma'noni anglatadi. Bu tuzlar aromatik paradiaminlarni galogen yordamida ehtiyotlik bilan oksidlab olinadi. Masalan, para-aminodimetil anilin bir *A* yoki ikki atom *B* brom bilan oksidlansa:

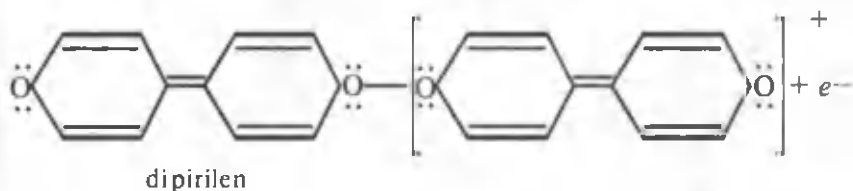
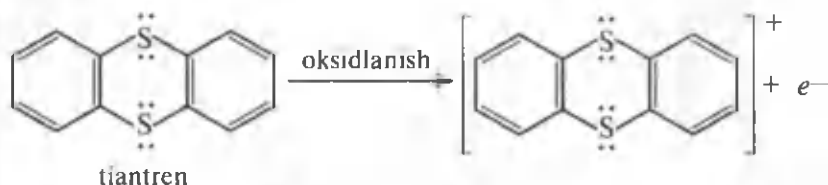
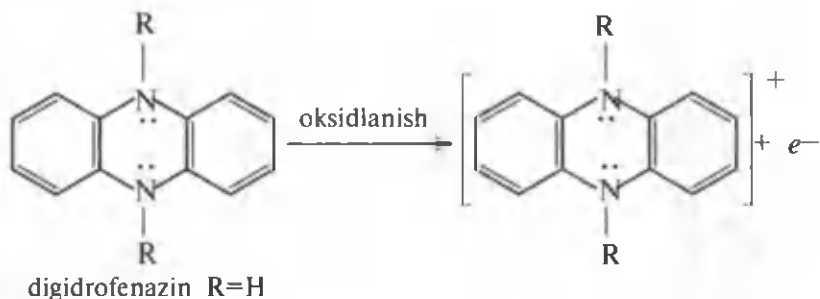




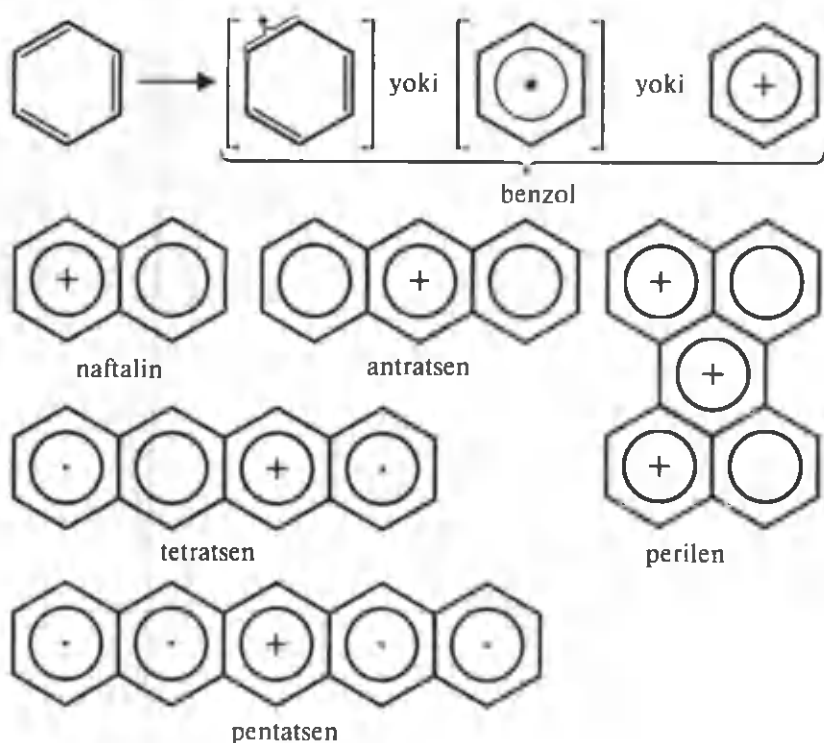
Para-tetrametil-fenilen diamin bir atom brom bilan oksidlanganda ham shunga o'xshash birikma hosil bo'ladi:



Ko'rib chiqilgan birikmalardagi aminoguruh o'rniga oniy ion hosil qilishga layoqatli boshqa istalgan guruh tutuvchi moddalar olinganda ham reaksiya boradi:

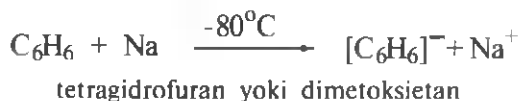
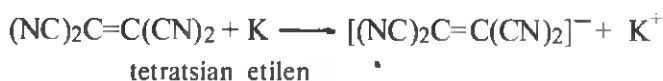


Benzol, naftalin, antratsen, tetratsen, pentatsen va perilen-ning ham kation - radikallari hosil qilingan:

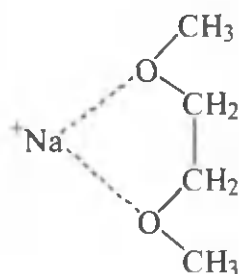


Ko'rinib turibdiki, aromatik kation-radikallarda musbat zaryad bitta atomda lokallanmasdan, butun molekula hajmiga tarqalgan.

Anion-radikallar alifatik yoki aromatik uglevodorodlarni eritmada ishqoriy metallar yoki J^- yordamida qaytarish bilan hosil qilinadi:

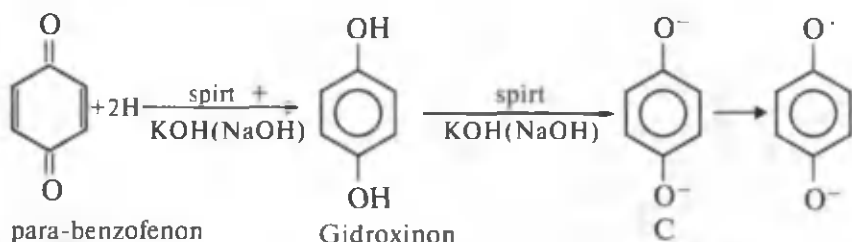


Bunda erituvchi hosil bo'ladigan kation (Na^+) ni solvatlab

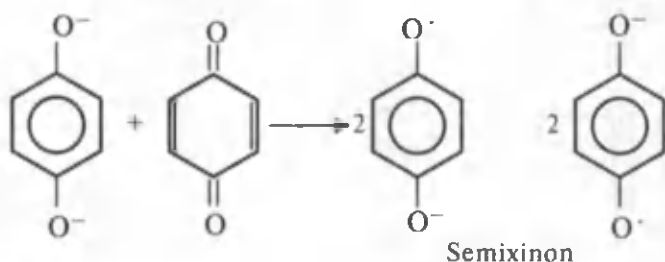


kabi kompleksga aylantiradi.

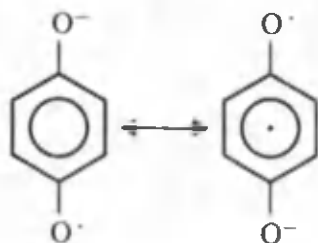
Barqaror aromatik anion-radikallarni semixinonlar deyiladi. Ular xinonlarni qaytarib yoki gidroxinonlarni oksidlab olinadi:



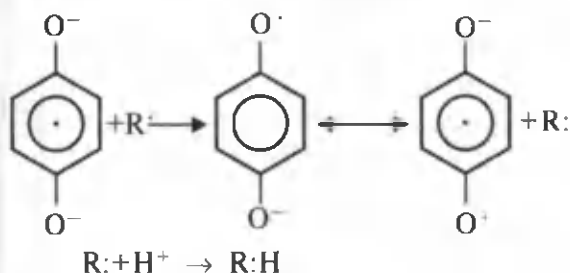
Xinonning qaytarilish mahsuloti — gidroxinon, ishqor bilan ta'sirlashib, anion (C) ga, bu anion esa ikkinchi molekula xinonga bitta elektronini berib, anion-radikal — semixinonga aylanadi:



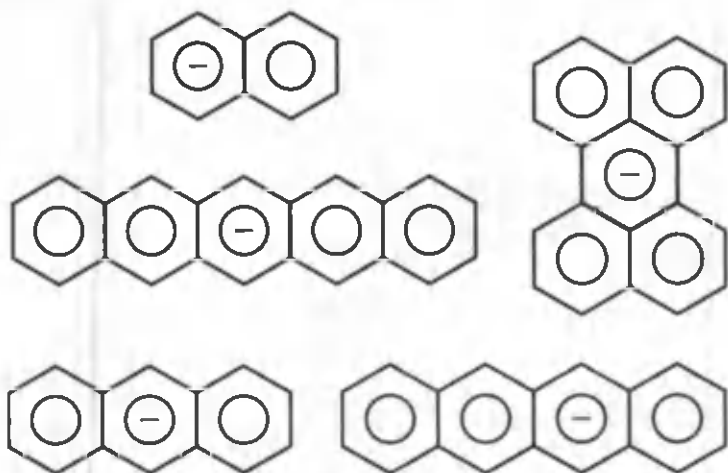
Semixinondagi toq elektron va manfiy zaryad ikkala kislorod atomida teng taqsimlangan. Semixinon ikkita rezonans tuzilishga ega:



Shuning uchun semixinonlar boshqa radikallarga o'xshab uncha faol emas. Toq elektron u yoki bu kislorod atomida lokallanmagan. Gidroxinonning zanjir reaksiyalar ingibitori sifatida ishlatilishining boisi ham shunda. U bitta elektronini zanjir o'sishini ta'minlayotgan radikal (R)ga berib, o'zi semixinonga aylanadi:

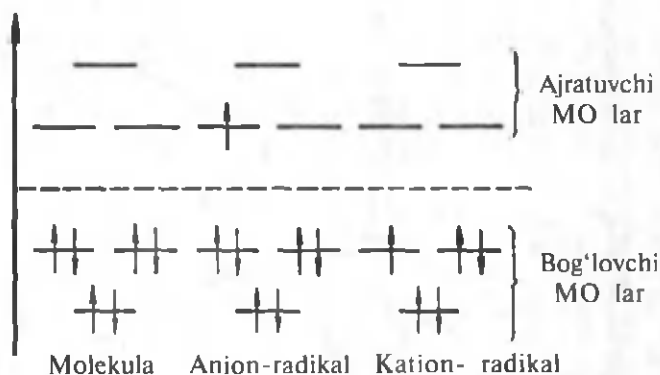
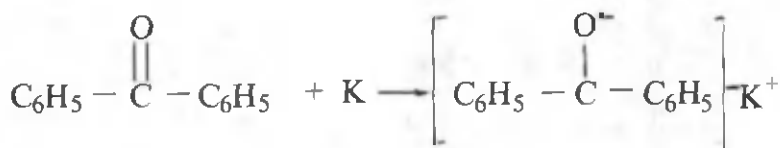


Benzoldan tashqari, anion-radikallarni naftalin, antrasen, tetrasen, pentasen va perilenlar ham hosil qiladi. Ularning tuzilishi muvofiq keluvchi kation-radikallarnikiga o'xshash.

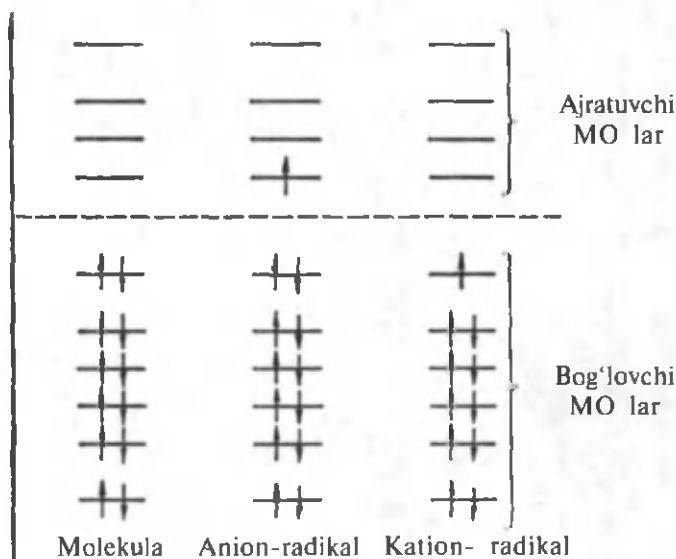


Bu sistemalarning barchasida xuddi kation-radikallaridagidek zaryadning aromatik halqada delokallanishi uchun imkoniyat mavjud. Alifatik anion-radikallar, masalan, tetratsian etilenda esa manfiy zaryadni kamaytiruvchn omil elektronakseptor guruh (CN) lardir. Tetranitrometan $C(NO_2)_4$ ham tetrasianetilenga o'xshash xossalarga ega.

Aromatik ketonlarni kaliy yoki natriy metallari bilan qaytarib olinadigan metall ketillar va uchlamchi fosfin oksidlarning qaytarilish mahsulotlari bo'lgan — fosfillar ham anion-radikallar hisoblanadi:



6.9-rasm. Benzol molekulası, kation hamda anion radikallari MO larining energetik pog'onolari va elektronlar bilan to'lishi.



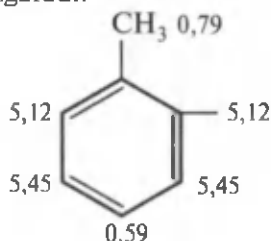
6.10-rasm. Naftalin molekulası, anion- va kation - radikallari MO larining energetik pog'onolari va elektronlar bilan to'lishi.

6.9, 6.10-rasmlarda benzol hamda naftalin anion va kation — radikallari MO larining elektronlar bilan to'lishi va ularning energiyalari keltirilgan. Naftalin molekulasida, anioni va kationida «buzilgan» MO lar mavjud emas.

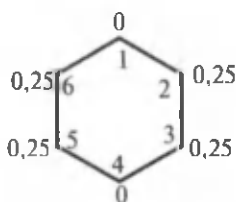
Anion-radikallarning EPR-spektrlari

EPR yordamida olingan benzol anion-radikali spektrida ettita $(n+1)$ signal kuzatiladi. Toq elektron benzol halqasidagi oltita ekvivalent protonning hammasi bilan bir xil ta'sirlashgani uchun spin-spin ta'sir konstantalari (SSTK) ham bir xil 3,75 gauss qiymatga ega. Toq elektron zichligi ham halqa uglerodlarida bir xilda taqsimlangan. Darhaqiqat, hisoblashlar benzol anion-radikalidagi har bir uglerod atomida $1/6$ elektron zaryadi yig'ilganini ko'rsatdi.

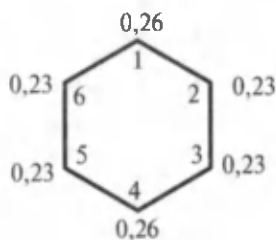
Benzol anion-radikali halqasiga elektrondonor o'rinbosar hisoblangan metil guruhi kiritilsa, SSTK qiymatlari va elektronning taqsimlanish zichligi o'zgaradi:



Eng kichik SSTK qiymati — 0,79 gaussga metil guruhi protonlari ega. Hisoblab topilgan toq elektron zichligi esa quyidagicha:

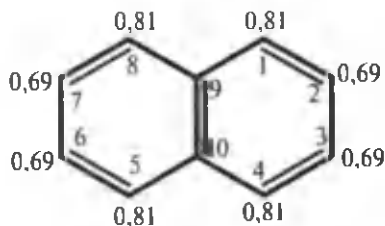


Bu qiymatlar tajribada topilgan natijalarga muvofiq keladi:

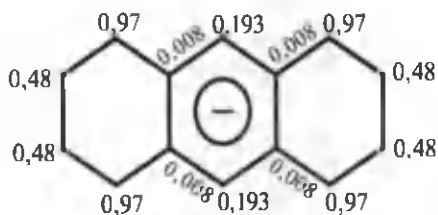
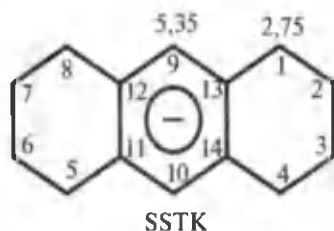


Shunday qilib, metil guruh uglerodi o'zi bog'langan uglerod atomidan toq elektronni siljitib, uning C_1 atomga yaqinlashishiga yo'l qo'ymaydi.

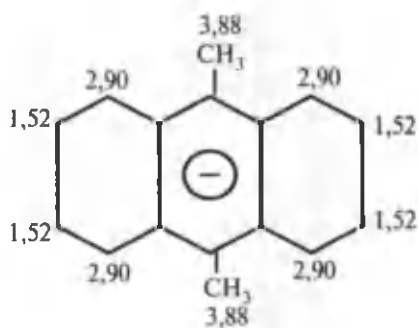
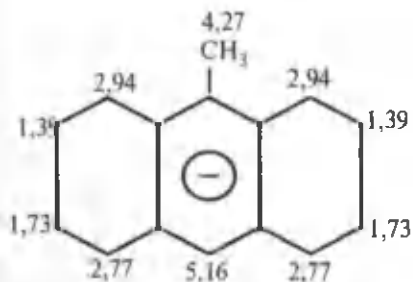
Naftalin anion-radikalida α - va β - protonlar SSTK qiymatlari muvofiq ravishda 4,95 va 1,87 gaussga teng. Toq elektron zichligining taqsimlanishi esa:



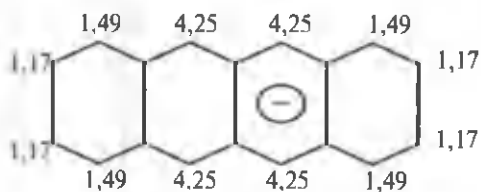
Xuddi shu ma'lumotlar anratsen anion-radikali uchun quyidagicha:



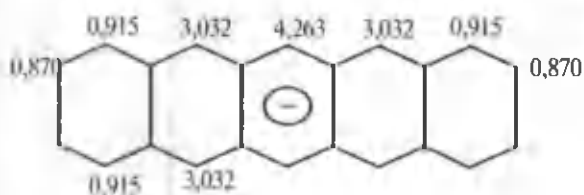
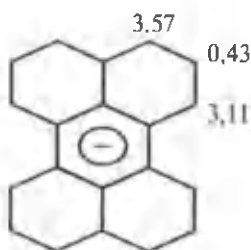
Anratsen anion-radikaliga elektron donor metil guruhlari kiritilganda SSTK qiymatlari o'zgaradi:



Tetratsen, pentatsen va perilen anion-radikallarining SSTK qiymatlari anratsennikidan kichik:

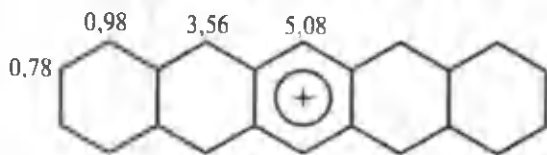
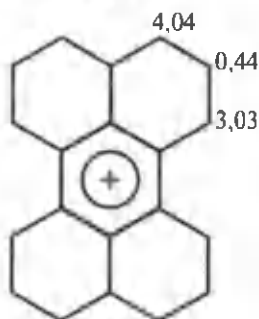
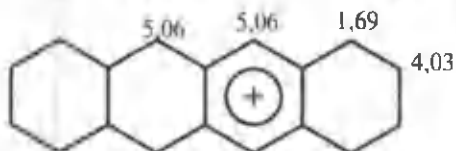
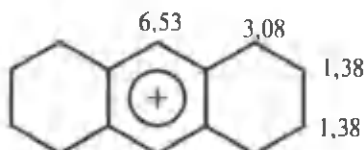
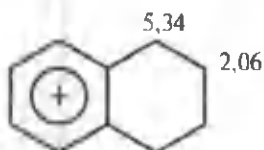


Tetratsen anion-radikal



Pentatsen anion-radikal

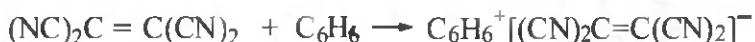
Elektron zaryadi taqsimlanadigan halqalar soni ko'paygani-dan, toq elektron zichligi kamayadi. Naftalin, antratsen, tetra-tsen, pentatsen, perilen kation-radikallaridagi protonlarning SSTK qiymati anion- radikallarnikidan farq qiladi:



Eslatib o'tamizki, kation-radikallardagi toq elektron zarya-dining taqsimlanish qiymatlari anion-radikaldagi bilan bir xil, faqat ishorasi qarama-qarshi. Kation-radikallardagi zaryad bitta elektron zaryadiga teng. Lekin ishorasi elektronnikiga qarama-qarshi musbat zaryad halqalarda taqsimlanadi. Shuning uchun elektron zichlik teskari ishora bilan olinadi.

Molekulyar komplekslar

Tetranitrometan va tetrasianetilendagi elektron akseptor guruhlar elektron juftlarni o'ziga kuchli tortgani sababli, ular bilan bog'langan uglerod atomlari elektrofil tabiatlidir. Natijada tetranitrometan va tetrasianetilen elektron juftini nisbatan zaif tutib turadigan yoki elektron buluti hajmdador qo'shbog'li birikmalar, masalan, benzolga ta'sir qilishi mumkin:



Aromatik halqaning bitta elektroni tetrasianetilen molekulasiga o'tadi. Natijada tabiati ion bog'ga o'xshash, lekin zaif bog'langan ikkita molekuladan iborat sistema vujudga keladi. Uni «molekulyar kompleks» yoki «zaryad ko'chishidan hosil bo'lgan kompleks (ZKHBK)» deyiladi.

Bitta elektronning siljishni tufayli yuzaga keladigan molekulyar kompleks tipik kimyoviy bog'li birikmalardan farq qiladi. Molekulyar kompleksda o'zaro bog'langan zarrachalar soni ikkitadan ortiq bo'lishi ham mumkin. Benzol yod bilan ham $\text{C}_6\text{H}_6\text{J}_2$ tarkibli kompleks hosil qiladi. Molekulyar komplekslarni turli moddalar hosil qila oladi. Molekulyar komplekslar hosil bo'lishida bir molekula donor, ikkinchisi akseptor rolini o'ynaydi. Donorlarga aromatik halqa, qo'shbog'lar, spirtlar, gidroxinon, azotli asoslar va umumlashmagan juft tutuvchi boshqa birikmalar kiradi. Qo'shbog' tutuvchi donorlarni sh asoslar yoki Lyuis asoslari deyiladi. Akseptorlarga elektronga moyil va o'zida bo'sh orbitalli atom tutuvchi birikmalar — SO_2 , NO_2 , metall galogenidlar, nitrobirikmalar, tetrasianetilen, xinon va molekulyar kislorod kiradi.

Misollar:

Donorlar		Akseptorlar	Molekulyar-kompleks
Gidroxinon	+	Xinon	Xingidron
NH_3	+	BF_3	$\text{NH}_3^+\text{HF}_3^-$
Benzol	+	J_2	$\text{C}_6\text{H}_6+\text{J}_2$
ArH	+	O_2	ArH^+O_2^-

Molekulyar komplekslarning eng muhim xususiyatlaridan biri ularning rangi alohida komponentlarnikidan farq qiladi. Xinon sariq rangli, xingidron yaltiroq ko'k, gidroxinon rangsiz; tetrasian va benzol rangsiz bo'lgani holda, ularning molekulyar kompleksi to'q sariq tusga ega. Shu boisdan molekulyar komplekslarning UB-spektrida uni hosil qiluvchi alohida komponentlar spektrida kuza-

tilmaydigan maksimumlar mavjud. Masalan, benzol-yod kompleksi eritmadagina mavjud bo'la oladi. Kristall holda u barqaror emas. Lekin kristall holda barqaror komplekslar ko'p uchraydi. Benzol-yod kompleksi spektrida 3000Å (300 nm) da maksimum kuzatiladi. Bu maksimum benzolning va yodning spektrida yo'q. Benzolning tetrasianetilen bilan hosil qilgan molekulyar kompleksi 384 nm da xuddi shunday beradi. Elektrondonor birikma molekulasiga +I beruvchi uglevodorod radikallari kiritilsa, yutilish maksimumi to'liq uzunligi katta bo'lgan soha tomon siljiydi va yutilish intensivligi e oshadi (6.6-jadval).

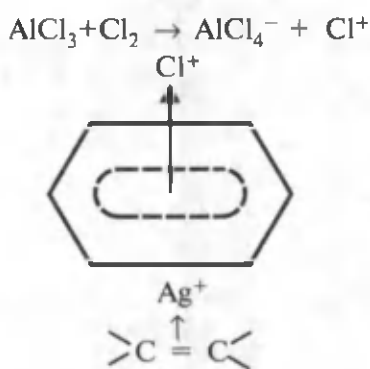
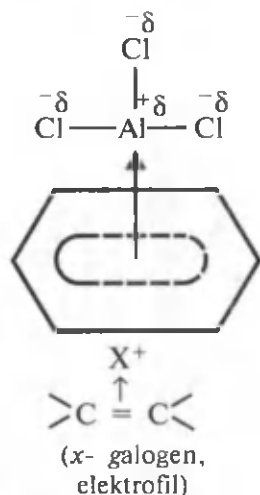
6.6-jadval

Tetrasian etilennng erituvchi dioxlormetandagi molekulyar komplekslari

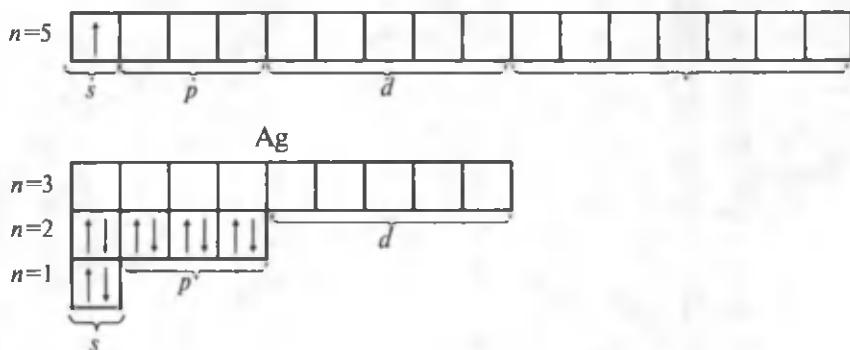
π -asos	Assotsiatsiyalanish konstantasi (K^x)	λ_{maks} MMK	ϵ
Benzol	2,00	384	3570
Toluol	3,70	406	3330
σ - ksilol	6,97	430	3860
m- ksilol	6,00	440	3300
n- ksilol	7,64	460	2650
1,3,5-trimetil benzol	17,3	461	3120
1,2,4,5-tetrametil benzol	54,2	480	2075
Pentametil benzol	123	520	3270
Geksametil benzol	263	545	4390
Geksaetil benzol	5,11	550	56
Naftalin	11,7	550	1240
Piren	29,5	724	1137

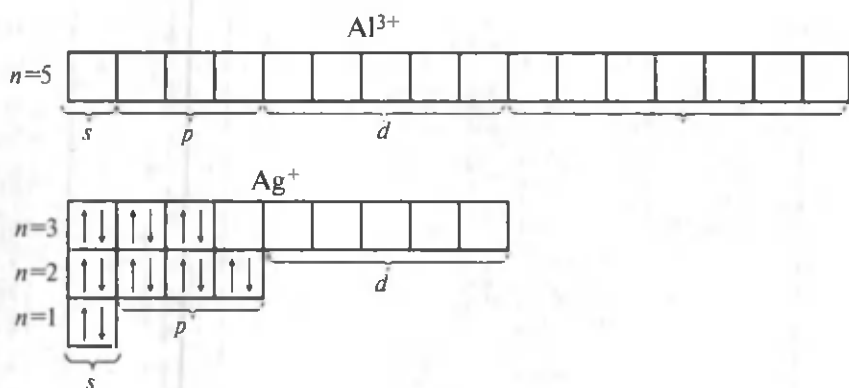
K^x — molekulyar kompleks hosil bo'lish assotsiatsiyanisyalanish konstantasi, dissotsiatsiya konstantasiga teskari kattalik.

Molekulyar komplekslardagi bogʻ energiyasi 8,36-41,84 kJ/mol atrofida boʻladi. Zaryad koʻchishidan hosil boʻladigan molekulyar komplekslar koʻpincha π -komplekslar ham deyiladi. Chunki kompleksning bitta komponenti, goho har ikkalasi ham π - elektron sistemasiga ega. π - komplekslar qoʻshbogʻ tutuvchi aromatik birikmalar yoki alkenlarning orbitali band boʻlmagan atom tutuvchi moddalar bilan taʼsirlashishidan hosil boʻladi. Bunday moddalarga elektrofillar, koʻpchilik metallar va ularning tuzlari kiradi. Metallosen birikmalar tarkibida metall kationi tutuvchi π -komplekslarga tipik misoldir:



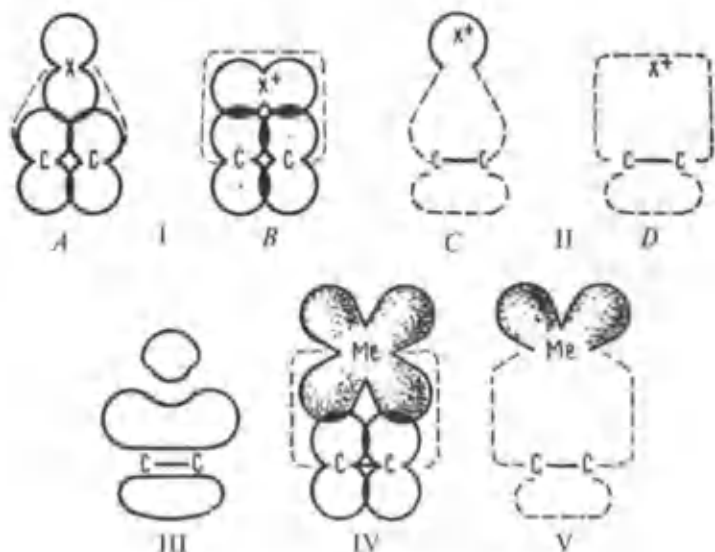
Komplekslar tarkibidagi atomlar — Al^{3+} , Cl^- Ag^+ ning elektron konfiguratsiyalari yozilsa, ularning elektron akseptorlik sababi tushunarli boʻladi:





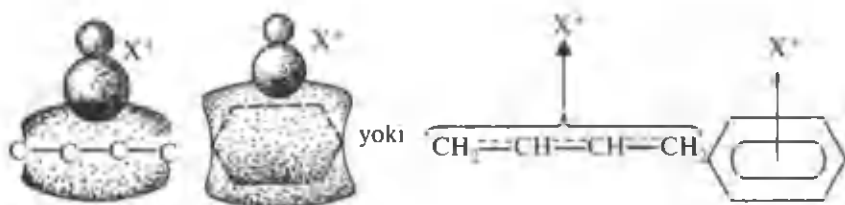
Al^{3+} da $3s$, $3p$, $3d$, Ag^+ da $5s$, Cl^+ da $3p$ va $3d$ bo'sh orbital mavjud. Ularning qo'shbog' π - elektron buluti bilan qoplanishi natijasida π -komplekslar hosil bo'ladi. Demak, π - komplekslar hosil bo'lishi va tuzilish jihatdan noorganik sinf vakillari bo'lgan o'tuvchan elementlarning kompleks birikmalari bilan bir xil. Farq noorganik komplekslarda ligand (addend) tarkibida umumlashmagan elektron juft tutgan atomlardan tashkil topgan neytral molekullar (xNH_3 , H_2O^x) va anionlari — $:X$ yoki X^- ning mavjudligidir. π - komplekslarda ligand qo'shbog' tutuvchi neytral organik moddalaridir. π - bog' elektronlari O, N, galogenlarning umumlashmagan elektron juftlariga nisbatan kuchli ushlanib turgani va qiyin berilgani uchun π - komplekslarning barqarorligi noorganik komplekslarnikiga nisbatan zaif. 6.11-rasmda π - kompleks hosil bo'lishi elektron bulutlarning qoplanishi ko'rsatilgan. Qoplanish paytida π - elektron buluti deformasiyalanadi. Qoplanish sodir bo'ladigan tomonda uning hajmi kattalashib, ikkinchi qismda kichiklashadi.

Hosil bo'lgan bog'lovchi MO larning har birida Pauli prinsipi ko'ra ikkitadan ortiq elektron bo'la olmaydi va ular qo'shbog'ning π -elektronlaridir. Ikki π -elektron etilanda ikki kompleksda esa uchta atom o'rtasida harakatlanadi. Xuddi diborandagidek uchta uglerod atomi ikki elektron orqali bog'langan. π -kompleksga uchinchi elektronning kiritilishi uch markazli bog'ni mustahkamlamasdan, aksincha, uni zaiflashtiradi. Buning sababi shundaki, elektron ajratuvchi MO da joylashishga majbur (6.12-rasm). I B va IV kabi qoplanishlar natijasida hosil bo'ladigan π - komplekslar nisbatan barqaror. Chunki ikkala palla ham o'zaro qoplangan. Bu bog' o'ziga xos qo'shbog' deb qaralishi mumkin. Alkenlarning o'tuvchan metallar bilan juda barqaror π - komplekslar berishi va ularning erkin holda ajratib olinganligi bu xulosani tasdiqlaydi.

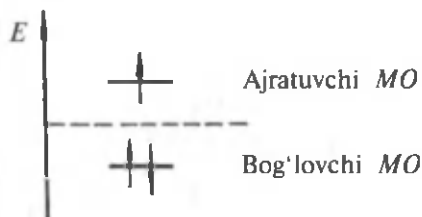


6.11-rasm. I — elektrofil (X^+) ning bo'sh p -orbitalining etilendagi π -orbital bilan ikki xil qoplanishi (A, B); II — bu qoplanishda vujudga keladigan bog'lovchi C, D va III — ajratuvchi MO lar; IV — metallning bo'sh d -orbitali bilan qo'shbog' π -orbitalining qoplanish va V — bunda hosil bo'ladigan bog'lovchi MO.

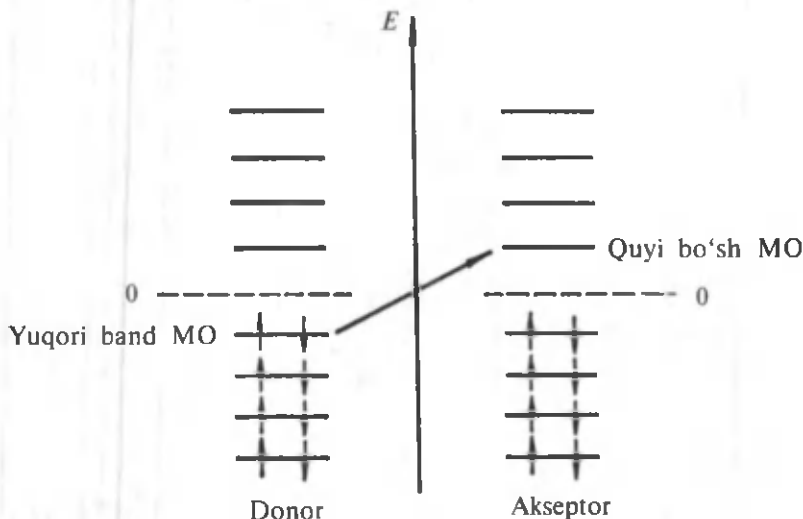
Butadiyen va benzolga elektrofil guruh X^+ ta'sirida hosil bo'ladigan π -komplekslar tuzilishi quyidagicha ifodalanishi mumkin:



Donor elektron berishga, akseptor esa uni qabul qilishga intiladi. M. Dyuar π -kompleks hosil bo'lishida donorning bitta elektroni uning bog'lovchi MO dan akseptorning ajratuvchi MO ga ko'chib o'tadi deb qaradi va buni MOM ga asoslanib isbotladi (6.13-rasm). Donor zarracha akseptorga yaqinlashganda uning yuqori band MO dagi elektronlar akseptorning elektronlaridan itariladi va o'zining yoki akseptorning quyi bo'sh MO ga ko'chib o'tadi. Kompleks yuzaga kelmaydi, lekin donor molekulası g'alayonlanadi. Demak, bunda donorning quyi bo'sh MO energiyasi xuddi shun-



6.12-rasm. Bitta elektron qabul qilgan etilen molekulasidagi MO larning elektronlar bilan to'lishi.

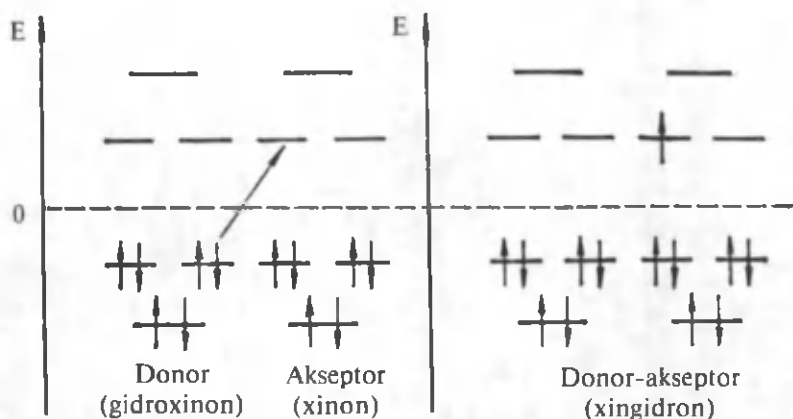


6.13-rasm. Molekulyar kompleks hosil bo'lishidagi elektron o'tishlar.

day akseptornikidan juda kichik bo'lishi zarur. Aksincha, donorning quy bo'sh MO energiyasi akseptornikidan katta bo'lsa, elektron donorning yuqori band MO dan akseptorning quy bo'sh MO ga o'tadi.

Donor va akseptorning MO larining energetik pog'onalari bir xil bo'lsa, masalan, ikkita benzol halqasi tutuvchi p- komplekslar, elektronlarning itarilishi tufayli donor elektronlaridan biri akseptorning quy bo'sh MO ga ko'chib o'tadi. To'g'ri, elektron quy bo'sh MO ga o'tib, donor molekulasida g'alayonlanishi ham mumkin. Lekin akseptorning elektronga o'chligi bunga yo'l qo'ymaydi. Donorning elektron berishga, akseptorning uni qabul qilishga moyilligi kuchli bo'lganligidan, ko'p hollarda, akseptorning quy bo'sh MO energiyasi donorning yuqori band MO energiyasidan katta bo'lsa ham, elektron o'tish sodir bo'ladi va π - kompleks yuzaga keladi.

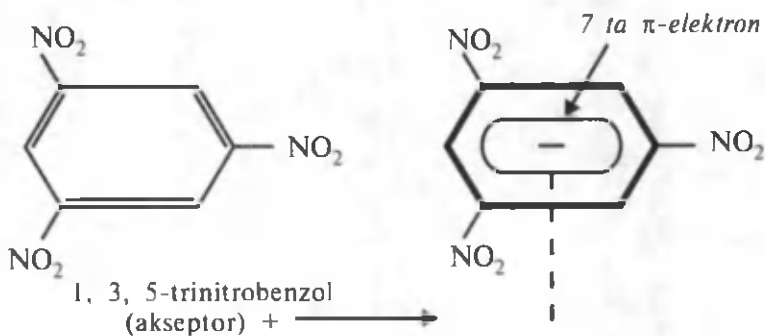
Donorning yuqori band, akseptorning quyi bo'sh MO lari energiyalari farqi kam – har ikkala MO «nolinchi» pog'onaga juda yaqin joylashgan hollarda π - kompleksning barqarorligi shuncha yuqori bo'ladi. Akseptor elektronga «o'ch» bo'lganda ham π -kompleks oson hosil bo'ladi. Etilen va benzolning galogen X^+ lar bilan hosil qiluvchi π - komplekslari bunga misoldir. π - kompleks ikkita benzol yadrosidan yuzaga kelgan bo'lsa, masalan, xingidron tipdagi komplekslarda, elektron o'tishlar 6.14-rasmdagidek ifodalaniishi mumkin.

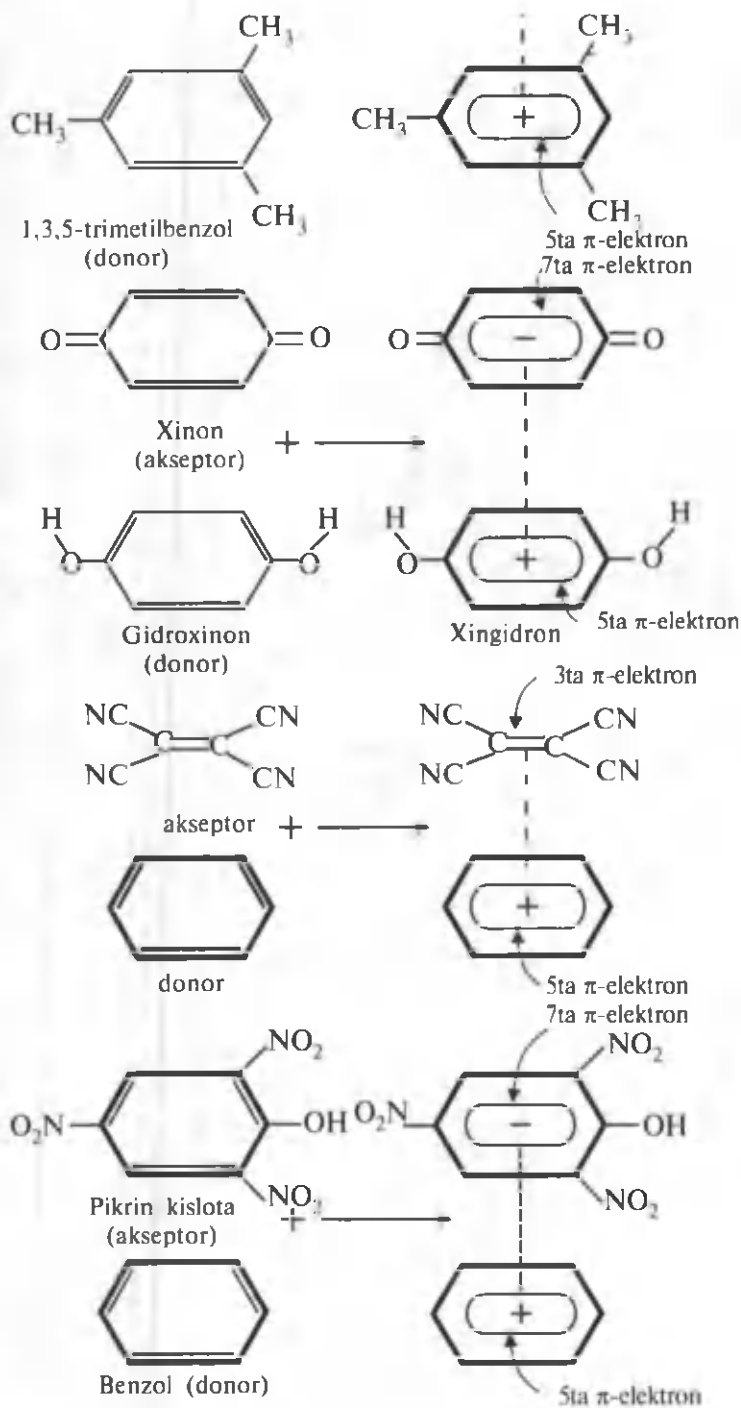


6.14-rasm. Xingidron tipdagi molekulyar komplekslar hosil bo'lishidagi elektron o'tishlar.

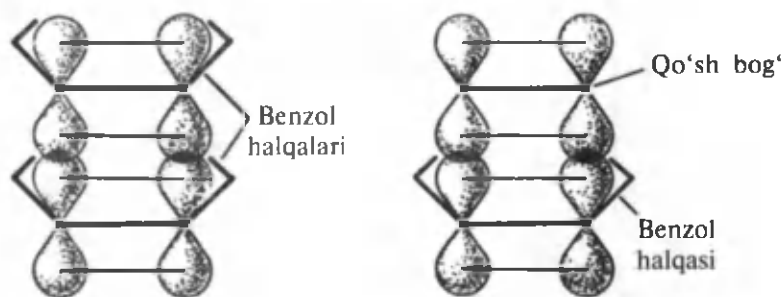
Chizmadagi π - kompleksning donor qismi MO larining elektronlar bilan to'lishi kation, akseptor qisminiki esa anion-radikal-larnikiga o'xshashligi ko'rinib euriydi (6.9-rasm).

Xingidron tipdagi π -komplekslarda ikkita halqa ustma-ust va bir-biriga parallel joylashadi:





Bu tetrasian etilen va benzoldan hosil bo'ladigan π -kompleksda ham kuzatiladi. Chunki ana shunday joylashishdagina bir halqaning yoki qo'shbog'ning p-elektron buluti ikkinchi halqaning π -elektron buluti bilan qoplanadi (6.15-rasm).



6.15-rasm. π - komplekslar hosil bo'lishidagi elektronlar bulutlari qoplanishining ko'rgazmali ifodalanishi.

Qoplanish tufayli vujudga keladigan bunday yaxlit elektron bulut — molekulyar orbitalning donor qismida harakatlanayotgan elektronlar soni bitta kam, akseptor qismidagisi esa bittaga ko'p bo'ladi. Boshqacha aytganda, bog'lovchi MO dagi bitta elektron ikkita benzol halqasini bir-biriga bog'lab turadi. Shuning uchun ham π - komplekslardagi bog' juda zaif.

π - komplekslar tuzilishini tushuntirishda R. Mallikenning valent bog'lar usuliga asoslangan nazariyasi ham mavjud. Unga ko'ra, π -komplekslarni ikkita rezonans tuzilishning gibridi deb qaraladi. Birinchisi, elektron donor va akseptor molekula bir-biriga yaqinlashgandagi, lekin hali elektron ularning biridan ikkinchisiga o'tmagandagi zaryadsiz, ikkinchisi elektron o'tishidan keyin vujudga keladigan zaryadli tuzilishdir.

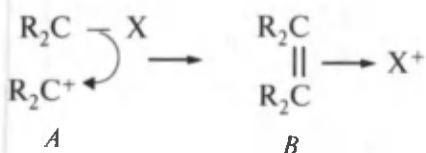
Pikratlar

2, 4, 6-trinitrofenol — pikrin kislotaaning aromatik halqa tutuvchi birikmalar bilan hosil qiladigan π -komplekslari — pikratlar katta ahamiyatga ega. Pikratlar oson hosil bo'ladigan va juda yaxshi kristallanuvchi moddalardir. Aromatik halqa tutuvchi uglevodorodlarni va tabiiy birikmalar, hisoblangan alkaloidlarni identifikatsiya qilishda pikratlardai foydalaniladi. Buning uchun tekshirilayotgan yangi moddaning pikrin kislota bilan π -kompleksi, ya'ni pikrat tuzi hosil qilinadi. Bu tuz pikrin kislota va moddaning spirdagi yoki atsetondagi eritmaları aralashtirilishi yoki ba'zi

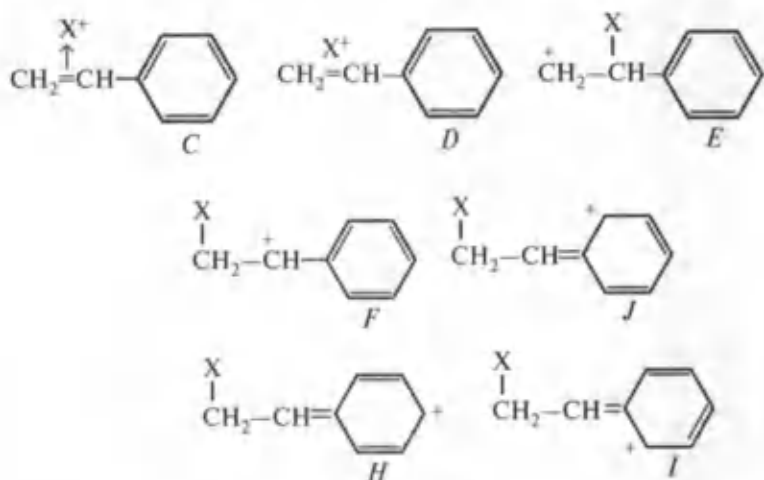
hollarda eritmani shisha tayoqcha bilan idish devorlariga ishqalaganda cho'kmaga tushadi. Cho'kmani ajratib olib, tozalab, uning suyuqlanish haroratsi aniqlanadi. Shundan so'ng oldindan ma'lum bo'lgan, tabiiy mahsulotlardan ajratib olingan aniq modda bilan, bir xilligi taxmin qilinayotgan birikmaning pikratidan «aralash namuna» tayyorlanib, aralashmaning suyuqlanish haroratsi topiladi. Pikrat tuzlari aralashmasi bir xil haroratda, ya'ni baravar suyuqlansa, ikkala tuz ham bitta moddadan hosil bo'lgan, deb xulosa chiqariladi. Suyuqlanish haroratlarining har xil bo'lishi ularning turli modda ekanligini bildiradi.

π -komplekslarning barqarorligi

M. Dyuar «ko'prikchali ion», «noan'anaviy karboniy ion», «sinartetik ion» kabi turlicha nomlanadigan va uch markazli bog'lar punktir chizig'lar bilan ifodalanuvchi o'tuvchan holatlarni umumiy nom bilan π -komplekslar deb atash to'g'riroq deb hisoblaydi. Chunki π -komplekslarning o'zini karbokationlarning izomer shakli deb qarash mumkin:

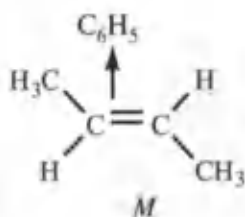
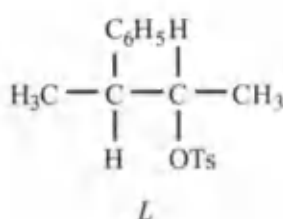


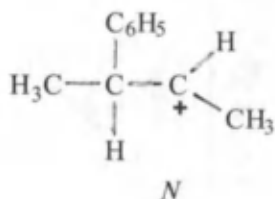
kimyoviy reaksiyalarda oraliq mahsulot sifatida an'anaviy karbokation *A* yoki p -kompleks *B* hosil bo'lishi shu kompleksning va unga muvofiq keluvchi karbokationning barqarorligi bilan bog'liq. C—X bog' qancha zaif va X atomning elektrmanfiyligi qancha kichik bo'lsa, C—X bog'ning elektron jufti ikkinchi uglerod atomi tomon qancha oson beriladi va $A > B$ qayta guruhlanish shuncha oson amalga oshadi. $\text{CF} > \text{CCl} > \text{CBr} > \text{CJ}$ qatorda bog'lar energiyasi kamayib borgani uchun, qayta guruhlanishga bo'lgan moyillik $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{J}$ tartibda ortadi. Shuningdek, uchlamchi butil guruhning elektrmanfiyligi metilga nisbatan kam. Uchl. butil guruhning +I ta'sir kuchliligi bois, uning elektromanfiyligi metil guruhinikiga nisbatan kichik. Agar qayta guruhlanishda metil va uchlamchi butil guruhlar o'zaro raqobat qilsa, keyingisi ustunlik qiladi. Qo'shbog' yonidagi radikallardan biri fenil guruhiga almashgan hollarda ham an'anaviy karbokation *A* yoki π -kompleks *B* ning barqarorligi ortadi. Chunki *C* yoki *D* kompleks beshta rezonans tuzilish



E, F, J, H, I ning gibriddir. Musbat zaryadning aromatik halqada taqsimlanishi sistemani barqaror qiladi. Lekin takidlash lozimki, fenil guruh *B* tuzilishga nisbatan *A* sistemani ko'proq barqarorlashtiradi. Masalan, almashinmagan alkenlarga galogennning elektrofil birikish reaksiyalari p- kompleks hosil bo'lishi bilan kechadi. Bunda stereospetsifik trans-birikish sodir bo'ladi. Xuddi shu reaksiya stilben — $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ bilan o'tkazilsa, sis-birikish kuzatiladi. Bunda yuzaga keladigan oraliq mahsulot p-kompleks emas, balki an'anaviy karbokationdir. Fenil guruhi

qo'shbog'ning ustida joylashgan C_6H_5 kabi π - komplekslarning barqarorlik jihatdan an'anaviy karbokationlarnikiga yaqin. β -fenilalkil efirlarning solvolizida an'anaviy karbokation emas, π -kompleks hosil bo'ladi. 3-fenil-butil-2-tozilat *L* solvolizi bunga misoldir. Jarayon stereospetsifik va π - kompleks *M* hosil bo'lishi bilan kechadi:





Kompleksda fenil qo'shbog' ustida joylashgani tufayli barqaror. Qolaversa, an'anaviy karbokation N da fenil guruh zaryad yig'ilgan uglerod atomiga nisbatan β -holatda bo'lganidan, musbat zaryad halqada tarqala olmaydi, ya'ni N karbokation beqaror va hosil bo'lmaydi.

Qo'shbog'ga va aromatik halqaga elektrofil birikish reaksiyalari π -komplekslar hosil bo'lishi bilan amalga oshgani uchun, ularni o'tkazish shart-sharoitlarini tanlashda va reaksiyani zarur yo'nalishda olib borish hamda uning mexanizmini aniqlashda π -komplekslarning tuzilishi va xossalarini bilish muhim ahamiyatga ega.

Bog'	Tuzilish formulasi	Bog' uzunligi, nm
H—H	H ₂	0,7413±0,00006
H—F	HF	0,917
H—Cl	HCl	1,274
H—Br	HBr	1,408
H—I	HI	1,609
B—H	R BH ₃	1,19±0,01
B—H	Ko'priqchali gidridlar	1,32±0,02
B—F	R ₃ BF	1,29±0,01
B—Cl	R ₃ BCl	1,74±0,01
B—N	Borazollar	1,42±0,01
B—O	(RO) ₃ B	1,36±0,01
F—F	F ₂	1,418±0,005
Cl—Cl	Cl ₂	1,988
Br—Br	Br ₂	2,284
I—I	I ₂	2,666
N—H	NH ₃	1,012
	R NH ₂	1,01
	RCONH ₂	0,99±0,02
N—N	R ₃ NNH ₃	1,451±0,005
N=N	RN ₂ , R	1,25±0,02
N—N	N ₂	1,0976±0,0002
N—O	RO—NO ₂	1,36±0,02
N—O	RNO ₂	1,22±0,01
N=O	RON=O	1,22±0,02
O—H	H ₂ O	0,958
	ROH	0,97±0,01
O—O	O ₂	1,20741±0,0002
	O ₃	1,278±0,005
	H ₂ O ₂	1,48±0,01
P—H	PH ₃	1,437±0,004
S—H	H ₂ S	1,335
	RSH	1,329±0,005
S—O	R ₂ SO ₂	1,43±0,01
	SOCl ₂	1,45±0,02
S—S	RSSR	2,05±0,01
Si—H	R ₃ SiH	1,476±0,005
Si—F	R ₃ SiF	1,561±0,005
Si—Cl	R ₃ SiCl	2,019±0,005
Si—Br	R ₃ SiBr	2,16±0,01

Bog'	Tuzilish formulasi	Bog' uzunligi, nm
Si—J	R_nSiJ	$2,46 \pm 0,01$
Si—O	R_nSiOR	$1,633 \pm 0,005$
C—H	RCH_3	$1,096 \pm 0,005$
	R_2CH_2	$1,073 \pm 0,005$
	R_3CH	$1,070 \pm 0,001$
	Alken	$1,083 \pm 0,005$
	Allen	$1,07 \pm 0,01$
	Aromatik	$1,084 \pm 0,006$
	Atsetilen	$1,055 \pm 0,005$
	$X(x=O, NH, S)$	$1,081 \pm 0,006$
	$CH_3C \equiv X$	$1,115 \pm 0,004$
C—B	R_nB	$1,56 \pm 0,01$
C—F	Alkan	$1,319 \pm 0,005$
	R_nCF_3, RCF_2 va boshqa	$1,333 \pm 0,005$
	Alken	$1,333 \pm 0,005$
	Aromatik	$1,328 \pm 0,005$
	Atsetilen	$1,27$
C—Cl	Alkan	$1,767 \pm 0,005$
	Alken	$1,719 \pm 0,005$
	Aromatik	$1,70 \pm 0,01$
	Atsetilen	$1,635 \pm 0,005$
C—Br	Alkan	$1,938 \pm 0,005$
	Alken	$1,89 \pm 0,01$
	Aromatik	$1,85 \pm 0,01$
	Atsetilen	$1,79 \pm 0,01$
C—I	C_nH_nJ	$2,207 \pm 0,005$
	CH_3CHJ	$2,092 \pm 0,005$
	Aromatik	$2,05 \pm 0,01$
	Atsetilen	$1,99 \pm 0,02$
C—C	Olmos	$1,54452 \pm 0,00014$
	Alkan	$1,537 \pm 0,05$
	$C=C=C$	$1,510 \pm 0,005$
	C—Aril	$1,505 \pm 0,005$
	Aril-Aril	$1,52 \pm 0,01$
	$C=C-C=C$	$1,465 \pm 0,005$
	$C-C \equiv C$	$1,459 \pm 0,005$
	$C=C-C \equiv C$	$1,45 \pm 0,02$
	$C-C-C \equiv C$	$1,371 \pm 0,005$
	$C-C=O$	$1,506 \pm 0,005$
	Aril-C=O	$1,47 \pm 0,02$

Bog'	Tuzilish formulasi	Bog' uzunligi, nm
	$O=C-C=O$	$1,49 \pm 0,01$
	$C=C-C=O$	$1,44 \pm 0,01$
	$C-C \equiv N$	$1,464 \pm 0,005$
	CH_3CH-CN	$1,426 \pm 0,005$
$C=C$	Izolirlangan qo'sh bog'	$1,335 \pm 0,005$
	$C=C-C=C$	$1,336 \pm 0,005$
	$C=C=C$	$1,310 \pm 0,005$
	$C=C-C=O$	$1,36 \pm 0,01$
	$CH_2=C=O$	$1,31 \pm 0,01$
	$CH_2=CHCN$	$1,339 \pm 0,005$
	Grafit	$1,4210 \pm 0,0001$
	Aromatik	$1,394 \pm 0,005$
$C \equiv C$	Izolirlangan uch bog'	$1,202 \pm 0,005$
	$(C \equiv C)_n$	$1,206 \pm 0,005$
$C-N$	RNH_2, R_1NH	$1,472 \pm 0,005$
	RNH_2, R_1NBX_3	$1,479 \pm 0,005$
	$C-N=X$ (masalan, $C-NO_2$)	$1,47 \pm 0,01$
	$O=C-N$	$1,333 \pm 0,005$
	$C_6H_5-NHCOCH_3$	$1,43 \pm 0,01$
	Piridin	$1,339 \pm 0,005$
$C=N$	Pirrol	$1,393$
	C_6H_5CN	$1,157 \pm 0,005$
$C \equiv N$	Alifatik spirtlar oddiy efirlari	$1,426 \pm 0,005$
$C-O$	$RCO-OR$ kislotalar, murakkab efirlar	$1,358 \pm 0,005$
	$Ar-OH$	$1,36 \pm 0,01$
$C=O$	Aldegidlar, ketonlar	$1,215 \pm 0,05$
	$O=C-C=C$	$1,215 \pm 0,05$
	$O=C=X$	$1,160 \pm 0,001$
	$RCOX$ (X -galogen)	$1,171 \pm 0,004$
	$RNCO$	$1,17 \pm 0,01$
	$O=C-NR_1$	$1,235 \pm 0,005$
	$O=C(R)OR_1$ kislotalar, murakkab efirlar	$1,233 \pm 0,005$
	$-COO-$	$1,26 \pm 0,01$
	n-xinonlar	$1,15 \pm 0,02$
	furan	$1,371 \pm 0,016$

Bog'	Tuzilish formulasi	Bog' uzunligi, nm
$C \equiv O$	CO	1,128
	$Ni(CO)_4$	$1,14 \pm 0,01$
$C-S$	R_3S	$1,80 \pm 0,005$
	$(CF_3)_3S$	$1,83 \pm 0,01$
$C=S$	Tiofen	$1,718 \pm 0,005$
	$S=C=X$	$1,555 \pm 0,001$
	$S=CR_2$	$1,71 \pm 0,01$
$C-P$	$(CH_3)_3P$	$1,841 \pm 0,005$
$C-Si$	Alkilsilanlar	$1,870 \pm 0,005$
	Arilsilanlar	$1,843 \pm 0,005$
	Alkilgalogensilanlar	$1,854 \pm 0,005$

Valent burchaklar va molekularning shakli

Tuzili-shi	Chiziq-simon	Burchakli	Yassi burchakli	Tetraedrik	Yassi kvadrat	Oktaedrik
Bog' - lararo bur-chak	180°	$60-180^\circ$	120°	$109^\circ 28'$	90°	90°
Chizma shakli						

Ba'zi kimyoviy bog'lar o'rtasidagi valent burchaklar

Organik birikma, bog'lar	Tuzilish fragmenti	Valent burchak
n-alkanlar	CCC	$112,6 \pm 0,2$
	HCH	104 ± 2
$C-C-H$	CCH	$107-108$
$C-C-C (sp^2)$	CCC	$110-111$
$C-C-C (sp)$	CCC	110
$C-C=C$	CCC	$122-125$
$C-C (sp^2) - RH$	CCC	116
	CCH	116
$C=C-H$	CCH	119
$C=CH_2$	HCH	122
Tsiklogeksan	CCH	$111,3$

Organik birikma, bog'lar	Tuzilish fragmenti	Valent burchak
H_2O	HOH	104,45
ROH	COH	108--109
R_2O	COC	110±3
	CCO	111
Ar_2O , $ArOR$	COC	120--124
$C=CR=O$	CCO	120--122
$H=CR=O$	HCO	119
RCl	CCCl	107
	HCCl	108
NH_3	HNH	107,3
RNH_2	HNH	106
R_2NH	CNC	111
R_3N	CNC	109
$ArNO$	ONO	124
RCONHR	NCO	122--125
	CCN	115
	HNC (O)	122
H_2S	HSH	92,3
RSR	CSH	100
Ar_2S	CSC	109
SO_2	OSO	109,5
R_2SO	CCS	110
	CSC	96
	CSO	109
	HCS	109
$(PX_1/X\text{-галоген})$	XPX	100--101
PR_1	RPR	100

Tartib raqami	Element	Nisbiy elektrmanfiyligi	Tartib raqami	Element	Nisbiy elektrmanfiyligi	Tartib raqami	Element	Nisbiy elektrmanfiyligi
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1.	H	2,2	33	As	2,0	71	Lu	1,3
3.	Li	1	34	Se	2,4	72	Hf	1,4
4.	Be	1,5	35	Br	2,9	73	Ta/3/	1,3
5.	B	2,0	37	Rb	0,8	73	Ta/5/	1,7
6.	C	2,6	38	Sr	1,0	74	W/4/	1,6
7.	N	3,0	39	Y	1,2	74	W/6/	2,0
8.	O	3,5	40	Zr	1,5	75	Re/5/	1,8
9.	F	3,9	41	Nb	1,7	75	Re/6/	2,1
11.	Na	0,9	42	Mo/4/	1,6	75	Re/7/	2,2
12.	Mg	1,2	42	Mo/6/	2,1	76	Os	2,1
13.	Al	1,5	43	Tc/5/	1,9	77	Ir	2,1
14.	Si	1,9	43	Tc/7/	2,3	78	Pt	2,2
15.	P	2,1	44	Ru	2,0	79	Au/1/	2,3
16.	S	2,6	45	Rh	2,1	80	Hg	1,8
17.	Cl	3,1	46	Pd	2,1	81	Tl/1/	1,4
19.	K	0,8	47	Ag	1,9	81	Tl/3/	1,9
20.	Ca	1,0	48	Cd	1,7	82	Pb/2/	1,6
21.	Sc	1,3	49	In	1,7	82	Pb/4/	1,8
22.	Ti/2/	1,1	50	Sn/2/	1,7	83	Bi	1,8
22.	Ti/4/	1,6	50	Sn/4/	1,9	84	Po	2,3
23.	V/3/	1,4	51	Sb/3/	1,8	85	At	2,2
23.	V/4/	1,7	51	Sb/5/	2,1	87	Fr	0,7
23.	V/5/	1,9	52	Te	2,1	88	Ra	0,9
24.	Cr/2/	1,4	53	I	2,6	89	Ac	1,1
24.	Cr/3/	1,6	55	Cs	0,7	90	Th/2/	1,0
24.	Cr/6/	2,4	56	Ba	0,9	90	Th/4/	1,4
25.	Mn/2/	1,4	57	La	1,2	91	Pa/3/	1,3
25.	Mn/4/	2,1	58	Ce	1,2	91	Pa/5/	1,7
25.	Mn/7/	2,5	59	Pr	1,2	92	U/4/	1,4
26.	Fe/2/	1,7	60	Nd	1,3	92	U/6/	1,9
26.	Fe/3/	1,8	61	Pm	1,3	93	Np	1,4
27.	Co	1,7	62	Sm	1,3	94	Pu	1,3
28.	Ni	1,8	63	Eu	1,2	95	Am	1,3
29.	Cu/1/	1,8	64	Gd	1,3	96	Cm	1,3
29.	Cu/2/	2,0	65	Tb	1,3	97	Bk	1,3

4- ilovaniy davomi

1	2	3	4	5	6	7	8	9
30.	Zn	1,5	66	Dy	1,3	98	Cf	1,3
31.	Ga	1,6	67	Ho	1,3	99	Es	1,3
32.	Ge	2,0	68	Er	1,3	100	Fm	1,3
			69	Tm	1,3	101	Md	1,3
			70	Yb	1,2			

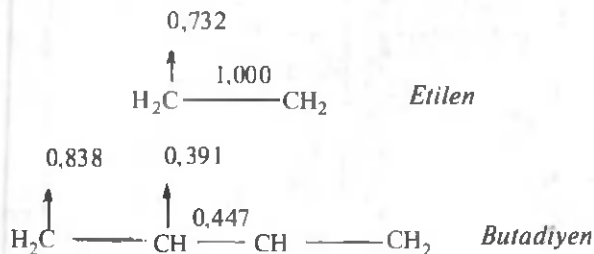
5-ilova

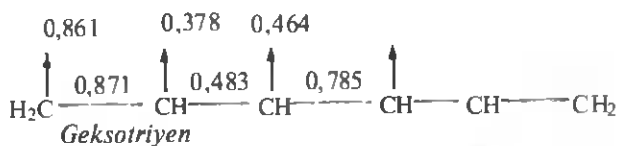
№	Birikma	Dipol momenti		№	Birikma	Dipol momenti	
		gaz ho- latda	ben- zol- da			gaz ho- latda	ben- zol- da
1.	CH ₃ Cl	1,83	1,86	28.	n-C ₄ H ₉ CN	4,09	3,57
2.	C ₂ H ₅ Cl	2,01	-	29.	izo-C ₃ H ₇ CN	-	3,61
3.	n-C ₃ H ₇ Cl	2,04	1,94	30.	uchl.-C ₄ H ₉ CN	-	3,65
4.	n-C ₄ H ₉ Cl	2,04	1,93	31.	CH ₃ OH	1,69	1,66
5.	izo-C ₃ H ₇ Cl	2,15	2,04	32.	C ₂ H ₅ OH	1,69	1,66
6.	uchl.-C ₄ H ₉ Cl	2,13	-	33.	n-C ₃ H ₇ OH	1,64	1,71
7.	CH ₃ Br	1,79	1,82	34.	n-C ₄ H ₉ OH	1,63	1,66
8.	C ₂ H ₅ Br	2,01	1,88	35.	izo-C ₃ H ₇ OH	1,68	1,70
9.	n-C ₃ H ₇ Br	2,15	1,93	36.	uchl.-C ₄ H ₉ OH	-	1,66
10.	n-C ₄ H ₉ Br	2,15	1,93	37.	CH ₃ NH ₂	1,33	1,46
11.	izo-C ₃ H ₇ Br	2,19	2,04	38.	C ₂ H ₅ NH ₂	-	1,38
12.	uchl.-C ₄ H ₉ Br	-	2,21	39.	n-C ₃ H ₇ NH ₂	-	-
13.	CH ₃ I	1,64	1,48	40.	n-C ₄ H ₉ NH ₂	-	1,40
14.	C ₂ H ₅ I	1,87	1,78	41.	izo-C ₃ H ₇ NH ₂	-	-
15.	n-C ₃ H ₇ I	1,97	1,84	42.	uchl.-C ₄ H ₉ NH ₂	-	1,29
16.	n-C ₄ H ₉ I	2,08	1,88	43.	CH ₃ CHO	2,69	2,49
17.	izo-C ₃ H ₇ I	-	1,84	44.	C ₂ H ₅ CHO	2,73	2,54
18.	uchl.-C ₄ H ₉ I	-	2,13	45.	n-C ₃ H ₇ CHO	2,72	2,57
19.	CH ₃ NO ₂	3,54	3,15	46.	nn-C ₂ H ₆ CHO	-	2,57
20.	C ₂ H ₅ NO ₂	3,70	3,19	47.	izo-C ₃ H ₇ CHO	-	2,56
21.	n-C ₃ H ₇ NO ₂	3,72	-	48.	uchl.-C ₄ H ₉ CHO	-	-
22.	n-C ₄ H ₉ NO ₂	3,35	3,29	49.	CH ₃ N(CH ₃) ₂	0,65	0,86
23.	izo-C ₃ H ₇ NO ₂	3,37	-	50.	CH ₂ =CH ₂	0,0	0,0
24.	ychl.-C ₄ H ₉ NO ₂	3,71	-	51.	CH ₃ F	1,81	-
25.	CH ₃ CN	3,94	3,51	52.	CH ₃ Cl	1,83	1,86
26.	C ₂ H ₅ CN	4,03	3,57	53.	CH ₃ Br	1,78	1,82
27.	n-C ₃ H ₇ CN	4,05	3,57	54.	CH ₃ I	1,48	-

№	Birikma	Dipol momenti		№	Birikma	Dipol momenti	
		gaz ho- latda	ben- zol- da			gaz ho- latda	ben- zol- da
55.	CH_3CCl_3	1,57	-	78.	$\text{C}(sp^3)-\text{C}(sp)$	1,15	-
56.	CH_3CN	4,03	3,51	79.	$\text{C}(sp^3)-\text{H}$	0,4	0,4
57.	CH_3NO_2	3,54	3,15	80.	$\text{C}(sp^2)-\text{H}$	0,7	0,63
58.	uchl.- $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$	-	-	81.	$\text{C}(sp)-\text{H}$	-	1,05
59.	uchl.- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	0	0	82.	$\text{C}(sp^2)-\text{Cl}$	0,89	-
60.	uchl.- $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$	-	-	83.	$\text{C}-\text{N}$	1,26	0,45
61.	uchl.- $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	2,13	-	84.	$\text{C}=\text{N}$	-	1,4
62.	uchl.- $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	-	2,21	85.	$\text{C}=\text{N}$	3,9	3,1
63.	uchl.- $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}$	2,13	-	86.	$\text{C}=\text{O}$	3,2	2,4
64.	uchl.- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$	-	-	87.	H_2	0	-
65.	uchl.- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	-	3,65	88.	O_2	0	-
66.	uchl.- $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$	3,71	-	89.	N_2	0	-
67.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$	1,61	1,58	90.	Cl_2	0	-
68.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	0,37	0,34	91.	Br_2	0	-
69.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$	1,57	-	92.	HF	1,75	-
70.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	1,70	1,57	93.	H_2O	1,84	-
71.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	1,71	1,55	94.	NH_3	1,46	-
72.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{J}$	1,38	-	95.	NF_3	0,24	-
73.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$	2,07	-	96.	BF_3	0	-
74.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	4,39	3,94	97.	CH_4	0	-
75.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	4,19	4,03	98.	CCl_4	0	-
76.	$\text{C}(sp^3)-\text{C}(sp^2)$	0,67	-	99.	CO_2	0	-
77.	$\text{C}(sp^3)-\text{C}(sp)$	1,48	-				

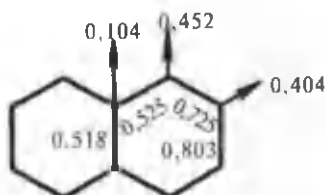
6-ilova

Ba'zi birikmalarning molekular diagrammalari

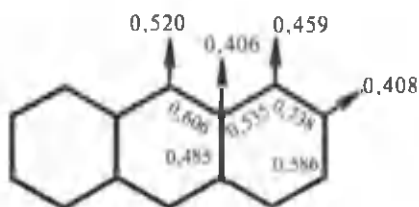




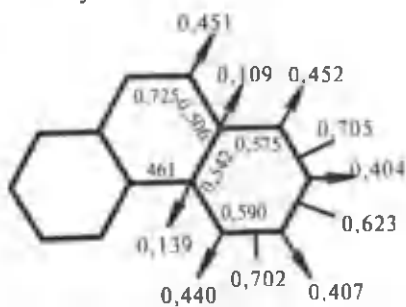
Benzol



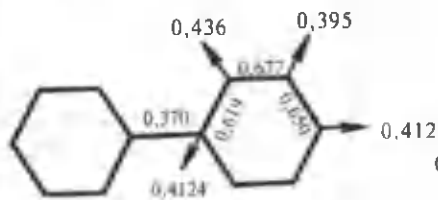
Naftalin



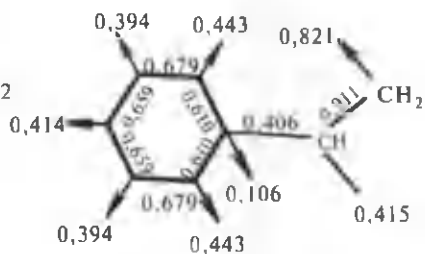
Antratsen



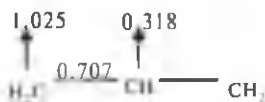
Fenaktren



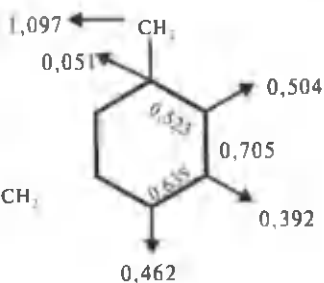
Difenil



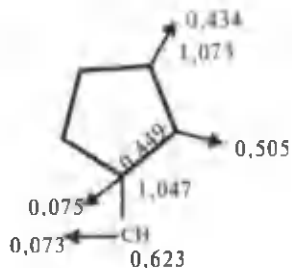
Stirol



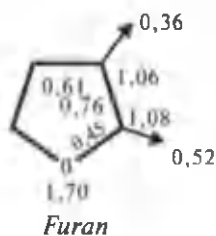
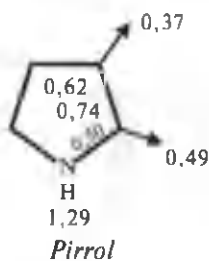
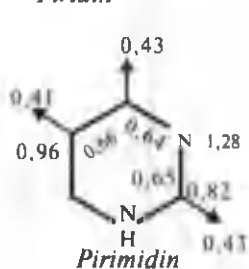
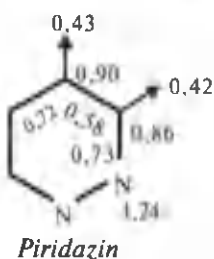
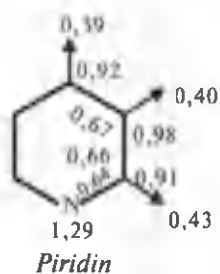
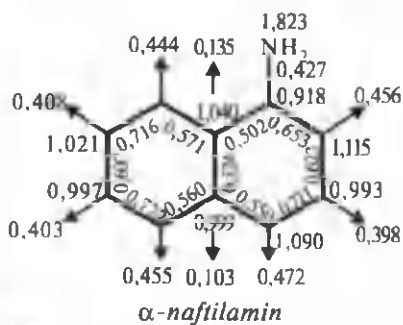
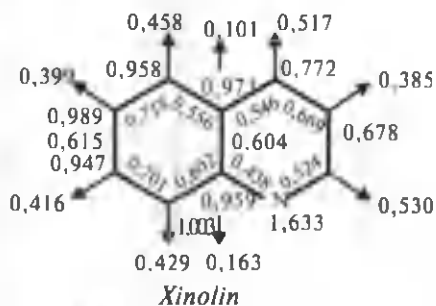
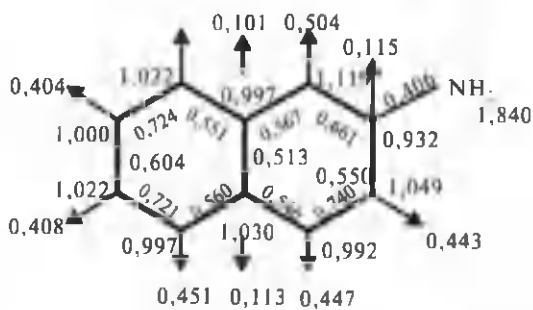
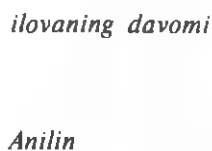
Allil

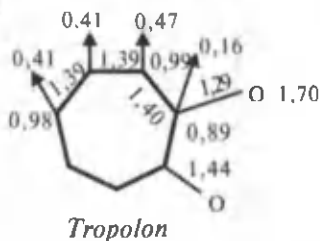
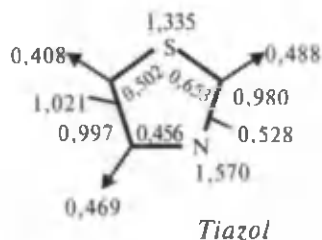
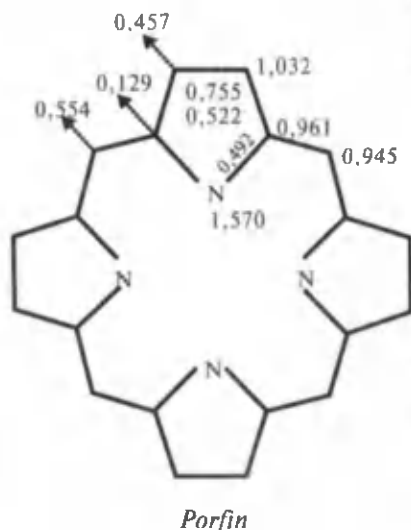
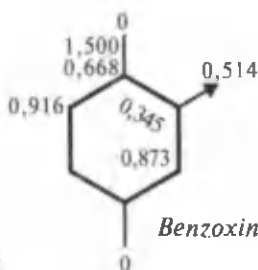


Benzil



Fulven





Reaksiya	Erituvchi	Harorat, °C	p
Muvozanat			
Standart reaksiya			
$\text{ArCO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ArCO}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+$	H_2O	25	1.000
Boshqa kislotalarning ionlanishi			
2-metilbenzoy kislotalar	H_2O	25	1,430
2-nitrobenzoy kislotalar	H_2O	25	0,905
2-oksibenzo kislotalar	H_2O	25	1,103
2-xlorbenzoy kislotalar	H_2O	25	0,855
$\text{ArCH}_2\text{CO}_2\text{H}$	H_2O	25	0,489
$\text{ArCH}=\text{CHCO}_2\text{H}$	H_2O	25	0,466
$\text{ArCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	H_2O	25	0,212
ArOH	H_2O	25	2,113
ArSH	48% etanol	20–22	2,236
ArNH_3^+	H_2O	25	2,767
ArNH_2	H_2O	25	0,723

Reaksiya	Erituvchi	Harorat, °C	p
Boshqa muvozanatlar			
$\text{ArNH}_2 + \text{HCO}_2\text{H} \rightleftharpoons \text{HCONHAr} + \text{H}_2\text{O}$	67% $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	100	-1,429
$\text{ArCHO} + \text{HCN} \rightleftharpoons \text{ArCHOHCN}$	95% etanol	20	-1,492
$\text{Ar}_3\text{CCl} \rightleftharpoons \text{Ar}_3\text{C}^+ + \text{Cl}^-$	SO_2	0	-3,974
Reaksiyalar			
$\text{ArCO}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}^+ \rightarrow$ $\rightarrow \text{ArCO}_2\text{CH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$	Metanol	25	-0,229
$\text{ArCO}_2\text{H} + \text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH} + \text{H}^+ \rightarrow$ $\rightarrow \text{ArCO}_2\text{C}_5\text{H}_{11} + \text{H}_3\text{O}^+$	Tsiklogeksanol	55	0,555
$\text{ArCO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{OH}^- \rightarrow$ $\rightarrow \text{ArCO}_2^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	60% atseton	25	2,265
$\text{ArCO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow$ $\rightarrow \text{ArCO}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+$	60% atseton	25	2,146
$\text{ArCOCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ArCO}_2\text{H} + \text{HCl}$	50% atseton	0	0,797
$\text{ArCOCl} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{ArCO}_2\text{CH}_3 + \text{HCl}$	Metanol	0	1,469
$\text{ArCONH}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{ArCO}_2^- + \text{NH}_3$	H_2O	100	1,068
$\text{ArCONH}_2 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{ArCO}_2\text{H} + \text{NH}_4^+$	H_2O	100	0,119
$(\text{ArCO})_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{ArCO}_2\text{H}$	75% dioksan	58	1,568
$\text{ArO}^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{I} \rightarrow \text{ArOC}_2\text{H}_5 + \text{I}^-$	Etanol	42,5	-0,994
$\text{ArO}^- + (\text{CH}_3)_2\text{O} \rightarrow \text{ArOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	98% etanol	70,4	-0,947
$\text{ArCH}_2\text{Cl} + \text{OH}^- (0,0506\text{H})$ $\text{ArCH}_2\text{OH} + \text{Cl}^-$	H_2O	30	-0,333
$\text{ArCH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ArCH}_2\text{OH} + \text{HCl}$	50% aseton	30,4	-1,816
$\text{ArCH}_2\text{Cl} + \text{I}^- \rightarrow \text{ArCH}_2\text{I} + \text{Cl}^-$	Atseton	20	0,786
$\text{Ar}_2\text{CHCHCl}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Ar}_2\text{C}=\text{CHCl}$	92,5% etanol	20,1	2,456
$\text{Sis-ArN}=\text{NC}_6\text{H}_5 \rightarrow \text{trans-ArN}=\text{NC}_6\text{H}_5$	Benzol	25	-0,610
$\text{ArNO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{ArNH}_2$	75% etanol	22	0,247
$2\text{ArCHO} \rightarrow \text{ArCH}_2\text{OH} + \text{ArCO}_2\text{H}$	50% metanol	40	3,633
$(\text{ArCO}_2)_2 \rightarrow 2\text{ArCO}_2$	Metilfenil keton	80	-0,201
$\text{ArCH}_3 + \text{N-bromsuksinamid} \rightarrow \text{ArCH}_2\text{Br}$	CCl_4	80	-1,806
$\text{ArCH}_3 + \text{Br}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{ArCH}_2\text{Br}$	CCl_4	80	-1,369
$\text{ArH} + \text{C}_6\text{H}_5 \rightarrow \text{ArC}_6\text{H}_5$	Benzol	80	0,675
$\text{ArH} + \text{NO}_2^+ \rightarrow \text{ArNO}_2$	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	18	-5,926

O'rinbosarlar	σ -meta-holat	Chetlanish chegarasi	σ -para-holat	Chetlanish chegarasi
—H	0		0	
—CH ₃	—0,069	0,02	—0,170	0,02
—CH ₂ CH ₃	—0,07	0,1	—0,151	0,02
CH ₂ —CH ₂ CH ₃	—0,05	—	—0,151	0,02
CH(CH ₃) ₂	—0,10	0,03	—0,197	0,02
CH ₂ CH(CH ₃) ₂	—	—	—0,12	—
C(CH ₃) ₃	—0,10	0,03	—0,197	0,02
CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₂	—	—	—0,23	—
C(CH ₃) ₂ CH ₂ CH ₃	—	—	—0,12	—
C ₆ H ₅	0,06	0,05	—0,01	0,05
C ₆ F ₅	—0,12	—	—0,03	—
CH=CHC ₆ H ₅	0,14	—	—	—
CH=CHNO ₂	0,34	0,03	0,26	0,03
CH ₂ C ₆ H ₅	0,34	—	0,46	—
CN	0,56	0,05	0,66	0,02
CH ₃ CN	—	—	0,01	—
CHO	0,36	—	0,22	—
COCH ₃	0,376	0,02	0,502	0,02
COCF ₃	0,65	—	—	—
CONH ₂	0,28	—	0,36	—
CO ₂ H	0,37	0,1	0,45	0,1
CO ₂ [—]	—0,1	0,1	0,0	0,1
CO ₂ CH ₃	0,32	—	0,39	—
CO ₂ CH ₂ CH ₃	0,37	0,1	0,45	0,1
CF ₃	0,43	0,1	0,54	0,1
CH ₂ Cl	—	—	0,18	—
CH ₂ Si(CH ₃) ₃	—0,19	—	—0,22	—
N ₂ ⁺	1,76	0,2	1,91	0,2
NH ₂	—0,16	0,1	—0,66	0,1
NHCH ₃	—0,30	—	—0,84	0,1
NHCH ₂ CH ₃	—0,24	—	—0,61	—

O'rinbosarlar	-meta-holat	Chetlanish chegarasi	-para-holat	Chetlanish chegarasi
$\text{NH}(\text{CH}_3)_2$	-0,05	—	-0,83	0,1
N^+CH_3	1,13	—	1,70	—
$\text{N}^+\text{H}_2\text{CH}_3$	0,96	—	—	—
$\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$	0,88	>0,2	0,82	>0,2
NHCOCH_3	0,21	0,1	0,00	0,1
NHNH_2	-0,02	—	-0,55	—
NHOH	-0,04	—	-0,34	—
$\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5$	—	—	0,64	—
NO	—	—	0,12	—
NO_2	0,710	0,02	0,77	0,02
O^-	-0,71	—	-0,52	—
OH	0,121	0,02	-0,37	0,04
OCH_3	0,115	0,02	-0,268	0,02
OCH_2CH_3	0,1	0,1	-0,24	0,1
$\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	—	—	-0,42	—
OC_6H_5	0,252	0,02	-0,32	0,02
OCOCH_3	0,39	0,1	0,31	0,1
OCF_3	0,40	—	0,35	—
F	0,337	0,02	0,062	0,02
Cl	0,373	0,02	0,227	0,02
Br	0,391	0,02	0,232	0,02
I	0,352	0,02	0,18	0,1
IO_2	0,70	0,1	0,76	0,1
AsO_3H^-	—	—	-0,02	>0,1
$\text{B}(\text{OH})_2$	0,01	—	0,45	—
$\text{Ge}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$	—	—	0,0	0,1
$\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$	—	—	0,0	0,1
PO_3H^-	0,2	>0,1	0,26	>0,1
SH	0,25	0,1	0,15	0,1
SH_3	0,15	0,1	0,0	0,1
$\text{S}^+(\text{CH}_3)_2$	1,0	>0,1	0,9	>0,1
SCN	—	—	0,52	0,1
SCOCH_3	0,39	0,1	0,44	0,1

O'rinbosarlar	-meta-holat	Chetlanish chegarasi	-para-holat	Chetlanish chegarasi
SOCH_3	0,52	0,1	0,49	0,1
SCF_3	0,40	—	0,50	—
SO_2CH_3	0,56	—	0,68	—
SO_2CF_3	0,79	—	0,93	—
SO_2NH_4	0,55	0,1	0,62	0,1
SO_3^-	0,05	$>0,1$	0,09	$>0,1$
SeCH_3	0,1	0,1	0,0	0,1
$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	-0,04	0,1	-0,07	0,1
$\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$	—	—	0,0	0,1
$\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$	—	—	0,0	0,1
$\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$	—	—	0,0	0,1

ALFAVIT KO'RSATKICH

A

- «Abinitio» 154
- Avogadro soni 56, 352
- Avtoprotoliz konstantasi, 483
- Agregat holat 48, 51
- Addend q. Ligand
- Additivlik 40, 213
- Ajralish reaksiyalari 325, 381
- Ajratuvchi molekulyar orbital 94—108
- Azobenzol 227
- Azot 33—38, 93, 103, 106
 - (V)-oksid 34
- Azulen 219, 299—304
- Akrlil kislota 444
- Faol markaz 141, 379
- Faol molekula 350
- Faollangan kompleks q. O'tuvchan holat
- Faollanish
 - nazariyasi 349
 - energiyasi 350, 351
 - aniqlash 355
 - entalpiyasi va entropiyasi 364—366
- Faollik 461
- Faollik koeffitsiyenti 462
- Alkanlar 607, 619
- Alkenlar 507, 617
- Alkil galogenidlar 559
- Alkillash reaksiyasi 559, 560
- Allen 181
- Allil (anion, kation, radikal), q. karbanion; karbokation; radikal
- Allil bromid 644
- Almashingan benzoy kislotalar 418
- Almashingan etil benzoatlar 418
- Almashinuv integrali 123, 368
- Aldegid va ketonlar 40, 639—641
- Aldol kondensatlanish q. Kondensatlanish reaksiyalari
- α -fenil propionitril 543
- Alternant uglevodorodlar 134, 266—270
- Alternativ interpretatsiya 244
- Alternatsiya 290
- Amidlar 214—216
- Amilen 583
- Aminlar 448, 449
- Aminokislotalar 20
- Ammiak 78, 173
- Ammoniy kation 450
- Anizol 655
- Anilin 23
- Anion-radikal (lar) 661
- Aniqsizlik munosabati q. Geyzenberg
- Noorganik benzol q. Borazol
- Annulenlar 288, 289, 290
- Antantren 303
- Antiaromatiklik 295
- Antipod 649
- Antratsen 658, 663, 685
- Anximer yoki sinartetik ta'sir 507, 511, 520
- Aromatiklik 533, 538
 - belgilari 271
 - qoidasi (Xyukkel) 272, 292
- Aromatik uglevodorodlar 259, 264
 - reaksiyaga kirishish qobiliyati 310
- Aromatik halqada
 - birikish 209, 211, 231
- Aromatik halqali dezfaollash 318
- Arrenius nazariyasi 427
- Arrenius tenglamasi 354—355
- Asimmetrik uglerod 345, 384, 512
- Asos ko'rsatkich (pKa) 447, 460

Asoslar (organik) 427
 Asriy tenglama(lar) 85, 88
 Atom orbital (AO) 100
 — maksimal qoplanish
 prinsipi
 va simmetrik muvofiqligi 74
 — nolinchi energetik pog'o-
 nasi 99, 270
 — chiziqsimon kombina-
 tsiyasi 82, 99
 Atsetamid 451
 Atsetat (karboksilat) ion 244–434
 Atsetilatseton 441
 Atsetilen 437, 463, 541
 Atsetilenid-ion 552, 559
 Atseton 493, 548, 608
 Atsetonitril 533
 Atsetosirka efir 542, 557, 563
 Atsi-forma 542

B

Bazis funksiya 81, 85
 «Banan» tipdagi bog'. q. Ko'p-
 rikchali bog' 149
 Batoxrom siljish 212
 Benzaldegid 641
 Benzil (anion, kation, radikal) q.
 Karbonion; karbokatnon; radikal
 493
 Benzil xlorid 416
 Benzoid birikmalar 270
 Benzoiil peroksid 607, 609
 Benzoy kislota 9, 259, 392
 Benzol 121, 366, 372, 493
 — bog' tartibi 108, 134
 — gidrogenlanishi 264
 — rezonans tuzilishlari 215,
 217
 — Dyuar 221, 261
 — Kekule 217, 221, 222,
 259
 — qutbli 221
 — elektron zichligi 206, 269

— erkin valentlik indeksi 399,
 400
 — YaMR-spektri 500
 Benzofenon 380
 Bertlo — Tomsen prinsipi, 337
 Berseliusning dualistik elektro-
 kimyoviy nazariyasi 8,10
 Betain 576
 β -fenilizopropilperoksid 389
 Biradikal(lar) 578, 584, 603
 Birikish reaksiyalari 503, 551,
 643
 1,1, 1,7-tetraxlorgeptan 635
 1,1-difenil-2-pikrilgidrazil 613
 1,1-difenil etilen 499
 1,2-dibrompropan 644
 1,2-dixlor-2-metil butan 398
 1,1, 1,3, 3,3-geksaftoretanol 495,
 496
 Bipolyar ion 570
 1-xlorbutan 620
 1-xlor-2-metilbutan 398
 Boltsman konstantasi 56, 362
 — formulasi 352, 354
 Bor 33, 65
 Borazol 231
 Borovodorodlar 151, 152
 Bog' tartibi k. Kovalent bog'
 Bog'lamaydigan molekulyar
 orbital (MO) 368
 Bog'langan asos va kislota 431
 Bog'lovchi molekulyar orbital
 (MO) 109, 315
 Brensted-Louri nazariyasi 427
 Brensted tenglamalari 460
 Brombenzol 400
 Bromptitsen 498
 Buzilgan (virojdenniy)
 — atom orbital 193
 — molekulyar orbital 194
 Butadiyen 117–120
 — bog' tartibi 134
 — gidrogenlanishi 212

- molekulyar orbitallari 224
- π -elektronlar zichligi 141
- rezonans tuzilishlari 218, 219
- sonini hisoblash 222
- erkin valentlik indeksi 139–141

Buten-1 223

Buten-2 (*trans*- va *sis*) 583

Butlerovning kimyoviy tuzilish nazariyasi 15–17, 22

D

Dativ bog' q. Kimyoviy bog'

Degidrogenlanish 327

Degidrotoluol 402–403

Deyteroizobutan 588

Dekarboksillanish reaksiyasi 565, 566

Delokallanish 165

- musbat zaryadning 496

- elektronlarning 534, 539

- energiyasi q. Rezonans energiyasi

Determinant 81, 146

Diazometan 577

Diazoniy kation 422

Diazoniy tuzi 489, 501

Diamagnetizm 314–315

Diatsetilperoksid 389

Digidrofenazin 657

Diyen 212, 227

Diyen sintezi 256

Dikarbon kislotalar 446, 463

Dikman reaksiyasi

Dils-Alder reaksiyasi 227

Dimetilsulfoksid va dimetilformamid 475

Dinamik izomeriya q. Kriptomer o'tish

Dinitrometan 437

Dipirilen 657

Dipol – induksion (dipol)

dipol – dipol va oniy dipol ta'sirlar 467, 468

Dipol moment 469, 470

Dissotsiatsiya darajasi 595

Dissotsiatsiya tezligi konstantasi 537, 538

Disproporsiyalanish 613, 617, 618

Difenil 295

Difenilamin 618

Difenilgidrazin 613

Difenilen 298

Difenilkarbinol 381

Difenilmetil karbinol 499

Difeniletilen 499

Dyuar indeksi q. Reksion qobi-liyat indeksi

Dyuar tuzilishi q. Benzol

Dietilenglikol 545, 547

Dietilmalonat 554

Dietilefir 39, 58

E

Ekzaltatsiya q. Refraktsiya

Ekstensiv omil 337–338

Elektrmanfiy va elektrmusbat elementlar 45

Elektrmanfiylik 45, 46, 96

Element tahlil 7

Element hajm 71, 72

Elektromer ta'sir 225

Elektron 61

- bog'lamaydigan

- zichligi 126

- π 110

- π 110

- ta'siri

- korrelyatsiyasi

- siljishlar 206

- spini 159

Elektronakseptor o'rinsosarlar 575

Elektronga moyillik 45
 Elektrondonor o'rinbosarlar 606, 638
 Elektron yetishmagan tuzilish 151
 Elektron izomer q. Izoelektron tuzilish 196
 Elektrofil 36, 206
 Elektrofil birikish 244
 Elektrofil o'rin olish 258
 Endo- va ekzo-izomer
 Energetik diagramma 109
 Energetik omil 348, 349
 Entalpiya 334
 — yonish 334
 Entropiya 337
 Eritro-treo izomer 648, 649
 Erituvchilar 471–475
 Erituvchining nivelirlash ta'siri 484
 Erkin valentlik indeksi 139
 Erkin energiya 339
 Eruvchanlik 471
 Etan 172
 Eterin nazariyasi 7–8
 Etilatsetat 219
 Etilbenzol 628
 Etilbenzoat 423
 Etilen 57, 116, 117
 Etilenglikol 547
 Etilspirt (etanol) 57, 173
 Effektiv zaryadlar q. Elektron zichligi
 Ehtimollik nazariyasi 65
 Ehtimollik omili 581

YO

Yog'lar 355

F

Fenantren 218, 220, 221
 Fenilatsetilen 218
 Fenillanish 626
 Fenilmetidianion 534

Fenilsiljish 567, 568
 Fenol 618, 619
 Fenolyat(lar) 441
 — anion 534
 Fenoniy-kation 513, 514
 Ferrotsen 318
 Fisherning proyeksion formulasi 515
 Fluoranten 303
 Flioren 539
 Formiat-anion 434
 Fotoliz 608, 609
 Fridel-Krafts reaksiyasi 461
 Ftalimid 451
 Ftor 32, 33
 Ftorbenzol 400
 Fulven 218, 219
 Fumar kislota
 Furan 218, 219
 Furye qatorlari 81

G

Gaz fazadagi reaksiyalar 391, 606
 Gaytler-London usuli
 Galogeniy kation 382, 383
 Galogenlanish reaksiyasi 619, 620
 Galogenlarning qo'shbg'ga elektrofil birikishi 382
 Gammet tenglamasi 414
 Gamiltonian 156, 157
 Geyzenbergning aniqlash munosabati 62
 Geksafeniletan 600
 Geksaxlortsiklogeksan 653
 Geliy 105
 Geptalen 298
 Geptafulvalen 219
 Geterolitik uzilish 553
 Geterotsiklik birikmalar 305
 Gibridlanish 168, 173, 178–181, 183, 184
 — *sp* (digonal) 178
 — *sp*² (trigonal) 175

— sp^3 (tetraedrik) 172
 Gibrid orbital 169
 Gibrid tuzilish 220
 Gidrid ion 557
 Gidrid siljish 503, 504
 Gidrogenlanish issiqligi 212
 Gidroksoniy kation 36
 Gidroperoksid 610
 Gidroxinon 633
 Giperkonyugatsiya 253–260, 592
 Gipotetik tuzilish 324
 Glyukoza 340
 Gomolitik uzilish 326
 Xoffman tuzi 203
 Grinyar reaktivi 282

H

Halqa kuchlanishi 277
 Hosil bo'lish issiqligi 332, 333

I

izo-Butan 348
 izo-Butilxloril 349
 izo-Butilen 498, 499
 izo-Butil spirt 499
 Izomeriya
 — konformatsion 175
 — tuzilish 15–16
 — sis-trans 177
 — elektron q. Izoelektron-tuzilish
 — eritro-treo 648, 649

Izooktan 201
 Izopropilbenzol (kumol) 503
 Izopropilspirt 503, 504,
 Izotrop 76, 77
 Izotsiklik sistema 285
 Izoelektron tuzilish 196, 197
 2- brombuten-2 (*trans* va *sis*)
 650–651
 2-deyteru-2 fenilbutan 504, 505
 ikkilamchi-Butilfenilketon 509,
 510

Ikki markazli bog' 152
 2,6-naftalindisulfokislota 421–422
 2,4,6-trinitrofenol (Pikrin kislota)
 672
 2, 4,6-trinitroxlорbenzol 613
 2,3-dibrombutan (*trans* va *sis*)
 648, 649
 Ilidlar 569, 570
 — bog'lar uzunligi 675–677
 — valent burchaklar 678
 — dipol momentlar 679, 680
 — molekulyar diagrammalar
 684–687
 — ρ konstantalar 688
 — σ konstantalar 689
 — elementlar elektrmanfiyligi
 680

Inversiya 543
 Ingibitor (lar) 619
 Inden 539
 Indol 327, 328
 Induktiv ta'sir 206–210, 620
 Induktomer ta'sir 206, 211
 Initsiator (lar) 609, 613
 Inkrement 59
 Intensiv omil 331, 333
 Ion — dipol ta'sir 468
 Ion juft 464, 475,
 Ionlanish potentsiali 45, 46
 Ionning katalitik faolligi 464
 Ichki energiya 333, 334
 — o'zgarishi q. Entalpiya

K

Kalorimetrik bomba 334
 Karbanion 542
 — azuleniy 539, 540
 — allil 148
 — benzil 371
 — perinaftenil 539
 — trifenilmetil 534
 — fluorenil 539
 — siklopentadiyenil 277

- Karbanion (lar) 542
 — barqarorligi 533
 — reaksiyalari 550–567
 — tuzilishi 542
- Karben(lar) 152, 577
- Karbokation 487, 496, 497, 498
 — azuleniy 301, 302
 — allil va alliliy 488, 491, 492
 — benzil 491, 492
 — viniliy 525–526
 — izopropil 491, 492
 — metil va metoniy 490, 491, 492
 — norbornil 525
 — propil 501–502
 — trifenilmetan bo'yagichlaridan hosil bo'ladigan 490, 495
 — trifenilmetil 488, 491, 493
 — uchl. butil 491, 492, 499
 — uchl. metildifenil 499
 — fenoniy q. fenoniy kation
 — siklopentadiyenil 367
 — siklopropeniliy 275
- Karbokation(lar) 248
 — aniqlash 498, 499
 — barqarorligi 491
 — an'anaviy 498, 499
 — noan'anaviy yoki sinartetik 498, 499
 — reaksiyalari 502, 503
 — tuzilishi 492, 493
- Karboksillanish reaksiyalari 564
- Kannisaro reaksiyasi 389, 391
- Kanonik tuzilish q. Rezonans tuzilish
- Karbonil guruh tuzilishi 552
 — oksidlannsh-qaytarilish 464
- Kation-radikal (lar) 661
- Kvazi uch va qo'sh bog' 252, 253
- Kvantlar nazariyasi 61, 62
- Kvant mexanika 60–68
- Kvant kimyoviy hisoblashlar 60, 61, 154
 — konfiguratsiyali ta'sir 160–166
 — muvofiqlashgan maydon usuli 157, 158
 — to'la noempirik 154
 — yarim empirik q. Xyukkel usuli
 — g'alayonlanish nazariyasi 160, 161
- Kvinkvifenil (para) 577
- Kekule tuzilishi q. Benzol
- Kimyoviy bog' 8, 28, 78, 665
 — vodorod 37
 — donor-akseptor (koordinatsion semipolyar) 36
 — ion 29
 — π 60
 — σ 72–73
 — tartibi q. Kovalent bor
- Kimyoviy bog'siz mavjud bo'lgan birikmalar
 — suqilib kirish birikmalari 198–200
 — klatratlar 202
 — katenanlar, rotaksanlar va tarmoq birikmalar 204
- Kimyoviy usul 15
- Kijner — Volf reaksiyasi 24, 483
- Kinetik izotop ta'sir 376
- Kirkvud — Onzager tenglamasi 469
- Kislород 32, 34, 37
- Kislota — asos nazariyasi 427, 469
- Kislota va asoslik (eritma va gaz fazadagi) 483
- Kislota ko'rsatkich 433, 434
- Kislotalar (organik) 434–444
- Kislotalik funksiyasi 462, 463
- Klatratlar q. Kimyoviy bog'siz mavjud bo'lgan birikmalar
- Kovalent bog' 30, 40
 — tartibi 134–137

— va uzunligi o'rtasidagi bog'lanish 137–138
 — π 134–140
 — σ 134
 — hisoblash 44
 — to'yinuvchanligi 43
 — uzunligi 43, 45
 — fazoda yo'nalishi 43, 77
 — energiyasi 43, 45
 — qutblanuvchanligi 43, 53, 56–58
 — qutbli 49
 — qutbliligi 43, 50
 — dinamik va doimiy 206, 207

Kovalentlik 31

Kovalent radius 45–47

Kolbe reaksiyasi 24

Kolbe–Shmidt reaksiyasi 557

Kompleks birikmalar 186, 193

Konglomerat 60

Kondensatlanish reaksiyalari 291

— aldol 324

— Klayzen 551

— Mixael 555

— Perkin

Konovalov reaksiyasi 24

Koordinatsion bog' q. Kimyoviy bog' Korrelyatsion tahlil 414

Korrelyatsiya tenglamalari 413

Koronen 222, 302

Koulson – Rashbruk teoremasi 268

Kraun-efirlar 486

Kraxmalning yod bilan reaksiyasi 202

Kreking 607

Kriptomer o'tish 400, 401

Kristal panjara(lar) 45, 49

Krokonat kislota 328, 329

Ksenon floridlar 152

Kulon integrali 123

Kucherov reaksiyasi 24

Ko'p markazli bog'lar 110

Ko'prikchali («banan») bog' 149–150

L

Lambert – Buger – Beer qonuni 595

Ligand(lar) 186

Likopin 576

Longe – Xiggins va Dyuar usuli 372

Longe-Xiggins teoremasi 369

Lokallanish energiyasi 366, 372, 375

Lui – De-Broyl tenglamasi 61, 66

Lyuiss asoslari va kislotalari 428–429

Lyuissning kislota-asos nazariyasi 428

M

Makromonotsikllar 288

Malein anhidrid 227

Malein kislota 436

Malon kislota efirlari 562

Markovnikov qoidasi 210

Mezobirikma 648

Mezo-ion birikmalar 319

Mezomeriya energiyasi q. Rezonans energiyasi

Mezomer tuzilish 215

Mezomer (rezonans) ta'sir 211

Mentol 237

Merixinoid tuzlar 656

Metaleptsiya reaksiyasi 9,10

Metallotsen birikmalar 312

Metan 161, 167

Metanol 202, 433

Metilamin 432

Metil guruhi siljishi 504

Metilen q. Karben

Metillanish 627

Moddiy balans tenglamasi 458

Model sistema 160
 Molekulyar diagramma 140, 402
 Molekulyar komplekslar 665
 Molekulyar orbital Ajratuvchi 569
 bog'lamaydigan va bog'lovchi MO 318
 Molekulyar orbitallar usuli (MOU) 4, 79, 92, 96, 108
 Molekulyar ekstinksiya 595
 Monokarbon kislotalar 445, 214
 Birhalqali poliyenlar 273
 Morfin 16
 Mochevina 198
 Muvozanat konstantasi 362, 415
 Murakkab efirlar 388, 392
 Muhitning dielektrik konstantasi 56, 469, 477, 485
 Muhitning sindirish ko'rsatkichi 55, 56

N

Nadbenzoy kislota 639
 Nadsirka kislota 639
 Naftalin 293
 Naftasen 627
 Neopentil spirt 505
 Neopentilxlorid 511
 Nitrat kislota 32, 33, 318
 Nitrobenzoy kislota 423, 444
 Nitrobenzol 625, 627
 Nitrozoni kation 489
 Nitrometan 493, 494, 552
 Nitroniy kation 391
 Nishonli atomlar usuli 392
 Noalternant uglevodorodlar 133
 Nobenzoid birikmalar 270
 Nolinchi energetik pog'ona q. Atom orbital
 Norbornadiyen 224, 225
 Norbornan 516
 Norborneol 523
 Norbornil kation 498, 520
 Norbornil florid 525

n-Butan 581
 n-Geksan 581
 n-Geptan 200
 n-Pentan 581
 n-Propilamin 503, 528
 n-Propilbenzol 503
 Noselektivlik 581
 Nostereospesifik birikish 646
 Nukleofil 495, 496, 502, 540
 Nukleofil birikish 551
 Nukleofil o'rin olish 500, 554, 557

O

Ovalen 303
 Oddiy efirlar 488
 Oksibenzaldegid (para) 39
 Oksidlanish darajasi 34, 35
 Oksidlanish va qaytarilish reaksiyalari 606, 609
 Oksoniy kation 34, 35
 Oktigidroksinol 227
 Olmos 51
 ω — amino- va xlorenant kislota 635
 ω — trixlorkapron kislota nitrili 635
 Oniy asoslar 447
 Oniy atom 575
 Operator 111
 — gamilton q. Gamiltonian 111
 Oraliq asoslar va kislotalar 472
 Oraliq birikma (mahsulot) 622
 Organik sintez 23–26
 Organik kimyo fani 18–21
 Organogenlar 19
 Ortogonal funksiya 87
 Oqsillar 356

P

Panet usuli 610–611
 — (β-xloretil)—anizol 515

Paramagnetizm 603, 614
 para-Nitrofenilmetan 598
 Partial tezliklar omili 636
 Pauli prinsipi 30, 668
 Pentalen 298
 Pentatsen 297, 298
 Perinaften 538
 Peroksid ta'siri 652, 653
 π - asoslar 665
 π -kompleks 664, 668, 669, 673, 674
 Pikratlar 673
 Pikrin kislota 673
 Pinakon 610
 Piren 302
 Piridin 131, 132, 452, 453
 Piroliz 606
 Pirrol 303
 Pirrolidin 452, 453
 Pirson tavsiflanishi 471-472
 Plank doimiysi 362
 Plank formulasi q. Kvantlar nazar-riyasi
 Poliamid 635
 Polikondensirlangan birikmalar
 — ikkita atom yoki undan ortiq
 halqa uchun umumiy bo'lgan 297-302
 — halqalar oddiy, qo'shbog' yoki boshqa atomlar orqali bog'langan 295-297
 Polimerlanish 629
 Polimerlar 630-632
 Poling — Sleyter modeli 178, 179
 Poluketal 638
 Potensial valentlik 272, 273
 Potensial energiya sathi 359, 360
 Propan 172-173
 Propilen 177, 204
 Propil spirt 502
 Propan kislota 444, 445
 Protolitik reaksiya 455

Protonlangan 526, 527, 528
 — qo'sh bog' 525, 526
 Protonlanish 557
 Prototropiya 541, 542
 Psevdokislota 542

Q

«Qaynoq molekula» 582
 Qayta guruhlanish reaksiyalari 566-568
 — alkenlardagi 509
 — allil tipdagi 507, 508
 — Vagner-Meerveyne 388, 506
 — Vittig 567
 — Grovensteyn-Simmerman 568
 — Demyanov 24
 — Klayzen 388
 — Nametkin 531, 532
 — pinakolin 384
 — retropinakolin 388-389
 — Somme 572
 — Stivens 571
 Qattiq va yumshoq asoslar 472, 473
 Qattiq va yumshoq kislotalar 474
 Qoplanish integrali 111
 «Qora quticha» 398
 Quyi bo'sh MO 404, 405
 Qutblanuvchanlik va qutblilik q. Kovalent bog' 53-55
 Qo'shbog'ga trans-birikish 383
 Qo'shbog'langanlik 243

R

Radikal
 — allil 590
 — alkoksi 617
 — atsil va asilat 616, 617
 — benzil 142, 593
 — benzoat 640

- benzoil (peroksid) 606, 607
- gidroksil 600
- gidroperoksid 637
- izobutil 587
- izopropil 593
- metil 584, 593, 615
- para-nitrofenil 628
- para-tolil 628
- trifenilmetil 594, 597, 598, 599
- trifenilpiriliy 615
- tropiliy 615
- uchl. butil 588
- fenil 628
- halqali 651
- tsiklopropeniliy 276
- etil 584–600
- Radikallar (erkin) 606, 616**
 - aniqlash 610
 - barqaror 593
 - barqarorligi 585
 - olinish usullari 606, 607
- Reaksiyalari**
 - ajralish 654
 - autooksidlanish 636
 - birikish 642, 643
 - oddiy 616
 - polimerlanish 629
 - telomerlanish 633
 - o‘rin olish 622
- Radikallar nazariyasi 8–11**
- Radikallar rekombinatsiyasi 609**
- Ratsemat 514, 544**
- Reagent 110, 324**
- Reagent ta’sirida qutblanuvchanlik 405–406**
- Reaksiya qobiliyat indeksi 410, 411**
- Reaksiya (lar) 391–411**
 - kinetikasi 500
 - tavsiflanishi 324
 - koordinatasi 359
 - mexanizmi 391–400
 - aniqlash 390, 391
 - molekulyarligi va tartibi 341–345
 - nazariyasini o‘rganish
 - dinamik usul 324
 - statik usul 324
 - empirik usul 324
 - tezligiga ta’sir qiluvchi omillar 348
 - energetikasi 329
- Reaksiyaga kirishish qobiliyati 22, 400**
- Reaksiyaning issiqlik ta’siri 334**
- Reaksiyaning tezlik konstantasini aniqlash 421**
- Rezonans 211**
 - tuzilish 204, 210
 - energiyasi 221, 222
- Rezonans integral q. Almashinuv integrali**
- Rezonans ta’sir q. Mezomer ta’sir**
- Rentgen nurlari 43**
- Rentgen tuzilish tahlil 22, 42, 43 321**
- Reformatskiy reaksiyasi 25**
- Refraksiya 40, 41, 42**
- σ -konstanta 415**

S

- Salitsil aldegid 39**
- Salitsil kislota 445, 446, 447**
- Selektivlik va nosektivlik 581**
- Semipolyar bog‘ q. Kimyoviy bog‘**
- Semixinon 659**
 - σ — kompleks 623
- Sidnon 319**
- Singlet holat 27, 603**
- Sirka aldegid 641**
- Sirka angidrid 641**
- Sirka kislota 641**
- Sigler-Natta katalizatori 630**
- Tsiklobutadiyen 539**
- Tsiklogeksadiyen 541**

- Tsiklogeksan 582
 Tsiklogeksandion 541
 Tsiklogeksen 583, 530
 Tsiklogeptatriyen (tropiliden) 536, 539
 Tsiklogeptatriyeniliy-kation va radikal q. Tropiliy kation va radikal
 Tsiklooktatetrayen 285, 539
 — dianioni 539
 Tsiklopentadiyen 536
 Tsiklopentadiyenil - sistema 367, 368
 Tsiklopentan 582
 Tsiklopropan 536, 583
 — halqasi 522, 525
 Tsiklopropen 275, 276
 Sis-trans izomeriya q. Izomeriya
 Skvarat kislota 321
 Solvatlanish 477–480
 Solvoliz 517, 518
 Spektroskopiya 227
 — IK 16, 22, 168, 280, 281
 — Mass 21, 22
 — UB 17, 22, 211, 212
 — elektronlar difraksiyasi 43, 44
 — EPR 616, 617
 — YaMR 16, 17, 22, 614
 Spin-spin ta'sir 616
 Spin-spin ta'sir konstantasi 662, 663
 Spirtlar 439–441
 Standart sharoit 334
 Stereospetsifik birikish 583
 Stereokimyo (viy) 21, 28, 549
 Fazoviy omil 291, 387
 Stilben 675
 Stirol 374
 Tuzilishning eng kam o'zgarish prinsipi 324
 Substrat 324
 Suv 55, 78
 Sulfuril xlorid
 Superpozitsiya prinsipi 79, 91
 Suyuq fazadagi reaksiyalar 388
 Suqilib kirish birikmalari q. Kimyoviy bog'siz mavjud bo'lgan birikmalar
 Suqilib kirish reaksiyalari 580
 Sendvich birikma 313
- ## T
- Tautomeriya 541
 — keto-cnol 542
 Taft tenglamasi 424–426
 Termik energiya 332
 Terminator 633
 Termodinamika 331–332
 Termokimyo 330
 Tetragidrofuran 288
 Tetrametilplatina 152
 Tetranitrometan 660
 Tetratsen 293
 Tetratsian etilen 665
 Tetraetil qo'rg'oshin 609, 616, 620
 Teflon 632
 Tiantren 657
 Tilening qoldiq valentliklar nazariyasi 139
 Tiol 433
 Tiomochevina 201
 Tiofen 305
 Tiplar (unitar) nazariyasi 11, 13
 Tozilat(lar) 513, 516, 517
 Toluidin 394
 Toluol 220, 259
 Tortishish kuchlari q. Dipol-dipol, dipol-induksion dipol va oniy dipol ta'sirlar
 Trimetilalyuminiy 151
 Trimetilbromid 345
 Trimetilenmetan 140
 Trinitrometan 437
 Triplet holat 276, 578, 579
 Trixlorisirka va triflorisirka kislota 443

Tritsianmetan 533
 Trifenilamin 452, 453
 Trifenilkarbinol
 Trifenil (anion, kation, radikal)
 q. Karbanion, karbokation,
 radikal 493, 494
 Trifeniloksoniy 34
 Trifenilxlormetan 493, 496
 Trifeniletilxlorig 493, 494
 Tropiliy-kation 282
 Tropon 283
 Tropon 284
 Tutash bog'li birikmalar 405, 409,
 410
 Tutashish 117, 224
 — nazariyasi 224–230
 — gibridlanish 221, 222, 223
 — MOM 223, 224
 — π — p 242, 243
 — π — π 242, 243
 — σ — π va δ — δ q.
 Giperkonyugatsiya
 To'lqin 64, 65, 74, 75
 To'lqin tenglama q. Shredinger
 tenglamasi
 To'lqin tenglamaning me'yorlash
 sharti 114
 To'lqin funktsiya 115
 — antisimmetrik va simmetrik
 64–70
 — chiziqsimon kombina-
 tsiyasi 82

U

Uglevodlar 324
 Uglerod 31, 36, 130
 Ulman reaksiyasi 623
 Uchl. Butilbenzol 628
 Uchl. Butilspirt 544
 Uchl. Butilxlorig 586
 Uchl. Kaliy butilat 545
 Uch markazli bog' 668
 3-fenil butanol-2 para-toluol
 sulfonat 513

V

Vagner — Meerveyn qayta guruh-
 lanishi 531
 Valent bog'lar nazariyasi 79, 90,
 141
 Valent burchak 229, 357
 Valentlik 33
 — nazariyasi 14, 92
 Valent chizma 92
 Valden almashinuvi 529
 Van-der-Vaals
 — kuchlari 48, 53
 — radiusi 53
 Variatsiya prinsipi 84, 146
 Vilyamson reaksiyasi 24
 Vinil spirt 541
 Vinilxlorig 234, 243
 Vitalistik ta'limot 7
 Vitamin D_3 576
 Vittig reaksiyasi 576
 Vodorod 42, 502
 — molekulyar ioni 89–96
 Vodorod peroksid 610
 Vodorod sianid 502
 Vyurs reaksiyasi 559, 593

X

Xemmond postulati 362
 Xingidron 665, 671
 Xinin 15, 16
 Xinoid forma 603, 605, 623
 Xinolin 24, 402, 686
 Xinon 618, 659
 Xinuklidon 227
 Xlor 497, 498, 620
 Xlorbenzol 225, 628
 Xloroform 537
 Xlortoluol (para) 394
 Xlorfenol (orto) 38
 Xolein kislota 203
 Xrizen 401
 Xyukkel

- π elektronli yaqinlashuv 110
- soddalashtirishlari 114
- yarim empirik hisoblash usuli 114

Xyukkel — Penni modeli 176

Xund qoidasi 190

Yu

Yuqori band MO 125, 669

Z

Zanjir reaksiya 606, 609, 618

O'

O'rinbosar 422

O'ta kuchli kislota 487, 490

O'tuvchan holat (faollangan kompleks) 498, 505, 507, 569

— nazariyasi 356, 358

— turlari 383

— entalpiyasi q. Lokallanish energiyasi

«O'xshash o'xshashi bilan» prinsipi 474, 475

SH

Shiff asosi 457

Shlenk uglevodorodi 605

Shredinger tenglamasi 64, 66, 80

— yechimlari interpretatsiyasi 69–70

CH

Chetki elektronlar usuli 402, 403

Chichibabin uglevodorodi 603

Chumoli kislota 38, 39, 511

1. Айрис Д.К. Карбанионы в органическом синтезе, Изд-во «Химия», 1969 г.
2. Андреев С.Н., Смирнова М.Ф. Строение электронных оболочек атомов. Теория химической связи, Ленинград, Изд-во ЛГУ, 1974 г.
3. Афанасьев В.А., Заиков Г.Е. В мире катализа, Москва, Изд-во «Наука», 1977 г.
4. Ахметов Н.С. Неорганическая химия, Москва, Изд-во «Высшая школа», 1975 г.
5. Беккер Г. Введение в электронную теорию органических реакций, Москва, Изд-во «Мир», 1977 г.
6. Борн М. Атомная физика, Москва, Изд-во «Мир», 1965 г.
7. Будрейко Н.А. Философские вопросы химии, Москва, Изд-во «Высшая школа», 1970 г.
8. Быков Г.В. История органической химии, Москва, Изд-во «Химия», 1976 г.
9. Вальков Ф.А. Неорганическая химия, Москва, Учпедгиз, 1963 г.
10. Гарковенко Р.В. Философские вопросы современной химии, Москва, Изд-во «Знание», 1970 г.
11. Гордон А., Форд Р. Спутник химика, Москва, Изд-во «Мир», 1976 г.
12. Грандберг И.И. Органическая химия, Москва, Изд-во, «Высшая школа», 1974 г.
13. Дей К., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия, Москва, Изд-во «Химия», 1976 г.
14. Дьюар М. Теория молекулярных орбиталей в органической химии, Москва, Изд-во «Мир», 1972 г.
15. Жданов Ю.А. Теория строения органических соединений, Москва, Изд-во «Высшая школа», 1971 г.
16. Ингольд К. Теоретические основы органической химии, Москва, Изд-во «Мир», 1973 г.
17. Iskandarov S., Abdusamatov A., Shoymardanov R. Organik ximiya, Toshkent, «O'qituvchi» nashriyoti, 1979 y.
18. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Строение вещества, Москва, Изд-во «Высшая школа», 1978 г.
19. Коулсон Ч. Валентность, Москва, Изд-во «Мир», 1965 г.
20. Красовицкая Т.И. Электронные структуры атомов и химическая связь, Москва, Изд-во «Просвещение», 1980 г.
21. Краткая химическая энциклопедия, т. I-IV, Москва, Государственное научное изд-во «Советская энциклопедия», 1961, 1963, 1964, 1965 г.г.
22. Кульман А.Г. Общая химия, Москва, Изд-во «Колос», 1979 г.
23. Липатников В.Е., Казаков К.М. Физическая и коллоидная химия, Москва, Изд-во «Высшая школа», 1975 г.
24. Лукьянов А.Б. Физическая и коллоидная химия, Москва, Изд-во «Химия», 1980 г.
25. Маррел Дж., Кеттл С., Тедер Дж. Теория валентности, Москва, Изд-во «Мир», 1968 г.

26. Матье Ж., Панико Р. Курс теоретических основ органической химии. Москва, Изд-во «Мир», 1975 г.
27. Методы и достижения в физико-органической химии. Под редакцией проф. Белецкой, Москва, Изд-во «Мир», 1973 г.
28. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. Москва, Изд-во «Мир», 1974 г.
29. Мюллер Е. Новые воззрения в органической химии. Москва, Изд-во ИЛ, 1960 г.
30. Неницеску К. Органическая химия. Том I-П, Москва, Изд-во ИЛ, 1963 г.
31. Неницеску К. Общая химия, Москва, Изд-во «Мир», 1968 г.
32. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии. т. I-П, Москва, Изд-во «Химия», 1974 г.
33. Николаев Л.А., Фадеев Г.Н. Молекула, скорость, реакция. Москва, Изд-во «Просвещение», 1975 г.
34. Николаев Л.А. Современная химия, Москва, Изд-во «Просвещение», 1970 г.
35. Николаев Л.А. Общая и неорганическая химия. Москва, Изд-во «Просвещение», 1974 г.
36. Ноздрев В.Ф. Курс термодинамики. Москва, Изд-во «Высшая школа», 1961 г.
37. Овчинников К.Р., Семенов И.Н., Богданов Р.В. От атома к молекуле. Ленинград, Изд-во «Химия», 1973 г.
38. Опри Дж. Популярная физика, Москва, Изд-во «Мир», 1969 г.
39. Охлобыстин О.Ю. «Третья» химия. Москва, Изд-во «Наука», 1965 г.
40. Пальм В.А. Введение в теоретическую органическую химию, Москва, Изд-во «Высшая школа», 1974 г.
41. Пиментал Дж., Мак-Келлан О. Водородная связь, Москва, Изд-во «Мир», 1964 г.
42. Потапов В.М. Органическая химия. Москва, Изд-во «Просвещение», 1976 г.
43. Развитие учения о валентности. Под редакцией докт. хим. наук В.И.Кузнецова, Москва, Изд-во «Химия», 1977 г.
44. Райд К. Курс физической органической химии, Москва, Изд-во «Мир», 1968 г.
45. Реакционная способность и пути реакций. Под редакцией Г.Клопмана, Москва, Изд-во «Мир», 1977 г.
46. Реутов О.А. Теоретические проблемы органической химии. Москва, Изд-во МГУ, 1956 г.
47. Робертс Дж. Расчеты по методу молекулярных орбит. Москва, Изд-во ИЛ., 1963 г.
48. Робертс Дж., Касерио М. Основы органической химии, Москва, том I-II, Изд-во «Мир», 1978 г.
49. Рыдник В.И. Законы атомного мира, Москва, Атомиздат, 1975 г.
50. Сайке П. Механизмы реакций в органической химии, Москва, Изд-во «Химия», 1973 г.
51. Семенов И.Н., Богданов Р.В. Энергия и химический процесс, Ленинград, Изд-во «Химия», 1973 г.

52. Современные проблемы химии карбониевых ионов. Отв. редактор член-корр. АН СССР В.А.Коптюг, Новосибирск, Изд-во «Наука», 1975 г.
53. Соловьев Ю.И. История химии, Москва, Изд-во «Просвещение», 1979 г.
54. Спроул Р. Современная физика. Москва, Изд-во «Наука», 1974 г.
55. Темникова Т.Н. Курс теоретических основ органической химии. Ленинград, Госхимиздат, 1962 г.
56. Теоретическая органическая химия. Под редакцией Р.Х. Фрейдлиной, Москва, Изд-во ИЛ, 1963 г.
57. Терней А. Современная органическая химия. том I-II, Москва, Изд-во «Мир», 1981 г.
58. Угай Я.А. Общая химия. Москва, Изд-во «Высшая школа», 1977 г.
59. Фигуровский А.Н. История химии. Москва, Изд-во «Просвещение», 1979 г.
60. Физер Л., Физер М. Органическая химия. том I-II. Москва, Изд-во «Химия», 1966, 1970 гг.
61. Фичини Ж., Ламброзо-Бадер Н., Денезе Ж.К. Основы физической химии, Москва, Изд-во «Мир», 1972 г.
62. Хабердитц В. Строение материи и химическая связь. Москва, Изд-во «Мир», 1974 г.
63. Хедвиг П. Прикладная квантовая химия. Москва, Изд-во «Мир», 1977 г.
64. Хигаси К., Баба Х., Рембауле А. Квантовая органическая химия, Москва, Изд-во «Мир», 1967 г.
65. Химия. Под редакцией проф. Г.Д.Вовченко. Издание второе, Москва, Изд-во «Мир», 1971 г.
66. Хомченко Г.П., Севостьянова К.И. Окислительно-восстановительные реакции. Москва, Изд-во «Просвещение», 1975 г.
67. Хюккель В. Теоретические основы органической химии. том I-II, Москва, Изд-во ИЛ, 1955, 1958 г.г.
68. Шусторович Е.М. Химическая связь. Москва, Изд-во «Наука», 1973 г.
69. Шелинский Г.И. Химическая связь и изучение ее в средней школе. Москва, Изд-во «Просвещение», 1976 г.
70. Шусторович Е.М. Новое в учении о валентности. Москва, Изд-во «Знание», 1968 г.
71. Шусторович Е.М. Природа химической связи. Москва, Изд-во АН СССР, 1963 г.
72. Эрдеи-Груз Т. Химические источники энергии. Москва, Изд-во «Мир», 1974 г.
73. Эрдеи-Груз Т. Основы строения материи. Москва, Изд-во «Мир», 1976 г.
74. Эткинс П. Кванты. Москва, Изд-во «Мир», 1977 г.
75. Яновская Л.А. Современные теоретические основы органической химии. Москва, Изд-во «Химия», 1978 г.

MUNDARIJA

So'zboshi	3
BIRINCHI BOB. Organik kimyo taraqqiyotining asosiy bosqichlari	6
Organik kimyo fani va uning falsafiy masalalari	18
Organik sintezning rivojlanishi	23
IKKINCHI BOB. Kimyoviy bog' tabiati haqida hozirgi zamon tasavvurlari	
Kimyoviy bog'ning hosil bo'lishi va turlari	28
Kovalent bog' tavsifi	40
Bog' energiyasi	41
Kovalent bog' uzunligi	43
Kovalent radiuslarni hisoblash	44
Valent burchak	45
Ionlanish potentsiali	45
Elektronga moyillik	45
Van-der-Vaals kuchlari haqida tushuncha	48
Kovalent bog'ning qutblanuvchanligi	53
Kovalent bog'ning to'yinuvchanligi	60
Kvant mexanik tasavvurlar	61
Geyzenbergning aniqsizlik munosabati	62
Shredinger tenglamasi	64
σ - va π - bog'lar haqida tushuncha	72
Kovalent bog'ning fazoda yo'nalishi	76
Kimyoviy bog'ning ikki xil kvant nazariyasi	78
Valent bog'lar nazariyasi yoki lokallangan elektron juftlar usuli	79
Molekulyar orbitallar usuli (MOU)	92
π - elektronlar tutuvchi ikki va ko'p markazli bog'lar	110
Kulon va almashinuv integrallari	123
MO-LKAO usuli asosida molekullarning miqdoriy tavsiflari	126
Elektronlar (zaryad) zichligi	126
Bog' tartibi	134
Erkin valentlik indeksi	139
Valent bog'lar nazariyasi (VBN) va molekulyar tavsiflar	141
Uch markazli bog'lar	145
Molekulyar parametrlarni hisoblashning boshqa usullari	154
Kompromiss yondoshish	166
Trigonal yoki sp^2 gibridlanish	175
Digonal yoki sp - gibridlanish	178
Gibridlanishning boshqa turlari	184
Kompleks birikmalarda bog' tabiati	186

Kompleks birikmalar tuzilishi va MOU	193
Izoelektron tuzilishlar haqida ma'lumot	196
Kimyoviy bog'siz mavjud bo'lgan birikmalar	198

UCHINCHI BOB. Organik birikmalardagi elektron siljishlar

Induktiv ta'sir	206
Mezomer yoki rezonans ta'sir	211
Tutashishni gibridlanish bo'yicha tushuntirish	223
Tutashishni delokallanish (MOU) asosida tushuntirish	224
Musbat va manfiy mezomer ta'sirlar	234
Tutashish turlari	242
Giperkonyugatsiyaning kvant-mexanik asoslari	253
Ko'p halqali birikmalar	292
Geterotsiklik birikmalar	305
Moddalarning aromatikligini aniqlash	310
Metallotsenlar	312
Ferrotsenning kimyoviy xossalari	318
Mezo-ion birikmalar (sidnonlar)	319
Yangi nobenzoid tipdagi aromatik birikmalar	321

TO'RTINCHI BOB. Organik moddalar reaksiyalarining umumiy nazariyasi

Reaksiyaga kirishish qobiliyatining umumiy prinsiplari	323
Organik reaksiyalarning tavsiflanishi	324
Reaksiyalar energetikasi	329
Reaksiyalarning o'z-o'zidan borishi. Entropiya	337
Reaksiya tezligiga ta'sir etadigan omillar	348
Aromatik moddalarning reaksiyaga kirishish qobiliyatining tavsifi	365
Reaksiyalar mexanizmini aniqlash usullari	391
Reaksiyaga kirishish qobiliyatining induktiv hamda mezomer ta'sirlarga bog'liqligi	412

BESHINCHI BOB. Organik birikmalarning kislota va asos xossalari

Organik asoslar	446
Organik kimyoda kataliz va katalitik jarayonlar	453
Erituvchilar klassifikatsiyasi	471
Solvatlanish va erituvchi tabiatining kimyoviy reaksiyalarga ta'siri ...	477
Birikmalarning eritmadagi va gaz fazadagi kislotaligi va asosligi	483

OLTINCHI BOB. Oraliq mahsulotlarning asosiy tiplari. Karbokationlar

Vodorod atomining o'z jufti bilan siljishi	502
Allil tipidagi va alkenlardagi qayta guruhlanishlar	507

Karbanionlarning tuzilishi va stereokimyosi	542
Radikallarning olinish usullari	606
Radikallarning reaksiyalari	616
Boshqa radikal o'rin olish reaksiyalari	622
Aromatik halqadagi o'rin olish reaksiyalari	623
Kation va anion radikallar	656
Anion radikallarining EPR- spektrlari	662
Molekulyar komplekslar	665
Pikratlar	673
π - komplekslarning barqarorligi	674
Alfavit ko'rsatkich	692
Foydalanilgan adabiyotlar	706

ISKANDAROV SADULLA,
SODIQOV BABA

**ORGANIK KIMYO
NAZARIY ASOSLARI**

Birinchi qism

O'quv qo'llanma

„Ta'lim nashriyoti“ — Toshkent — 2012

Nashr uchun mas'ul N. Xalilov

Muharrir *M. Po'latov*

Texn. muharrir *T. Greshnikova*

Kompyuterda sahifalovchi *Sh. Yo'ldosheva*

Nashriyot litsenziyasi AIN^o 102. 15.07.2008 y. Original-maketdan bosishga ruxsat etildi. Bichimi 60×90¹/₁₆. Kegli 10,5 shponli. Tayms garn. Ofset hosma usulida bosildi. Ofset qog'osi. Shartli b. t. 44,5. Nashr. t. 41,78. 1000 nusxada bosildi. Buyurtma № 295-12.

O'zbekiston Matbuot va axborot agentligining «O'qituvchi» nashriyot-matbaa ijodiy uyida chop etildi.
100206, Toshkent, Yunusobod dahasi, Yangishahar ko'chasi, 1-uy.
Shartnoma № 7-12.

24.2
179

Iskandarov S.

Organik kimyo nazariy asoslari: o'quv qo'llanma:
Birinchi qism/ S. Iskandarov, B. Sodiqov. — to'ldirilgan va
qayta ishlangan 2- nashr. — Toshkent: Ta'lim, 2012. -712 b.

ISBN 978-9943-4002-0-7

УДК 547 (075)

КБК 24.2я7