



52nd IChO 2020
International Chemistry Olympiad

Istanbul, Turkey

CHEMISTRY FOR A BETTER TOMORROW

12-masala:

Ko`kdan yashilgacha, Feruza.

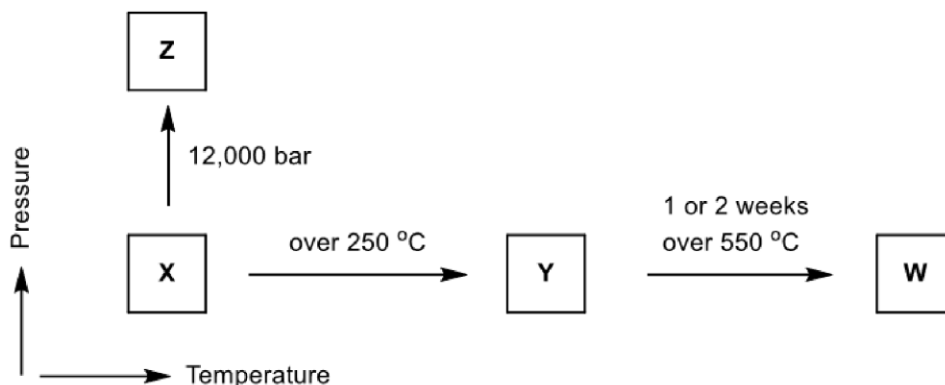
Salda ko`lida ko`k rangli suvlar oq rangdagi qumlar bilan uchrashganida paydo bo`luvchi feruza rangi har qanday kuzatuvchini hayratga soladi. Salda ko`li Burdur viloyati Yeşilova tumanining janubida joylashgan bo`lib, qumli sohillari va feruzarang suvlari tufayli yaqin-yaqindan “Turkiya Maldivlari” deb atala boshlandi. Feruza ko`kdan yashilgacha oraliqdagi hira rangga ega bo`lgan, mis va alyuminiyning gidratlangan fosfati, $\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, bo`lib, qimmatbaho tosh hisoblanadi. Inglizchada feruza so`zi “turquoise” deyilib, bu so`z 17-asrda fransuzchadagi “turquois” so`zidan kelib chiqqan, tarjimasi “turkiyalik” demakdir, bunga sabab esa mineral birinchi marta Yevropaga Eronning Xuroson viloyatidagi kondan Turkiya orqali keltirilgani edi. Feruza tarkibidagi fosfor elementi hayotning muhim qismi hisoblandi. ATF, ADF va DNK kabi muhim biologik molekulardagi fosfatlarsiz hayot mavjud bo`lmagan bo`lardir. Bizning suyaklarimiz va tishlarimizdagi mineralning tarkibida ham fosfor bor. Ba`zi chetlanishlardan tashqari fosfor saqlovchi minerallarda uning oksidlanish darajasi maksimal bo`lib, ular turli apatitlarni hosil qilishadi va bugun ularni aynan shunday ko`inishda xarid qilish mumkin. Fosfatlar qishloq xo`jaligida o`g`it sifatida ishlatiladi. Ular yana hayvonlar uchun yemak, oziqalarga va ichimliklarga maxsus qo`shimchalar sifatida, dori tayyorlashda keng qo`llaniladi. Sanoatda esa suvni tozalash, korroziya va yong`inga qarshi chidamlilik berish, insektisidlar va detergentlar sintez qilish, elementar fosforni olish uchun qo`llaniladi.



Lake Salda

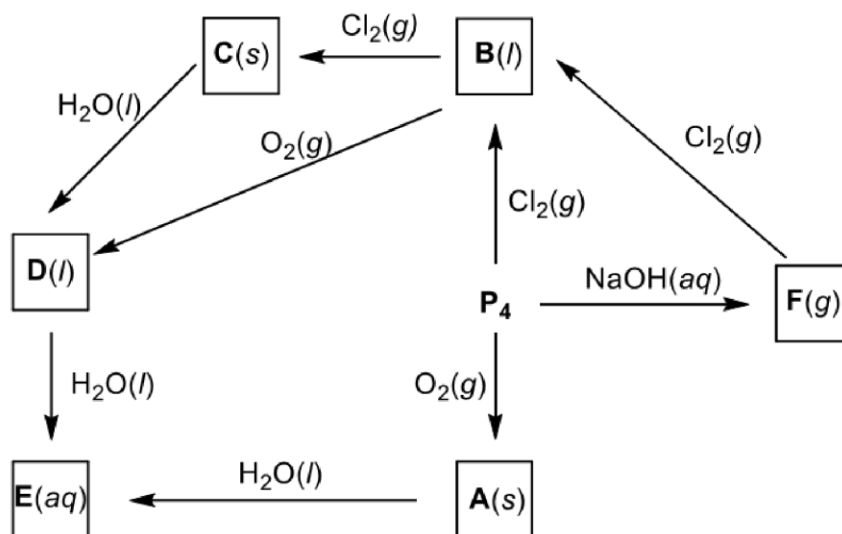
Fosforning 3 ta asosiy allotrop shakllari bor: **X**, **Y** va **Z**. Bulardan tashqari fosforning boshqa shakl ko`rinishi, **W**, ham bor (quyida keltirilgan). **X** yumshoq, mumsimon qattiq modda. Boshqalardan farqli ravishda zaharli, yuqori reaksiya qobiliyatiga ega va yana xemilyuminessensiya namoyon

etadi. **X** kristallari P_4 molekularidan tashkil topgan. **X** ni tabiiy yorug'lik ishtirokida 250°C gacha qizdirilganda **Y** ga aylanadi. U hidsiz va zaharsiz. **Y** xemilyuminessensiya namoyon etmaydi. U polimer ko'rinishdagi qattiq modda. **Z** inert atmosferada **X** dan hosil bo'ladi. **Z** fosforning eng barqaror allotrop shakli bo'lib, qavatli strukturaga ega. **W** esa **Y** ni uzoq kunlar 550°C dan yuqori haroratda qizdirish orqali hosil qilinadi.



The interconvertible forms of all allotropes of phosphorus

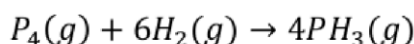
1. Fosforning allotrop ko'rinishlari **X**, **Y**, **Z** va **W** larni aniqlang.
2. Fosforning allotrop ko'rinishlari **X**, **Y**, **Z** larning strukturalarini chizing va **X** ning geometriyasini ko'rsating.
3. 35°C da P_4 havoda darhol yonib fosfor oksidlarini hosil qiladi. Shu sababli u suv ostida saqlanadi. P_4 turli miqdordagi quruq galogenlar bilan reaksiyaga kirishganida fosfor trigalogenidini (PX_3) yoki fosfor pentagalogenidini (PX_5) hosil bo'ladi. PX_5 ni yana galogen va PX_3 o'rtasidagi reaksiyadan ham olsa bo'ladi. Fosfor pentagalogenidlari 2 ta bosqichda gidrolizlanib kislota hosil qiladi. Fosforil galogenidlarini kerakli pentagalogenidlarni kam miqdordagi suv bilan gidrolizlab yoki trigalogenidlarni kislorod bilan ta'sirlashtirib olish mumkin. Fosfor oksidlari suvga qo'shilganda shovqin va issiqlik ajralib, kislota hosil bo'ladi. P_4 natriy yoki kaliy gidroksidi bilan reaksiyaga kirishganida asosiy mahsulot sifatida fosfin, qo'shimcha mahsulot sifatida esa natriy yoki kaliy gipofosfiti hosil bo'ladi. Fosfin xlorda spontan yonib, fosfor trigalogenidini (PX_3) yoki fosfor pentagalogenidini (PX_5) hosil qiladi.



A-F moddalarning formulalarini yozing.

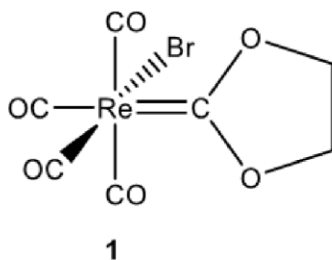
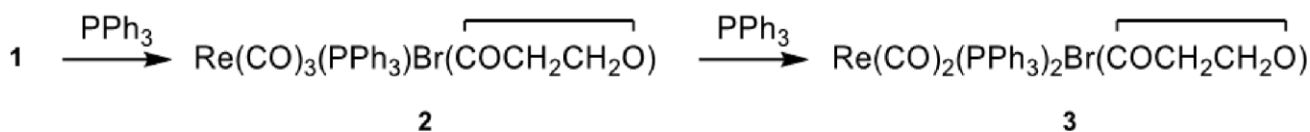
Fosfor ortiqcha miqdordagi galogenlar bilan reaksiyaga kirishganida PCl_5 kabi 5 valentli birikmalar hosil bo'ladi. PF_2Cl_3 kabi fosforning aralash pentagalogenidlarini hosil qilish uchun bir galogenning fosfor trigalogenidiga ikkinchi galogen qo'shiladi.

4. PCl_5 va PF_2Cl_3 molekularining Lyuis strukturalarini chizing.
5. PCl_5 va PF_2Cl_3 molekularining geometriyasini bashorat qiling.
6. PCl_5 va PF_2Cl_3 molekularining qutbliligini aniqlang.
7. PCl_5 dagi aksial P-Cl bog' uzunligini ekvatorial P-Cl bog' uzunligi bilan taqqoslang.
8. PF_2Cl_3 molekulasining gibridlanish sxemasini chizing va aksial va ekvatorial bog'larni hosil qilishda qaysi gibrid orbitalar ishlatilayotganligini aniqlang.
9. Quyida vodorod va oq fosfordan PH_3 ning olinishi keltirilgan. Bog' energiyalaridan (P-P: 213, H-H: 435, P-H: 326 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) foydalanib, ushbu reaksiyaning ΔH qiymatini hisoblang.



Fosfororganik birikmalar fosfor saqlovchi organik birikmalardir. Uarda fosfor turli oksidlanish darajalariga ega bo'lishi mumkin va shunga qarab fosfororganik birikmlar fosfor(V) va fosfor(III) hosilalariga bo'linadi. Fosfororganik birikmalar nukleofil va ligandlar sifatida keng qo'llaniladi. Shulardan asosiy ikki yo'nalish Vitting reaksiyasida reagent sifatida va gomogen katalizda fosfin ligandlari sifatida ishlatiladi. Ularning nukleofilligi alkil galogenidlari bilan fosfoniyl tuzlarini hosil qilishi orqali tasdiqlanadi. Fosfinlar organik sintezda Rauhut-Currier va Baylis-Hillman reaksiyalarida nukleofil katalizator vazifasini bajaradi.

Trifenilfosfin (PPh_3) mashhur fosfororganik birikma bo'lib, organik va metallorganik birikmalar sintezida keng qo'llaniladi. **1** birikmaning toluoldagi eritmasi ortiqcha miqdordagi PPh_3 bilan qizdirilganida avval **2** birikma, keyin esa **3** birikma hosil bo'ladi.



Quyida **1-3** birikmalarning spektral ma'lumotlari keltirilgan:

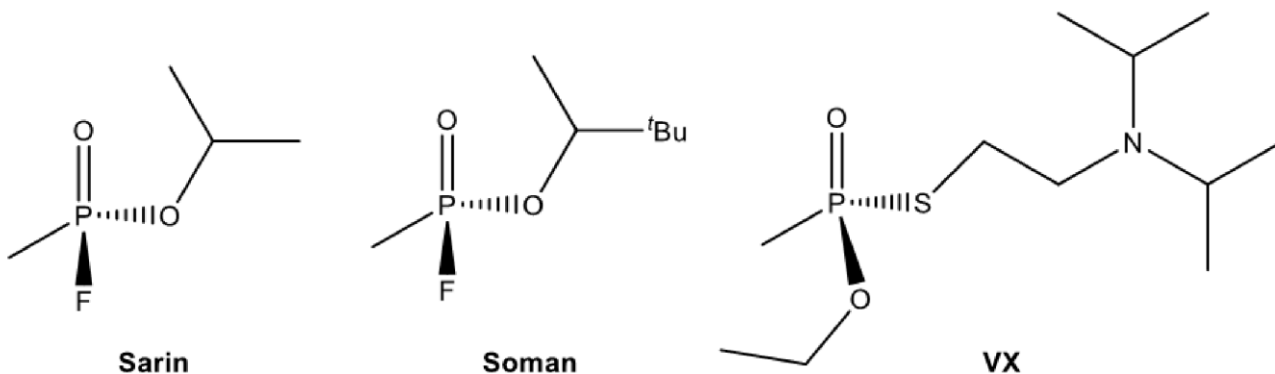
	1	2	3
¹ H NMR	4.83 singlet	7.62–7.41 (m, 15H) 4.19 (m, 4H)	7.70–7.32 (m, 30H) 3.49 (s, 4H)
¹³ C NMR	224.3 187.2 185.3 184.0 73.3	231.0 194.9 189.9 188.9 129.0–134.7 (several peaks) 72.2	237.1 201.8 193.8 127.7–134.0 (several peaks) 68.80
IR		2038 cm ⁻¹ 1958 cm ⁻¹ 1906 cm ⁻¹	1944 cm ⁻¹ 1860 cm ⁻¹
MS (m/z)		684.5	919.7

10.2 va **3** larning strukturalarini aniqlang. Diqqat: **1** ning ¹³C YMR idagi 224.3 ppm karben uglerodining signali; 184 va 202 ppm oraliqdagi piklar karbonil guruhlarga tegishli; δ 73.3 ppm dagi pik dioksikarben komplekslaridagi CH₂CH₂ ko`priklari uchun xos.

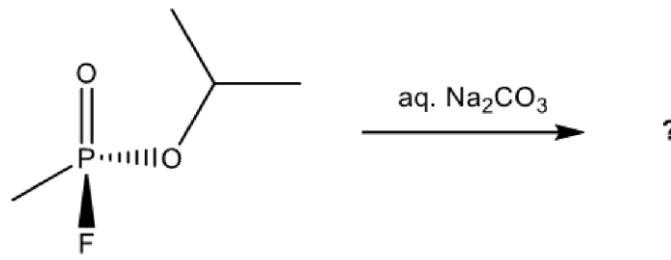
11.2 ko`proq fasial (*fac*) yoki meridional (*mer*) izomerga o`xshashligini aniqlang. Diqqat: **2** ning infraqizil spektrida bir xil intensivlikdagi 3 ta ν(CO) chiziqlari mavjud. ¹H YMR spektrida esa karben ligandining vodorodlari multiplet hosil qiladi.

12.3 ko`proq *cis* yoki *trans* isomerga o`xshashligini aniqlang. Diqqat: **3** birikmaning infraqizil spektrida bir xil intensivlikdagi 2 ta ν(CO) chiziqlari 1944 va 1860 sm⁻¹ da aniqlanadi. ³¹P YMR spektrda esa yagona rezonans signal mavjud.

Zarin, zoman va **VX** kabi fosfororganik birikmalar xona haroratida suyuqlik bo`lishlariga qaramasda, “nerv gazlari” deb ataladi. Barcha davlatlar 1997-yilda Kimyoviy Qurollar Konvensiyasiga qo`l qo`yishgan va 2012-yilgacha kimyoviy qurollarni ishlab chiqishni to`xtatish va ularni yo`q qilishga rozilik bildirishgan. Zarin xona haroratida Na₂CO₃ ning suvli eritmasi bilan gidrolizlanib, NaF va fosfororganik birikmaning natriyli tuzini hosil qiladi. VX ning gidrolizlanishi ancha qiyin. U NaOH eritmasi bilan xona haroratida sekin reaksiyaga kirishadi, 360 K da esa ushbu reaksiya bir necha soatda amalga oshadi.



13.Quyidagi gidrolizlanish reaksiyasida hosil bo`luvchi fosfororganik tuzni aniqlang.



Sarin

Quyida CO, PF₃ va PCl₃ ligandlarini saqlovchi xromning ikkita oktaedrik kompleksi keltrilgan. Oktaedrik kompleksda 6 ta σ -donor ligandlar ikkitadan elektronlarini metallning d-orbitallariga berib, σ -bog'lar hosil qilish orqali molekulyar orbitallar paydo bo'ladi. Agar ligandda p, d yoki π^* molekulyar orbitallar bo'lsa, oktaedrik komplekslarda π -bog' ham hosil bo'lishi mumkin. CO, CN⁻ va fosfinlar (PR₃) kabi ligandlar π akseptor hisoblanadi va bo'sh orbitallari orqali metallning d-orbitallari bilan π -shaklda ta'sirlashadi. Ko'p holatlarda teskari π -bog'lanish amalga oshib, elektron zichlik metalldan ligandga tomon siljiydi. Karbonil va fosfin komplekslarida π -bog'lanish metall-ligand bog' energiyasi va bog' uzunligiga ta'sir qiladi. π ta'sirlashuvni inobatga olib, quyidagi savollarga javob bering.

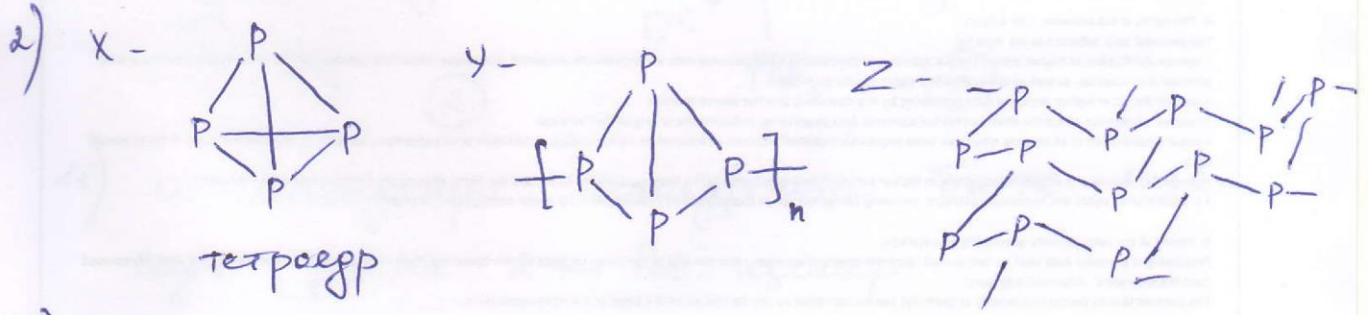
14. Qaysi kompleksda, Cr(CO)₅(PF₃) yoki Cr(CO)₅(PCl₃), C-O bog' kaltaroq?

15. Qaysi kompleksning, Cr(CO)₅(PF₃) yoki Cr(CO)₅(PCl₃), infraqizil spektrida C-O keng chiziqlari ko'proq energiyaga ega bo'ladi?

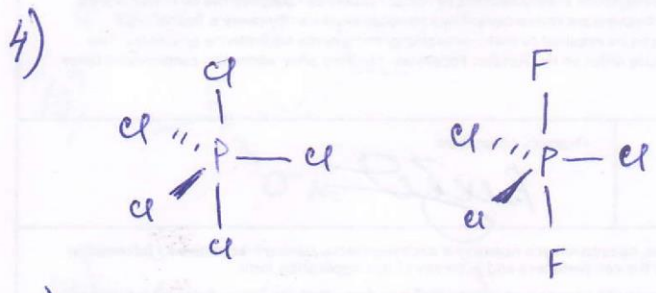
--- TAMOM ---

12-мессе

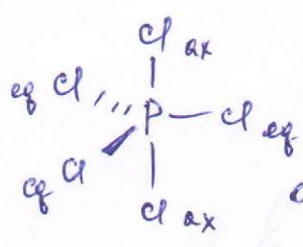
- 1) X - ок фосфор Y - қизил фосфор
 Z - қора фосфор W - бинаршеранг (Гитторер) фосфор

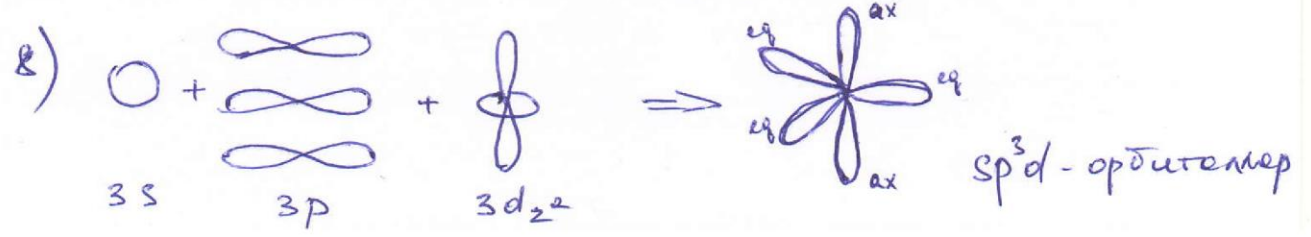


- 3) A - P_4O_{10} B - PCl_3 C - PCl_5 D - $POCl_3$
 E - H_3PO_4 F - PH_3



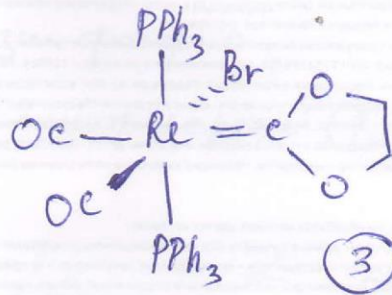
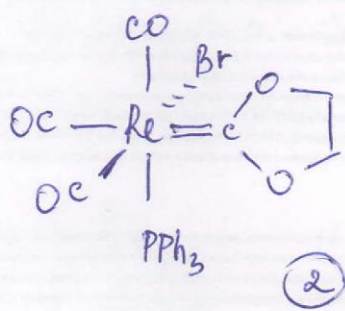
- 5) тригонал бипиремиде
 6) иккелеи хем кутбемиз молекуле

7)  $(P-Cl)_{eq}$ → одғиш 2 е м 2 атомни ковалент боз. Хар бир атомге $\frac{2}{2} = 1$ те е түзри келеди.
 $(P-Cl)_{ax}$ → мураккоб 4 е м 3 атомни боз. Хар бир атомге $\frac{4}{3} = 1\frac{1}{3}$ те е түзри келеди.
 $l(P-Cl)_{ax} > l(P-Cl)_{eq}$



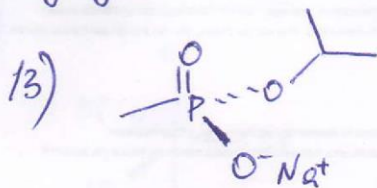
$$\Delta H = 6 \cdot 213 + 6 \cdot 435 - 4 \cdot 3 \cdot 326 = -24,0 \text{ кДж/моль}$$

10)



11) CO лигандлари октаэдрнинг битта кوزه-сига, ретек, 2 → fac-изомер.

12) CO-лигандлари учун cis-, PPh₃-лигандлари учун эса транс-изомер.



14) $\nu_{C-O} (\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{PF}_3)) < \nu_{C-O} (\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{PCl}_3))$

15) $\nu_{C-O} (\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{PF}_3)) > \nu_{C-O} (\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{PCl}_3))$

--- TAMOM ---

@olimpdep



Fan olimpiadalari bo'yicha
iqtidorli o'quvchilar bilan ishlash
DEPARTAMENTI