

IChO 1998

Teorik sorular ve çözümler · Melbourne, Avustralya · 7 teori sorusu, tam çözümleriyle

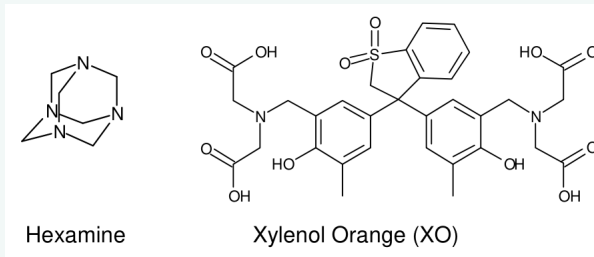
eulersolve.org/icho/1998/

Soru 1: Bir alaşımdaki kalay ve kurşunun EDTA ile titrasyonu

Aşağıdaki 8 adım, hem kalay hem de kurşun içeren bir alaşım numunesinin analiz yöntemini açıklamaktadır.

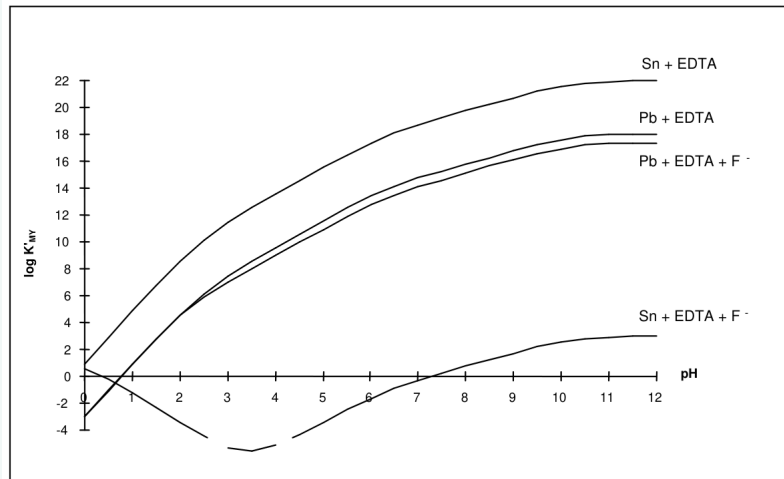
- 0.4062 g alaşım numunesi, küçük bir beherde 11 M hidroklorik asit ve 16 M nitrik asit karışımıyla ısıtılarak çözöldü. Alaşımın tamamı çözölene kadar beher ısıtıldı. Bu işlemde kurşun Pb(II)'ye yükseltgenirken kalay Sn(IV)'e dönuşür.
- Azot oksitlerini ve kloru uzaklaştırmak için 5 dakika ısıtıldıktan sonra bir miktar asit kaldı. Çözelti soğutulduğunda bazı kalay bileşikleri ile bir kurşun bileşiginden oluşan bir çökelek ortaya çıktı.
- 0.2000 M Na₂H₂EDTA çözeltisinden 25.00 cm³ hacminde bir alikot eklendi. Çökelek çözöndü ve berrak, renksiz bir çözelti elde edildi.
- Bu çözelti, nicel olarak 250.0 cm³ hacminde bir balonjojeye aktarıldı ve damıtık suyla işaret çizgisine kadar tamamlandı.
- Bu çözeltiden alınan 25.00 cm³ hacmindeki bir alikota, kütle/hacimce % 30'luk hegzamin (hegzametilentetramin) çözeltisinden 15 cm³, bir miktar su ve iki damla Ksilenol Turuncusu çözeltisi eklendi. Her alikotun pH değeri 6 idi.
5. Adımda elde edilen berrak, sarı çözelti, renk sarıdan kırmızıya döner dönmez durulacak şekilde standart 0.009970 M kurşun nitrat çözeltisiyle titre edildi. Bu dönüm noktasına kadar harcanan titrant hacmi 24.05 cm³ idi.
- Titrasyon erlenine 2.0 g katı NaF eklendi. Çözelti yeniden sarıya döndü.
- Çözelti, renk yeniden kırmızıya dönene kadar standart 0.009970 M kurşun nitrat çözeltisi eklenerek titre edildi. Bu dönüm noktasına kadar harcanan titrant hacmi 15.00 cm³ idi.

Hekzamin ve Ksilenol Turuncusu aşağıda gösterilen yapılara sahiptir. Hekzaminin pK_b değeri 9.5'tir. Ksilenol Turuncusu, pH 4'ün altında kırmızı, pH 5'in üzerinde sarıdır.



K'_{MY} , koşullu oluşum sabitidir = αK_{MY} .

Florür varlığında ve yokluğunda Pb(II) ve Sn(IV)'ün EDTA komplekslerinin oluşumuna ilişkin K'_{MY} değerleri aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.



1.1 2. Adımda çöken kurşun bileşigi nedir?

1.2 3. Adımda (pH 6'da) çökeleğin kaybolmasını açıklayan denkleştirilmiş bir iyon denklemi yazınız.

1.3 Analizin 5. Adımında hegzaminin kullanılma amacı nedir?

1.4 Analizde Ksilenol Turuncusunun kullanılma amacı nedir?

1.5 Analizin 6. Adımında titrasyon sırasında gerçekleşen ve dönüm noktasındaki renk değişiminden sorumlu olan tepkimeler için denkleştirilmiş iyon denklemleri yazınız

1.6 Analizin 7. Adımında NaF 'nin kullanılma amacı nedir?

1.7 7. Adımda gerçekleşen tepkime için denkleştirilmiş bir iyon denklemi yazınız.

1.8 Analizin 7. Adımında rengin neden kırmızıdan sarıya döndüğünü açıklayan denkleştirilmiş bir iyon denklemi yazınız.

1.9 Aşağıdaki $\log K_{\text{MY}} - pH$ grafiğinde $\text{Pb} + \text{EDTA}$ ve $\text{Pb} + \text{EDTA} + \text{F}^-$ için çizilen eğrilerin pH 2'nin altında neden çakıştığını açıklayan denkleştirilmiş bir iyon denklemi yazınız.

1.10 Aşağıdaki Sn ve Pb 'nin kütlece yüzdelere hesaplayınız.

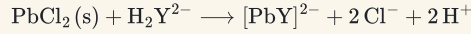
Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

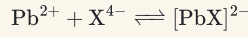
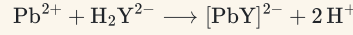
Y^{4-} , protonlarını tamamen kaybetmiş EDTA'yı gösterebilir. Yüklerin açıkça belirtildiği indikatör denklemlerinde, biçimsel XO gösterimi olan X^{4-} ve onun kurşun kompleksi $[\text{PbX}]^{2-}$ kullanılsın. Bu indikatör gösterimi, pH 6'daki mikroskobik protonlanma durumunu tekil olarak belirlemez; aşağıdaki açıklamalara ve SMILES gösterimlerine bakınız.

- 1.1 Kurşun(II) klorür, PbCl_2 .

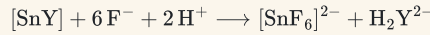
- 1.2



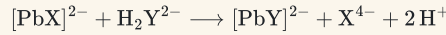
- 1.3 Hekzamin, kalan asidi nötrleştirir ve eşlenik asidiyle birlikte çözeltinin pH 6'da tutulmasına yardımcı olur.
- 1.4 Ksilenol Turuncusu metalokromik bir indikatördür: pH 6'da serbest indikatör sarı, kurşun kompleksi ise kırmızıdır.
- 1.5



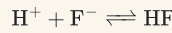
- 1.6 Florür, kalay(IV)'ü seçici olarak maskeler ve ona bağlı EDTA'yı ikinci bir titrasyon için serbest bırakır.
- 1.7



- 1.8



- 1.9



Protonlanma, florürün kurşuna bağlanmak için rekabet etmesini baskılar.

- 1.10

$$w(\text{Sn}) = 43.70\%, \quad w(\text{Pb}) = 56.45\%$$

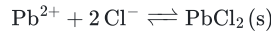
Verilen ölçümler toplam 100.15% sonucunu verir; bu, kütle bilançosunda küçük bir uyumsuzluktur.

Çözüm

1.1

Çökelek, **kurşun(II) klorür**, PbCl_2 , SMILES $[\text{Cl}-] \cdot [\text{Cl}-] \cdot [\text{Pb}+2]$ bileşiktir.

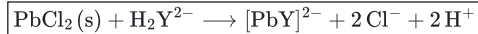
Çözelti, kurşun(II) iyonları ve hidroklorik asitten gelen klorür içerir. Kurşun(II) klorür az çözünür ve soğutulduğunda çözünürlüğü azalır:



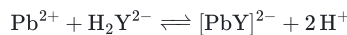
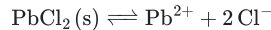
Kurşun(II) nitrat ise çözünmüş hâlde kalırdı. Bağlantısız SMILES gösterimi, katının kristal örgüsünü değil, iyonik bileşimini betimler.

1.2

EDTA, klorür çökeleğinin çözünmesini sağlayacak kadar kararlı ve çözünür bir kurşun kompleksi oluşturur. Eklenen ligandı H_2Y^{2-} olarak yazarsak,

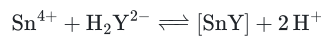


Bu, çözünme ve kompleks oluşumunun toplamıdır:

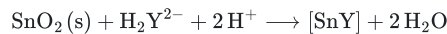


Kompleksleşme, serbest kurşun iyonu derişimini düşürür ve böylece daha fazla katının çözeltiye geçmesini sağlar.

Kalay(IV) de güçlü biçimde kompleksleşir:



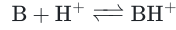
Soruda kalay çökeleklerinin her birinin kimliği belirtilmemiştir. Bir çökelek kalay(IV) oksit olarak gösterilirse buna karşılık gelen çözünme denklemi şöyledir:



Bu son denklem ilkeyi örneklendirir; ortamda bulunan tüm kalay katılarının kimliğini belirlemez.

1.3

$pK_b = 9.5$ değerinin gösterdiği gibi, hekzamin zayıf bir bazdır. Kalan asitten proton alır:



Burada B hegzamin, BH^+ ise onun eşlenik asididir. Bunların karışımı asit–baz tamponlaması sağlar ve kompleks oluşumu sırasında açığa çıkan protonları tutar.

pH değerinin 6'da tutulması iki amaca hizmet eder:

- Her iki metal–EDTA kompleksinin koşullu oluşum sabitleri, nicel kompleksleşme için yeterince büyüktür.
- Kompleksleşmemiş XO sarıdır; bu da kurşun indikatöre bağlandığında belirgin bir kırmızı dönüm noktası gözlenmesini sağlar.

1.4

XO, **metalokromik bir dönüm noktası indikatörü** olarak işlev görür.

Bağlanmamış EDTA bulunduğu sürece, eklenen kurşun(II) EDTA tarafından bağlanır. Bu EDTA tükendiğinde, kurşunun ilk küçük fazlası kırmızı kurşun–XO kompleksini oluşturur.

pH değeri 6'da tutulduğu için, sarıdan kırmızıya bu dönüm noktası, çözeltinin asitleşerek indikatörün düşük pH'daki kırmızı renk aralığına girmesini değil, **metalin bağlanmasını** gösterir.

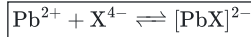
1.5

İlk titrasyon sırasında kurşun(II), EDTA fazlasını tüketir:



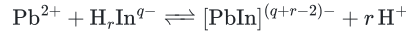
Eklenen her bir mol kurşun, bir mol bağlanmamış EDTA tüketir.

Dönüm noktasında kurşun XO'ya bağlanır. Belirtilen biçimsel indikatör gösterimine göre,



Serbest indikatör türleri sarı, kurşuna bağlı türler ise kırmızıdır.

XO'nun tam mikroskobik proton bilançosu, verilen asit–baz bilgilerinden belirlenemez. Daha genel olarak, bağlanma sırasında yükü $q-$ olan bir serbest indikatör türünden r proton ayrılıyorsa, tamamen denkleştirilmiş biçim şöyledir:



Yukarıdaki daha basit denklem, sabit pH'da bu indikatör kimyasının biçimsel bir gösterimidir.

1.6

Sodyum florür, SMILES $[Na^+].[F^-]$, öncelikli olarak kalay(IV) ile kompleks oluşturan florür iyonlarını sağlar.

Grafik, pH 6'da şunları gösterir:

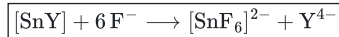
- Florür varlığında kalay–EDTA koşullu oluşum sabiti son derece küçülür.
- Kurşun–EDTA koşullu oluşum sabiti çok büyük kalır.

Dolayısıyla florür, kurşunun EDTA'ya bağlı kalmasını büyük ölçüde korurken kalaydan EDTA'yı uzaklaştırır. Serbest kalan EDTA, daha sonra ek standart kurşun nitrat çözeltisiyle ölçülebilir.

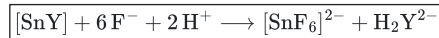
Bu, **kalay(IV)'ün seçici olarak maskelenmesidir**.

1.7

Kalay(IV), **hekzafloridostannat(IV)**, $[SnF_6]^{2-}$, oluşturur ve her kalay atomu başına bir EDTA ligandı serbest bırakır:



Serbest kalan EDTA'nın protonlanması da hesaba katıldığında eşdeğer denklem elde edilir:

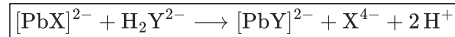


Böylece ikinci titrasyonda harcanan titrant hacmi, kalayı **1:1 mol oranında** ölçer:

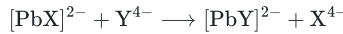
$$n(\text{ikinci titrasyonda eklenen kurşun}) = n(\text{alikitteki kalay})$$

1.8

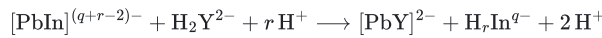
Yeni serbest kalan EDTA, kurşunu kırmızı indikatör kompleksinden uzaklaştırarak sarı serbest indikatörü yeniden oluşturur:



Protonlarını tamamen kaybetmiş EDTA kullanıldığında eşdeğer biçimsel denklem şöyledir:



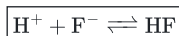
1.5'te verilen genel protonlanma gösterimi için açıkça denkleştirilmiş biçim şöyledir:



Kurşun nitrat eklenmeye devam edildiğinde serbest kalan EDTA tüketilir. EDTA tükendiğinde kırmızı kurşun–XO kompleksi yeniden oluşur.

1.9

Kuvvetli asidik çözeltide florür protonlanır:



Hidrojen florür, kurşuna bağlanmak için rekabet etmede serbest florür iyonundan çok daha az etkilidir. pH 2'nin altında bu durum, florürün yan tepkimesini yeterince baskılar; böylece florür eklenmiş ve eklenmemiş ortamlardaki koşullu kurşun-EDTA oluşum sabitleri grafikte çıkarılır.

1.10

Her iki metal de **1:1 EDTA kompleksleri** oluşturur. Alikottan başlangıç numunesine geçişte kullanılan seyreltme faktörü şöyledir:

$$D = \frac{250.0 \text{ cm}^3}{25.00 \text{ cm}^3} = 10.00$$

İkinci titrasyonda harcanan 15.00 cm^3 , florürle işlemden sonra eklenen **ilave** hacimdir.

Başlangıçtaki EDTA miktarı şöyledir:

$$n_{Y,0} = (0.2000 \text{ mol L}^{-1})(25.00 \times 10^{-3} \text{ L}) = 5.000 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Dolayısıyla her alikot,

$$n_{Y,\text{aliquot}} = 5.000 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

miktarında toplam EDTA içerir; buna bağlı ve bağlanmamış ligand dahildir.

İlk titrasyonda harcanan titrant hacmi, başlangıçta bağlanmamış hâlde kalan EDTA'yı ölçer:

$$\begin{aligned} n_{Y,\text{excess}} &= (0.009970 \text{ mol L}^{-1})(24.05 \times 10^{-3} \text{ L}) \\ &= 2.397785 \times 10^{-4} \text{ mol} \end{aligned}$$

Böylece, ara hesaplamalarda ek basamaklar korunarak,

$$\begin{aligned} n_{\text{Sn},a} + n_{\text{Pb},a} &= 5.000 \times 10^{-4} - 2.397785 \times 10^{-4} \\ &= 2.602215 \times 10^{-4} \text{ mol} \end{aligned}$$

İkinci titrasyonda harcanan titrant hacmi, kalaydan serbest kalan EDTA'yı ölçer:

$$\begin{aligned} n_{\text{Sn},a} &= (0.009970 \text{ mol L}^{-1})(15.00 \times 10^{-3} \text{ L}) \\ &= 1.49550 \times 10^{-4} \text{ mol} \end{aligned}$$

Dolayısıyla,

$$\begin{aligned} n_{\text{Pb},a} &= 2.602215 \times 10^{-4} - 1.49550 \times 10^{-4} \\ &= 1.106715 \times 10^{-4} \text{ mol} \end{aligned}$$

Numunenin tamamına ölçeklendiğinde,

$$\begin{aligned} n_{\text{Sn}} &= 1.49550 \times 10^{-3} \text{ mol} \\ n_{\text{Pb}} &= 1.106715 \times 10^{-3} \text{ mol} \end{aligned}$$

$M_{\text{Sn}} = 118.7 \text{ g mol}^{-1}$ ve $M_{\text{Pb}} = 207.2 \text{ g mol}^{-1}$ kullanılarak,

$$\begin{aligned} m_{\text{Sn}} &= (1.49550 \times 10^{-3})(118.7) = 0.17751585 \text{ g} \\ m_{\text{Pb}} &= (1.106715 \times 10^{-3})(207.2) = 0.229311348 \text{ g} \end{aligned}$$

Böylece,

$$\begin{aligned} w(\text{Sn}) &= \frac{0.17751585}{0.4062} \times 100\% = 43.70\% \\ w(\text{Pb}) &= \frac{0.229311348}{0.4062} \times 100\% = 56.45\% \end{aligned}$$

Hesaplamalardan elde edilen toplam metal kütlesi 0.4068272 g iken verilen değer 0.4062 g 'dir. Bu nedenle, birbirinden bağımsız olarak hesaplanan iki yüzde, toplamı 100% 'e zorlanmadan verilmiştir.

Adlar, SMILES ve yapısal gösterim kuralları

Aşağıdaki gösterimler, yukarıda kullanılan türlerin yapısal tanımlanmasını tamamlar. Komplekslerin SMILES gösterimlerindeki koordinatif bağ okları, donörden metale uzanan bağları temsil eder; üç boyutlu geometriyi belirtmez.

Tür	Adı ve SMILES gösterimi
Y^{4-}	Etilendiamintetraasetat, EDTA(4-): <chem>[O-]C(=O)CN(CC(=O)[O-])CCN(CC(=O)[O-])CC(=O)[O-]</chem>
H_2Y^{2-}	Dihidrojen etilendiamintetraasetat, her iki amin azotu protonlanmış olarak gösterilmiştir: <chem>[O-]C(=O)C[NH+](CC(=O)[O-])CC[NH+](CC(=O)[O-])CC(=O)[O-]</chem>
$[\text{PbY}]^{2-}$	Kurşun(II)-EDTA kompleksi: <chem>[Pb+2]12345<-[O-]C(=O)CN->1(CC(=O)[O-]->2)CCN->3(CC(=O)[O-]->4)CC(=O)[O-]->5</chem>
$[\text{SnY}]$	Kalay(IV)-EDTA kompleksi: <chem>[Sn+4]12345<-[O-]C(=O)CN->1(CC(=O)[O-]->2)CCN->3(CC(=O)[O-]->4)CC(=O)[O-]->5</chem>
B	Hekzamin veya heksametilentetramin: <chem>C1N2CN3CN1CN(C2)C3</chem>
BH^+	Tek protonlanmış hekzamin: <chem>C1[NH+]2CN3CN1CN(C2)C3</chem>
$[\text{SnF}_6]^{2-}$	Hekzafloridostannat(IV): <chem>[F-]>[Sn+4](<-[F-])(<-[F-])(<-[F-])(<-[F-])(<-[F-])</chem>
X^{4-}	Ksilenol Turuncusu, biçimsel tetrakarboksilat gösterimi: <chem>C1(c2cc(CN(CC(=O)[O-])CC(=O)[O-])c(O)c(C)c2)(c2cc(CN(CC(=O)[O-])CC(=O)[O-])c(O)c(C)c2)OS(=O)(=O)c2cccc21</chem>
$[\text{PbX}]^{2-}$	Kurşun(II)-XO, şematik 1:1 şelat gösterimi: <chem>[Pb+2]12<-[O-]C(=O)CN->1(CC(=O)[O-]->2)Cc1cc(C2(c3cc(CN(CC(=O)[O-])CC(=O)[O-])c(O)c(C)c3)OS(=O)(=O)c3cccc32)cc(C)c1O</chem>
SnO_2	Kalay(IV) oksit, formül birimi gösterimi: <chem>O=[Sn]=O</chem>
HF	Hidrojen florür: <chem>[H]F</chem>

Tür	Adı ve SMILES gösterimi
H ₂ O	Su: o

Basit iyonlar; kurşun(II), [Pb+2]; kalay(IV), [Sn+4]; klorür, [Cl-]; florür, [F-]; ve hidrojen iyonu, [H+] şeklindedir. Sulu çözeltideki hidrojen iyonları solvatlanmıştır; [H+], iyon denklemlerinde kullanılan geleneksel gösterimdir.

EDTA kompleks modelleri, iki azot ve dört oksijen donörü üzerinden koordinasyonu gösterir. Hekzafloridostannat(IV), oktahedral koordinasyona sahiptir. Kurşunun kesin koordinasyon geometrisi, ek hidrasyon ve XO donörlerinin yerleşimi bu soruda belirlenmemiştir. Özellikle Pb-XO SMILES gösterimi, şematik bir bağlanma modelidir; renginden sorumlu mikroskobik yapısının belirlenmesi değildir. Katı kalay(IV) oksit, gösterilen formül birimi biçimindeki ayrı moleküllerden değil, uzanımlı bir kristal örgüden oluşur.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 2: Pb-210 kullanılarak tarihsel olayların tarihlendirilmesi; nükleer tıp için radyonüklitlerin ayrılması

Bölüm A: Pb-210 Kullanılarak Tarihsel Olayların Tarihlendirilmesi

Lord Howe Adası'nın ilk sakinlerinden biri olan Nathan Thompson, bahçesine Avrupa kökenli, yaprak döken bazı ağaçlar dikmeye karar verdi. Ne yazık ki tohumların tam olarak ne zaman ekildiği bilinmiyor. Yıllar boyunca, Avrupa meşesi ve karaağacının ürettiği polenler Nathan'in evinin yakınındaki gölün dibinde birikti. Aynı zamanda çok küçük miktarlarda radyoaktif Pb-210 (yarı ömür = 22.0 yıl) da birikti. Avrupa meşesi ve karaağaçlarının büyümelerinin ilk yılında polen ürettiğine dikkat ediniz.

1995 yılında bir araştırma ekibi gölün dibinden bir tortu karotu örneği aldı. Tortu karotu 1 cm kalınlığında dilimlere kesildi ve polen ile radyoaktif Pb-210 bakımından incelendi.

Tortu karotunun incelenmesi sonucunda şunlar bulundu:

- Avrupa meşesi ve karaağacı polenlerine ilk kez 50 cm derinlikte rastlanmaktadır.
- Pb-210'un aktivitesi tortu karotunun en üst kısmında 356 Bq/kg, 50 cm derinlikte ise 1.40 Bq/kg'dır.

2.1 Nathan Thompson tohumları hangi yıl ekmiştir?

Radyoaktif Pb-210, U-238'in bozunma ürünlerinden biridir. U-238 yer kabuğunda bulunur ve bir nedenle belirli bir miktar Pb-210 atmosferden yağmurla yeryüzüne iner ve göllerin dibinde biriken tortu parçacıklarına tutunur.

- U-238 bozunma zinciri şöyledir:

U-238 – U-234 – Th-230 – Ra-226 – Rn-222 – (Po-218 – Bi-214)* – Pb-210 – Pb-206 (stable)

* Çok kısa yarı ömürler: dakikalar ve günler

2.2 Bozunma şemasındaki hangi basamak, ana nüklidi U-238 yalnızca yer kabuğunda bulunurken Pb-210'un yağmur suyuna nasıl geçtiğini açıklar?

Bölüm B: Nükleer Tıp Uygulamaları için Radyonüklitlerin Ayrılması.

Ga-67, lenfoma görüntülemesinde kullanılır. Üretiminde tercih edilen yöntem, Zn-68 bakımından zenginleştirilmiş (> 98%) bir hedefin 11 saat boyunca yüksek enerjili protonlarla bombardıman edilmesidir. Zn-68'in doğal bolluğu 18.8%'dir. Hedefin tasarımı nedeniyle başka radyonüklitler de üretilebilir (bkz. Tablo 1). Bombardımanın sona ermesinden on iki saat sonra Ga-67, bir katyon değiştiriciye bağlanır. Ardından diğer radyonüklitler ve Zn-68 yıkama çözeltisiyle elüe edilirken Ga-67 kolona bağlı kalır.

Tablo 1

Radyonüklit	Yarı ömür
Co-55	18.2 saat
Ni-57	36.0 saat
Co-57(Ni-57'nin bozunma ürünü)	270 gün
Cu-64	12.7 saat
Cu-67	61.7 saat
Zn-65	244 gün
Ga-67	78.35 saat
Ga-66	9.4 saat

Cu-64 ve Co-55, nükleer tıp uygulamalarında kullanım için ideal yarı ömürlere sahiptir ve bunların yıkama çözeltisinden ayrılarak elde edilmesi yararlı olacaktır.

Dağılım katsayısı D , bir metal iyonunun iyon değiştirici reçine ile elüent arasındaki dağılımının bir ölçüsüdür.

Belirli bir iyon değiştirici reçine ve elüent için D şu şekilde verilir:

$$D = \frac{\text{reçinenin mg'ı başına radyoaktivite}}{\text{elüentin cm}^3\text{'ü başına radyoaktivite}}$$

İki metal iyonunun yeterli düzeyde ayrılabilmesi için D değerleri arasında en az 10 birim fark olmalıdır.

2.3 Yıkama çözeltisi kuruluğa kadar buharlaştırılır ve kalıntı, az miktarda 0.2 M HCl içeren 96 % metanolde yeniden süspanse edilerek bir anyon değişim kolonuna yüklenir. Şekil 1 ve 2'de verilen dağılım katsayılarını, D , kullanarak Cu-64 ve Co-55'i elüe etmek için en uygun çözücü sistemlerini (verilen seçenekler arasından) sıralayınız.

2.4 İlgili radyonüklitler ayrılarak elde edildikten sonra, bazı uzun ömürlü radyonüklitlerin varlığı Cu-64, Co-55 veya Ga-67'nin tıbbi kullanımını olumsuz etkileyebilir. Aşağıdaki ifadelerin her birinin doğru mu yanlış mı olduğunu belirtiniz (bir veya birden fazlası doğru olabilir).

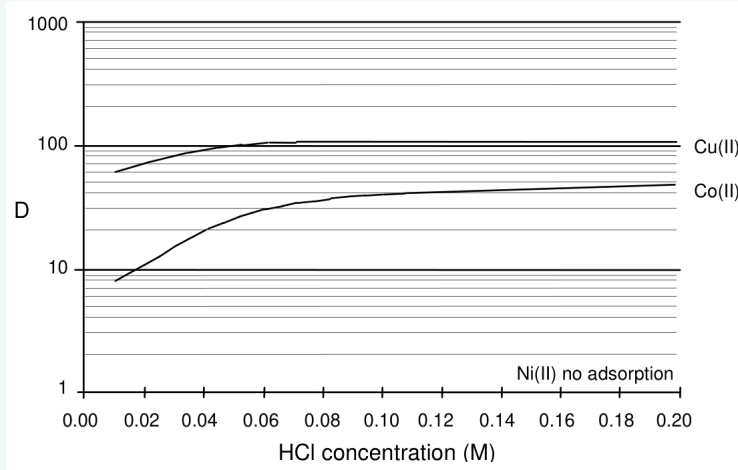
- a) Ni-57, Co-55'te bir safsızlık olarak bulunabilir.
- b) Co-57, Co-55'in tıbbi kullanımını olumsuz etkiler.
- c) Cu-67, Cu-64'ün tıbbi kullanımını olumsuz etkiler.
- d) Ga-66, Ga-67'nin kullanımını olumsuz etkiler.
- e) Ga-67, Cu-64'ün tıbbi kullanımını olumsuz etkiler.

2.5 Cu-64, Co-55 veya Ga-67'de radyonüklit safsızlığı bulunması durumunda, hangi yöntem radyonüklit safsızlıklarının miktarını azaltır? Aşağıdaki ifadelerin her birinin doğru mu yanlış mı olduğunu belirtiniz. (Bir veya birden fazlası doğru olabilir).

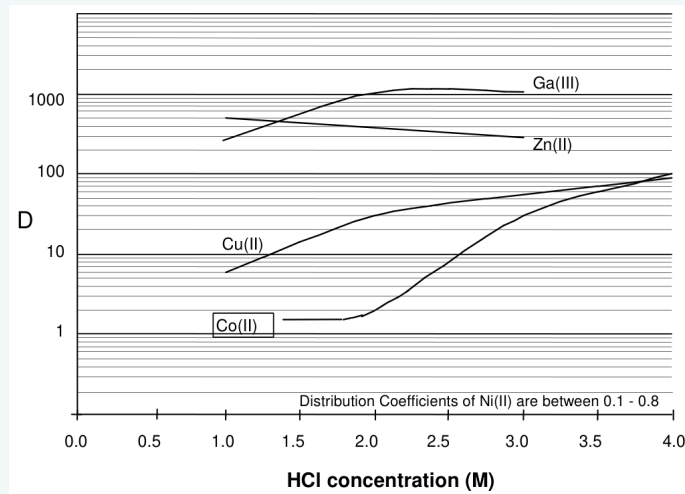
- a) Co-55'i ayırmadan önce Ni-57'yi uzaklaştırmak.
- b) Ga-67'yi ayırmadan önce Ni-57'yi bombardıman edilmiş hedef malzemesinden ayırmak.
- c) Radyonüklitleri bombardımanın bitimine daha yakın bir zamanda ayırmak.
- d) Co-55'i ayırmadan önce Ni-57'nin bozunmasını beklemek.

2.6 Zenginleştirilmiş Zn-68 yerine doğal izotop bolluğuna sahip çinko yüksek enerjili protonlarla bombardıman edilseydi, aşağıdaki ifadelerin her birinin doğru mu yanlış mı olacağını belirtiniz. (Bir veya birden fazlası doğru olabilir).

- a) Ga-67, 5 kat daha yüksek verimle üretilirdi.
- b) Ga-67, 5 kat daha düşük verimle üretilirdi.
- c) Ga-67 daha düşük verimle üretilir ve Cu-64, Co-55, Co-57, Ni-57 safsızlıkları artardı.
- d) Ga-67 daha düşük verimle üretilir ve Cu-64, Co-55, Co-57, Ni-57 safsızlıkları aynı kalırdı.



Şekil 1. Farklı HCl derişimlerinde metal iyonlarının anyon değıştirici reçine ile 96 % metanol arasındaki dağılım katsayıları, D . (Zn için D değerin > 1000 olduğuna dikkat ediniz)



Şekil 2. Farklı HCl derişimlerinde metal iyonlarının anyon değıştirici reçine ile 55 % izopropil alkol arasındaki dağılım katsayıları, D .

Cevaplar

- **2.1:** Yaklaşık **1819**.
- **2.2:** Radyum-226'nın alfa bozunmasıyla gaz hâlindeki radon-222'nin oluşması. Radon atmosfere kaçar ve burada bozunarak Pb-210'un öncüllerini oluşturur.
- **2.3:** Uygun bir elüsyon sırası şöyledir: yükleme çözücüsünü kullanarak Ni-57'yi uzaklaştırmak; **Co-55'i 55% izopropil alkol içinde yaklaşık 2 M HCl ile** elüe etmek; ardından **Cu-64'ü 55% izopropil alkol içinde yaklaşık 1 M HCl ile** elüe etmek. 96% metanol içinde yaklaşık 0.01 M HCl de kobalt için uygun bir başka elüenttir.
- **2.4: a) Yanlış; b) Doğru; c) Doğru; d) Yanlış; e) Yanlış.** Burada d), belirtilen uzun ömürlü safsızlık sorunuyla ilgilidir.
- **2.5: a) Doğru; b) Doğru; c) Doğru; d) Yanlış.**
- **2.6: a) Yanlış; b) Yaklaşık olarak doğru; c) Yanlış; d) Doğru;** burada safsızlık, değişmeyen hedef yapısından kaynaklanan safsızlıkların mutlak üretim miktarı olarak yorumlanmaktadır.

Çözüm

2.1 — İlk polenlerin tarihlendirilmesi

Tarihlendirme hesabında, tortunun başlangıçta birim kütle başına Pb-210 aktivitesinin yeni çökelmiş yüzey tortusuyla aynı olduğu ve sonraki aktivite kaybının radyoaktif bozunmadan kaynaklandığı varsayılır.

Birim kütle başına aktivite a için,

$$a(t) = a_0 2^{-t/t_{1/2}}.$$

Dolayısıyla,

$$\begin{aligned} t &= \frac{t_{1/2}}{\ln 2} \ln \left(\frac{a_0}{a(t)} \right) \\ &= \frac{22.0 \text{ yr}}{\ln 2} \ln \left(\frac{356 \text{ Bq kg}^{-1}}{1.40 \text{ Bq kg}^{-1}} \right) \\ &= 175.8 \text{ yr} \approx 176 \text{ yr}. \end{aligned}$$

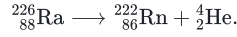
Böylece ilk polenlerin biriktiği yaklaşık yıl

$$1995 - 175.8 = 1819.2.$$

olarak bulunur. Ağaçlar büyümelerinin ilk yılında polen ürettiklerinden, tohumların ekildiği yıl yaklaşık **1819**'dur.

2.2 — Yer kabuğundan atmosfere taşınma

Belirleyici basamak şudur:



Hem kütle numarası hem de çekirdek yükü korunur:

$$226 = 222 + 4, \quad 88 = 86 + 2.$$

Atomik SMILES gösterimi $[{}^{222}\text{Rn}]$ olan radon-222 bir soy gazdır ve kayalardan ve topraktan atmosfere kaçabilir. Ardışık radyoaktif bozunma ürünleri sonunda Pb-210'u oluşturur. Gaz hâlinde olmayan bu ürünler atmosferdeki parçacıklara tutunur ve yağmurla yeryüzüne taşınır.

Yayımlanan alfa parçacığı, SMILES gösterimi $[{}^4\text{He}+2]$ olan bir helyum-4 çekirdeğidir, ${}^4\text{He}^{2+}$; yukarıdaki denklemde geleneksel çekirdek gösterimi kullanılmıştır.

2.3 — Elüentlerin seçilmesi

Büyük bir D , reçinede güçlü tutulma anlamına gelir; küçük bir D ise elüente geçişi destekler. Dolayısıyla kullanışlı bir elüent, istenen metal için nispeten küçük bir D sağlarken kolonda kalması gereken metallerle en az 10 birimlik farkı korur.

Verilen tanıma göre D 'nin birimi $\text{cm}^3 \text{mg}^{-1}$ 'dir. Aşağıdaki değerler grafiklerden okunan yaklaşık değerlerdir.

Aşama	Çözücü sistemi	İlgili D değerleri	Sonuç
Yükleme ve yıkama	0.2 M HCl, 96% metanol	Ni: adsorpsiyon yok; Co: yaklaşık 50; Cu: yaklaşık 100; Zn: > 1000	Ni-57 kolondan geçerken Co, Cu ve Zn tutulmaya devam eder.
Kobaltın toplanması	Yaklaşık 2 M HCl, 55% izopropil alkol	Co: yaklaşık 2; Cu: yaklaşık 30; Zn: birkaç yüz	Co-55 elüe olurken Cu ve Zn daha güçlü biçimde tutulmaya devam eder.
Bakırın toplanması	Yaklaşık 1 M HCl, 55% izopropil alkol	Cu: yaklaşık 6; Zn: yaklaşık 500	Kobalt uzaklaştırıldıktan sonra Cu-64 elüe olur; Zn güçlü biçimde tutulmaya devam eder.

Yaklaşık 2 M asit derişiminde kobaltın ayrılması için,

$$D_{\text{Cu}} - D_{\text{Co}} \approx 30 - 2 = 28 > 10.$$

Ardından gerçekleştirilen bakır–çinko ayırması için,

$$D_{\text{Zn}} - D_{\text{Cu}} \approx 500 - 6 \gg 10.$$

İlk yıkama sırasında nikelin uzaklaştırılması zorunludur: izopropil alkol sisteminde D değeri yalnızca 0.1–0.8 olduğundan, kolonda bırakılırsa zayıf tutulan kobalt fraksiyonuna eşlik eder.

Şekil 1 de kobalt için uygulanabilir bir elüent sunar: **96% metanol içinde yaklaşık 0.01 M HCl** koşulunda,

$$D_{\text{Co}} \approx 8, \quad D_{\text{Cu}} \approx 60,$$

olduğundan yaklaşık 52 birimlik bir fark elde edilir. Bu koşulda kobalt, önerilen izopropil alkol koşuluna göre daha güçlü tutulur; ancak ayırma ölçütü sağlanır.

Çözücü bileşenleri şunlardır:

- Belirtilen asit derişimini sağlamak için kullanılan hidrojen klorür, HCl, SMILES c1.
- Metanol, CH₃OH, SMILES co.
- Propan-2-ol veya izopropil alkol, CH₃CH(OH)CH₃, SMILES cc(o)c.

İlgili metal iyonlarının kimlikleri aşağıda listelenmiştir. Bu SMILES gösterimleri izotopu ve biçimsel iyon yükünü belirtir; grafikler adsorplanan türlerin gerçek koordinasyon yapılarını veya geometrilerini belirtmez.

Metal iyonlarının adları	SMILES
Bakır-64(II); bakır-67(II)	[64Cu+2]; [67Cu+2]
Kobalt-55(II); kobalt-57(II)	[55Co+2]; [57Co+2]
Nikel-57(II)	[57Ni+2]
Çinko-65(II); çinko-68(II)	[65Zn+2]; [68Zn+2]
Galyum-66(III); galyum-67(III)	[66Ga+3]; [67Ga+3]

2.4 — Kullanımı olumsuz etkileyen radyonüklitlerin belirlenmesi

Olağan iyon değişim kromatografisi, farklı elementleri kimyasal davranışlarına göre ayırır. Aynı elementin izotoplarını işe yarar düzeyde ayırmaz.

İfade	Cevap	Gerekçe
a) Ni-57, Co-55'te safsızlık olarak bulunabilir.	Yanlış	Belirtilen ayırma koşullarında nikel, metanol sisteminde adsorplanmadığı için yükleme ve yıkama sırasında uzaklaştırılır.
b) Co-57, Co-55'in kullanımını olumsuz etkiler.	Doğru	Her ikisi de kobalt izotopudur ve kimyasal işlemlerde birlikte hareket eder. Co-57'nin yarı ömrü 270 gündür; bu, Co-55'in 18.2 saatlik yarı ömründen çok daha uzundur.
c) Cu-67, Cu-64'ün kullanımını olumsuz etkiler.	Doğru	Her ikisi de bakır izotopudur ve kimyasal işlemlerde birlikte hareket eder. Cu-67'nin yarı ömrü daha uzundur: 12.7 saate karşılık 61.7 saat.
d) Ga-66, Ga-67'nin kullanımını olumsuz etkiler.	Belirtilen uzun ömürlü safsızlık anlamında yanlış	Ga-67'nin 78.35 saatlik yarı ömrüne karşılık Ga-66'nın yarı ömrü yalnızca 9.4 saattir. Saklama sırasında katkısı daha hızlı azalır.
e) Ga-67, Cu-64'ün kullanımını olumsuz etkiler.	Yanlış	Bakır yıkama çözeltisine geçerken galyum ilk katyon değişim kolonunda zaten tutulmuştur.

d) için bağıl aktivite şu bağıntıya uyar:

$$\frac{a_{66}(t)}{a_{67}(t)} = \frac{a_{66}(0)}{a_{67}(0)} 2^{-t\left(\frac{1}{9.4 \text{ h}} - \frac{1}{78.35 \text{ h}}\right)}.$$

12 saat sonra bu oran başlangıç değerinin yaklaşık 0.459 katıdır. Başlangıçta bulunan bir Ga-66 safsızlığı, yeterince bozunmadan önce yine de önem taşıyabilir; ancak soruda anlatılan kalıcı, uzun ömürlü safsızlık değildir.

2.5 — Safsızlıkların azaltılması

Ni-57 bozunurken Co-57 üretir. Co-57 bir kez oluştuktan sonra kimyasal ayırma boyunca Co-55'e eşlik eder. Ana nüklit olan nikelin erken uzaklaştırılması, ayrılamayan bu kobalt safsızlığının daha fazla üretilmesini önler.

İfade	Cevap	Gerekçe
a) Co-55'i ayırmadan önce Ni-57'yi uzaklaştırmak.	Doğru	Ana nüklidin uzaklaştırılması, kobalt fraksiyonunun elde edileceği malzemede daha fazla Co-57 üretilmesini önler. Önceden oluşmuş Co-57'yi uzaklaştıramaz.
b) Ga-67'yi ayırmadan önce Ni-57'yi hedef malzemesinden uzaklaştırmak.	Doğru	Nikelin daha erken uzaklaştırılması, daha sonra gerçekleştirilecek kobalt ayırmasına kadar Co-57 oluşumu için mevcut süreyi kısaltır.
c) Bombardmanın bitimine daha yakın bir zamanda ayırmak.	Doğru	Ayırmadan önce daha az Co-57 oluşur ve istenen kısa ömürlü radyonüklitlerin daha büyük bir kısmı bozunmadan kalır.
d) Co-55'i ayırmadan önce Ni-57'nin bozunmasını beklemek.	Yanlış	Beklemek, Co-55'in kendisi bozunmaya devam ederken Ni-57'yi sorun oluşturan bozunma ürünü Co-57'ye dönüştürür.

Örneğin, belirtilen 12 saatlik gecikme sırasında Ni-57'nin bozunan kesri

$$1 - 2^{-12/36.0} = 0.206,$$

yani yaklaşık **20.6%**'dir. Co-57'nin yarı ömrü 270 gün olduğundan, bu kısa zaman aralığında oluşan bozunma ürünü atomlarının neredeyse tamamı varlığını korur.

c)'de daha erken ayırmanın yararı, bozunma ürünü oluşumu ve yararlı aktivitenin korunmasıyla ilgilidir. Bu, daha erken kullanımın her safsızlık açısından yararlı olduğu iddiası değildir: kısa ömürlü Ga-66, bozunması beklendiğinde azalır.

2.6 — Zenginleştirilmiş çinko yerine doğal çinko kullanılması

Amaçlanan başlıca üretim tepkimesi şudur:



Kütle numarası ve çekirdek yükü denkliği sağlanır:

$$68 + 1 = 67 + 2, \quad 30 + 1 = 31.$$

Aynı sayıda çinko atomu ve aynı ışınlama koşulları için bu tepkimenin katkısı, Zn-68 bolluğuyla orantılıdır. Zenginleştirilmiş örnekteki yaklaşık bolluk olarak 98% kullanılırsa,

$$\frac{Y_{\text{natural}}}{Y_{\text{enriched}}} \approx \frac{18.8}{98} = 0.192.$$

Dolayısıyla doğal çinkoyla elde edilen verim, zenginleştirilmiş çinkoyla elde edilen verimin yaklaşık beşte biridir:

$$\frac{Y_{\text{enriched}}}{Y_{\text{natural}}} \approx 5.21.$$

Buna göre:

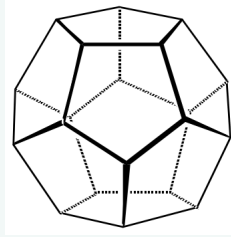
İfade	Cevap	Gerekçe
a) Beş kat daha yüksek Ga-67 verimi.	Yanlış	Doğal çinko önemli ölçüde daha az Zn-68 içerir.
b) Beş kat daha düşük Ga-67 verimi.	Yaklaşık olarak doğru	Bolluklara dayalı tahmin, yaklaşık 5.2 katlık bir azalma verir.
c) Daha düşük Ga-67 verimi ve artan Cu, Co ve Ni safsızlığı üretimi.	Hedefin yapısına ilişkin amaçlanan varsayım altında yanlış	Çinkonun zenginleştirme düzeyini değiştirmek, bu safsızlıklardan sorumlu diğer hedef malzemelerinin miktarını artırmaz.
d) Daha düşük Ga-67 verimi ve değişmeyen Cu, Co ve Ni safsızlığı üretimi.	Aynı varsayım altında doğru	Hedefin yapısı ve işleme değişmediğinde bunların mutlak üretim miktarları yaklaşık olarak aynı kalır.

Buradaki ayrım, **mutlak safsızlık üretimi** ile **Ga-67'ye göre bağıl safsızlık düzeyi** arasındadır. Ga-67 üretimi yaklaşık 19%'a düşerken safsızlık aktivitesi sabit kalırsa, safsızlık aktivitesinin Ga-67 aktivitesine oranı yaklaşık 5.2 kat artar.

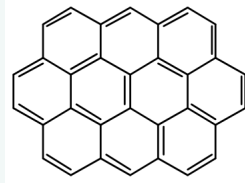
Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 3: Açı gerilimi, hibritleşme ve fullerenler

Polisiklik moleküllerin üç boyutlu yapıları çoğu zaman açı geriliminin en aza indirilmesiyle açıklanabilir. Aşağıdaki molekülleri ele alınız:



Dodekahedran, $C_{20}H_{20}$



ve ovalen, $C_{32}H_{14}$.

Dodekahedranın her bir C_5 halkası düzgün bir beşgendir; ovalenin her bir C_6 halkası ise düzgün bir altıgen olarak kabul edilebilir.

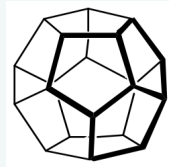
3.1 Bu halkaların her biri için $\angle(CCC)$ açıları kaç derecedir?

3.2 Yukarıdaki $\angle(CCC)$ açıları hangi konfigürasyona (üçgen düzlemsel, 120° ; tetrahedral, 109.5° ; veya oktahedral, 90°) en yakındır?

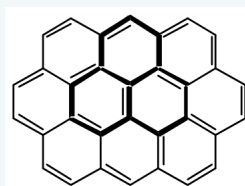
3.3 Dodekahedranın ve ovalenin geometrik yapılarına en uygun hibritleşme (sp , sp^2 veya sp^3) hangisidir?

Burada "birleşim", bir molekül içinde ortak bir merkez karbon atomunu paylaşan herhangi bir 3 halkalı sistem olarak tanımlanmaktadır.

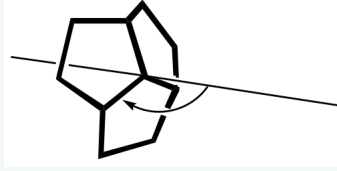
Dodekahedrandaki üç beşgenin birleşimini (kalın çizgilerle gösterilmiştir):



ovalen içindeki üç altıgenin birleşimiyle karşılaştırınız:



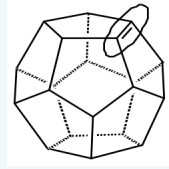
Her birleşimin merkez karbon atomundan geçen ve bu C atomundan çıkan üç C—C bağının her biriyle aynı açığı yapan bir eksen düşününüz.



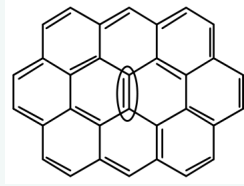
3.4 Bu açının değeri dodekahedran için (üç derecelik hassasiyetle "bilgiye dayalı bir tahminde" bulununuz) ve ovalen için kaç derecedir?

3.5 Yukarıdaki açıların her birinden 90° çıkarılması, her birleşimin düzlemsellikten sapmasını verir. Hangi birleşim düzlemseldir?

Şimdi iki polisiklik 'alken' olan dodekahedreni ($C_{20}H_{18}$):



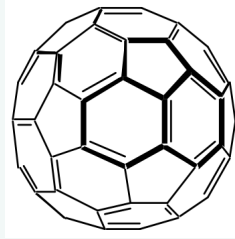
ve ovaleni ele alınız:



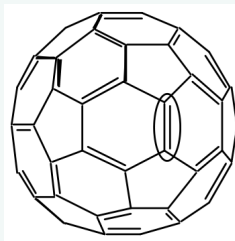
Moleküler iskeletin rijit olduğunu ve her yapıdaki (işaretlenmiş) çift bağa H_2 katılmasıyla önemli ölçüde bozulmadığını varsayınız. Bu sistemleri değerlendirirken tüm çift bağların lokalize olduğunu da varsayınız.

3.6 İşaretlenmiş karbon atomu çiftlerini (yukarıda daire içine alınmıştır) karşılaştırınız. Hangi $C=C$ çiftine H_2 katılmasının daha ekzotermik olması beklenir?

Şimdi de fullerenlere geçelim. Bilinen tüm fullerenlerde herhangi bir birleşimdeki düzlemsellikten sapma, dodekahedrandakinden daha azdır.



C_{60} için tüm birleşimler tamamen eşdeğerdir. Şimdi C_{60} 'ın bir $C=C$ bağına H_2 katılmasını ele alınız:

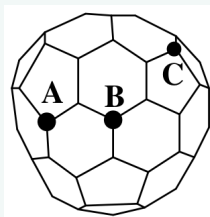


3.7 C_{60} , dodekahedren ve ovalenden hangisine H_2 katılması en ekzotermiktir?

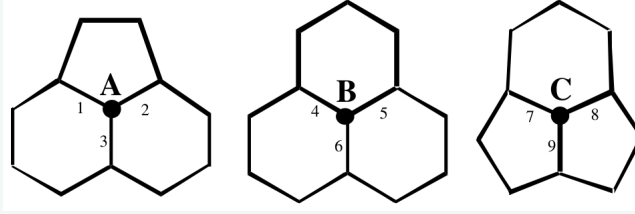
(Yine çift bağların lokalize olduğunu varsayınız.)

3.8 C_{60} , dodekahedren ve ovalenden hangisine H_2 katılması en az ekzotermiktir?

C_{58} gibi, C_{60} 'tan daha küçük fullerenlerin varlığına ilişkin kanıtlar bulunmaktadır. C_{58} yapısı ('çift' ve 'tek' bağlar arasındaki ayrım göz ardı edilerek) aşağıda gösterilmiştir:



Yukarıdaki yapıda merkezlerinde **A**, **B** ve **C** atomlarının bulunduğu birleşimler, daha açık görülebilmeleri için yeniden çizilebilir:

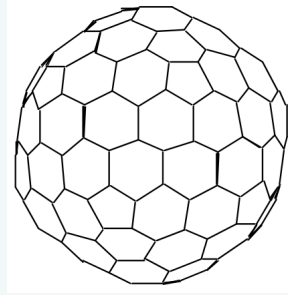


3.9 Hangi birleşimin düzlemsellikten sapması en azdır?

3.10 Hangi birleşimin düzlemsellikten sapması en fazladır?

3.11 Yukarıdaki, 1'den 9'a kadar numaralandırılmış karbon-karbon bağlarından hangisi H_2 katılması için en elverişli yerdir?

Son olarak, daha büyük bir fullerene olan C_{180} 'ı ele alınız:



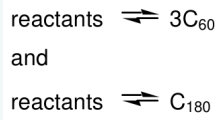
İlk yaklaşım olarak, hem C_{60} hem de C_{180} "kusursuz" kürelerdir.

3.12 Hangisinin her bir birleşimdeki ortalama düzlemsellikten sapması daha büyüktür? C_{60} mı, C_{180} mı?

3.13 C_{60} , C_{180} ve grafitin geometrilerini karşılaştırınız. Cevap kâğıdında verilen ($kJ\ g^{-1}$ birimindeki oluşum entalpileriyle ilgili) ifadelerden hangisi doğrudur?

Fullerenler çok kısa bir zaman ölçeğinde, tipik olarak milisaniyeler içinde oluşur. Tüm tekniklerde C_{60} , C_{180} 'den çok daha fazla miktarda üretilir.

3.14 Cevap şablonunda gösterilen grafiklerden hangisi, aşağıdaki iki süreç için potansiyel enerjinin tepkime ilerlemesine bağlılığını en iyi temsil eder:



Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

SMILES tanımlayıcıları ve bunların geometrik açıdan neyi belirttiğine ilişkin açıklamalar çözümde verilmiştir.

- 3.1: Dodekahedran: 108° . Ovalen: 120° .
- 3.2: Dodekahedran: tetrahedral. Ovalen: üçgen düzlemsel.
- 3.3: Dodekahedran: sp^3 . Ovalen: sp^2 .
- 3.4: Dodekahedran: yaklaşık 111° . Ovalen: 90° .
- 3.5: Ovalen düzlemseldir. Sapmalar dodekahedran için yaklaşık 21° , ovalen için 0° 'dir.
- 3.6: Dodekahedrenin işaretlenmiş çift bağına katılma daha ekzotermiktir.
- 3.7: Dodekahedren, en ekzotermik katılmayı verir.
- 3.8: Ovalen, en az ekzotermik katılmayı verir.
- 3.9: B.
- 3.10: C.
- 3.11: İki beşgenin paylaştığı 9 numaralı bağ.
- 3.12: C_{60} .
- 3.13: Gram başına,

$$h_f^\circ(C_{60}) > h_f^\circ(C_{180}) > h_f^\circ(\text{grafit}) = 0.$$

- 3.14: 3 C_{60} 'a giden yolun aktivasyon engelini daha düşük, ancak C_{180} 'ın son ürün enerjisinin daha düşük olduğu grafiği seçiniz.

Çözüm

3.1 — Halka açıları

Moleküler tanımlayıcılar şunlardır:

- Dodekahedran, $C_{20}H_{20}$: C12C3C4C5C1C1C6C2C2C3C3C4C4C5C1C1C6C2C3C41. Karbon iskeleti, şekilde gösterilen dışbükey dodekahedral kafestir; SMILES, bunun düzgün üç boyutlu geometrisini belirtmez.

- **Ovalen**, $C_{32}H_{14}$, bir Kekulé gösterimi: $C1=CC2=CC=C3C=C4C=CC5=CC=C6C=CC7=CC8=CC=C1C1=C2C3=C2C4=C5C6=C7C2=C81$. Kaynaşık karbon iskeleti düzlemseldir.

Düzgün bir n -genin iç açısı

$$\alpha_n = \frac{(n-2)180^\circ}{n}.$$

Buna göre,

$$\alpha_5 = \frac{3(180^\circ)}{5} = \boxed{108^\circ}, \quad \alpha_6 = \frac{4(180^\circ)}{6} = \boxed{120^\circ}.$$

Bunlar, sırasıyla ilgili $\angle(CCC)$ açılarıdır.

3.2 — En yakın konfigürasyonlar

Beşgenin 108° 'lik açısı, 109.5° 'lik tetrahedral açıdan yalnızca 1.5° farklıdır. Bu nedenle dodekahedran, **tetrahedral geometriye** en yakındır.

Altıgenin 120° 'lik açısı, ovalene uygun olan **üçgen düzlemsel geometriyle** tam olarak örtüşür.

3.3 — Hibritleşme

Tetrahedral geometri, sp^3 hibritleşmesine karşılık gelir. Dodekahedranın her karbonunun üç karbon komşusu ve bir hidrojeni vardır; böylece dört σ bağı yapar.

Üçgen düzlemsel geometri, sp^2 hibritleşmesine karşılık gelir. Ovalenin her karbonunun üç σ bağı doğrultusu vardır; geriye kalan bir p orbitali ise π bağlanmasına katkıda bulunur.

Dolayısıyla,

$$\boxed{\text{Dodekahedran: } sp^3; \quad \text{ovalen: } sp^2.}$$

3.4 — Eksen ile bağlar arasındaki açı

Ovalen için eksen, molekül düzlemine diktir. Dolayısıyla üç karbon–karbon bağının her biriyle yaptığı açı

$$\boxed{90^\circ}.$$

Dodekahedran için, şekilde gösterilen geniş açıyla ve 3.5'te istenen çıkarma işlemiyle uyumlu olarak, eksenin **dışa doğru yönelen ışını**nı kullanınız. Geometri tetrahedrale yakındır; bu da 110° 'ye yakın bir açı düşündürür.

Düzgün beşgen modeli, kesin bir kontrol yapılmasına da olanak tanır. Ortak eksen–bağ açısı θ olsun. Üç bağı azimut açıları arasındaki farklar 120° 'dir ve herhangi iki bağ arasındaki açı 108° 'dir. Bu nedenle

$$\cos 108^\circ = \cos^2 \theta + \sin^2 \theta \cos 120^\circ = \frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2}.$$

Böylece

$$\cos \theta = -\sqrt{\frac{1 + 2 \cos 108^\circ}{3}},$$

burada negatif işaret, dışa yönelen geniş açıyı seçer. Dolayısıyla,

$$\theta = 110.905 \dots^\circ.$$

İstenen tahmin

$$\boxed{\theta \approx 111^\circ}.$$

3.5 — Düzlemsellikten sapma

Sorudaki tanımları kullanırsak,

$$\delta = \theta - 90^\circ,$$

şu sonuçları elde ederiz:

$$\delta_{\text{dodekahedran}} = 110.905 \dots^\circ - 90^\circ \approx 20.9^\circ,$$

ve

$$\delta_{\text{ovalen}} = 90^\circ - 90^\circ = 0^\circ.$$

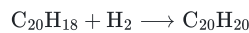
Dolayısıyla, **ovalen birleşimi düzlemseldir**.

3.6 — Dodekahedren ve ovalenin hidrojenlenmesinin karşılaştırılması

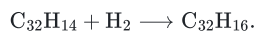
Dışbükey kafes stereokimyasına sahip **dodekahedren**, $C_{20}H_{18}$, şu şekilde gösterilir:

$C12=C3[C@@H]4[C@@H]5[C@H]1[C@@H]1[C@@H]6[C@H]2[C@@H]2[C@H]3[C@@H]3[C@H]4[C@@H]4[C@H]5[C@H]1[C@@H]1[C@H]6[C@H]2[C@H]3[C@H]4$
Hidrojen, **dihidrojen**, H_2 , biçimindedir: $[H][H]$.

Denkleştirilmiş katılma tepkimeleri



ve



İlk ürün dodekahedrandır. İkincisi, **işaretlenmiş merkez bağda hidrojenlenmiş dihidroovalen** olup atomların bağlanma düzenini gösteren SMILES ifadesi şöyledir:

$C1=C2C=CC3=CC=C4C=CC5=CC6=C7C8=C9C(=C1C=CC9=CC=C8C=C6)C1C2=C3C4=C5C71$

Soru, bu ikinci üründeki iki yeni karbon–hidrojen bağının bağlı stereokimyasını belirtmemektedir.

Hidrojenlenme, tepkimeye giren iki karbon atomunu yaklaşık sp^2 bağlanmasından sp^3 bağlanmasına doğru dönüştürür.

Dodekahedrende kafes, başlangıçta doymamış olan bu karbon atomlarını, zaten tetrahedrale yakın, belirgin biçimde piramidal geometrilere zorlar. Bu nedenle çift bağ gerilim altındadır. Hidrojenlenme, tercih edilen bağlanma geometrisini mevcut kafese çok daha uygun hâle getirir.

Ovalende başlangıçtaki düzlemsel iskelet, sp^2 karbonuna uygundur. Hidrojenlenme, yaklaşık olarak düzlemsel kaldığı varsayılan bir iskelete tetrahedral geometriyi tercih eden karbon atomları ekleyerek bunların geometrik gerilimini artırır.

Dolayısıyla, iskelet önemli ölçüde hareket etmese bile hidrojenlenme, dodekahedrenin geometrik uyumunda daha büyük bir iyileşme sağlar:

$$\Delta H_{\text{hyd}}(\text{dodekahedren}) < \Delta H_{\text{hyd}}(\text{ovalen}).$$

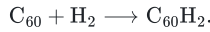
Entalpi değişiminin daha negatif olması, **dodekahedrenin hidrojenlenmesinin daha ekzotermik** olduğu anlamına gelir. Bu gerekçe, belirtilen lokalize bağ modelini kullanır; aromatik kararlılığa başvurmak gerekmez.

3.7 — Üç bileşik arasında en ekzotermik katılma

Buckminsterfulleren, C_{60} , kesik ikosahedral bir kafese sahiptir. Bağların açıkça belirtildiği bir SMILES gösterimi şöyledir:

C12=C3C4=C5C6=C7C3=C3C8=C1C1=C9C8=C8C%10=C%11C%12=C%13C%14=C%15C%16=C%17C%18=C%19C%20=C(C4=C2C2=C1C1=C4C9=C9C8=C%11C8=C

Biçimsel hidrojenlenme tepkimesi



Her iki hidrojenin işaretlenmiş bağa kafesin dışından katılması durumunda ürün **1,2-dihidro[60]fulleren** olup şu şekilde gösterilir:

C12=C3C4=C5C6=C1C1=C7C2=C2C8=C3C3=C4C4=C9C%10=C3C3=C8C8=C%11C%12=C%13C%14=C%11C3=C%10C3=C%14[C@H]%10C%11=C3C9=C3C4=C5C4

C_{60} 'ın karbon birleşimleri piramidaldir; ancak soruda bunların düzlemsellikten sapmasının dodekahedrandakinden daha küçük olduğu belirtilmektedir.

Dolayısıyla geometrileri, belirgin biçimde piramidal olan dodekahedral kafes ile düzlemsel ovalen arasında yer alır.

Bu nedenle, gerilime dayalı hidrojenlenme entalpisi sıralaması

$$\Delta H_{\text{hyd}}(\text{dodekahedren}) < \Delta H_{\text{hyd}}(C_{60}) < \Delta H_{\text{hyd}}(\text{ovalen}).$$

Dolayısıyla, **dodekahedren en ekzotermik katılmayı verir.**

3.8 — En az ekzotermik katılma

Aynı sıralamaya göre, **ovalen en az ekzotermik katılmayı verir.** Düzlemsel karbon iskeleti, yeni oluşan sp^3 merkezleri için en az elverişli sabit geometriyi sağlar.

3.9 — Düzlemsellikten sapması en az olan birleşim

Üç birleşim şunları içerir:

Birleşim	Karbon atomunda bulunan halkalar	İdeal halka açılarının toplamı	360°'ye göre açığı eksikliği
A	Bir beşgen ve iki altıgen	$108^\circ + 120^\circ + 120^\circ = 348^\circ$	12°
B	Üç altıgen	$3(120^\circ) = 360^\circ$	0°
C	İki beşgen ve bir altıgen	$108^\circ + 108^\circ + 120^\circ = 336^\circ$	24°

Üç düzgün altıgen, herhangi bir açığı eksikliği olmadan bir düzlemde buluşabilir. Dolayısıyla,

$$\text{Düzlemsellikten sapması en az olan B'dir.}$$

Bu açığı eksiklikleri yerel eğriliği karşılaştırır; kendileri, 3.5'te tanımlanan eksene dayalı sapma açıları değildir. Gerçek bir eğri fullerende, halkadaki küçük biçim bozulmaları üç altıgenli bir birleşimin düzlemsellikten hafifçe sapmasına yol açabilir.

3.10 — Düzlemsellikten sapması en fazla olan birleşim

C birleşimi iki beşgen içerir ve en büyük açığı eksikliğine sahiptir. Düzlemsel bir düzenlemeden yerel olarak en fazla uzaklaşmayı gerektirir:

$$\text{Düzlemsellikten sapması en fazla olan C'dir.}$$

Sıralama şöyledir:

$$B < A < C.$$

3.11 — Hidrojen katılması için en elverişli bağ

9 numaralı bağ, iki beşgenin ortak kenarıdır. Dolayısıyla bu bağın **her iki ucu** da iki beşgen içeren, belirgin biçimde eğri birleşimlerde yer alır.

Bu bağdaki hidrojenlenme, tepkimeye giren her iki karbon atomunu da mevcut geometrinin bu değişime en elverişli olduğu yerde sp^3 bağlanmasına doğru dönüştürür. Bu nedenle, işaretlenmiş yerler arasında gerilim açısından en büyük avantajı sağlar:

$$\text{9 numaralı bağ.}$$

3.12 — İki küresel fullerendeki ortalama sapma

Karşılaştırılabilir karbon–karbon uzaklıkları için, daha büyük kafesin yarıçapı daha büyüktür. Bir kürenin yarıçapı arttıkça eğriliği azalır; dolayısıyla komşu bağ doğrultuları daha küçük kafes boyunca daha keskin biçimde değişir.

Bu nedenle,

$$C_{60} \text{ için ortalama düzlemsellikten sapma daha büyüktür.}$$

Somut bir moleküler tanımlayıcı olarak, C_{60} kafesine leapfrog dönüşümü uygulanarak oluşturulan **ikosahedral bir C_{180} fullereninin** SMILES gösterimi şöyledir:

C12=C3C4=C5C6=C7C8=C9C%10=C%11C8=C8C%12=C7C7=C5C5=C%13C%14=C7C7=C%15C%14=C%14C%16=C%13C%13=C%17C%18=C%19C%20=C%17C%16=C

Bu, yapısı açıkça tanımlanmış temsili bir örnektir; yarıçapa dayalı gerekçe belirli bir C₁₈₀ izomerini gerektirmez. SMILES, kafesin küresel konformasyonunu değil, atomlarının bağlanma düzenini belirtir.

3.13 — Gram başına oluşum entalpileri

Grafit, C, yaklaşık olarak düzlemsel sp^2 ortamlarında bulunan karbon atomlarının oluşturduğu geniş tabakalardan oluşur. Periyodik bir katıdır; dolayısıyla sonlu bir moleküler SMILES gösterimi yoktur; atomik SMILES gösterimi olan [C] grafiti temsil etmez.

Sorunun geometrik modeli çerçevesinde:

- Grafitte eğriliğin yol açtığı piramidalleşme gerilimi esasen yoktur.
- C₁₈₀'da bir miktar eğrilik gerilimi vardır.
- C₆₀'ta karbon atomu başına eğrilik gerilimi daha fazladır.

Özgül standart oluşum entalpisini şu şekilde tanımlayalım:

$$h_f^\circ = \frac{\Delta_f H^\circ}{M},$$

burada $\Delta_f H^\circ$, kJ mol⁻¹ biriminde; M ise g mol⁻¹ birimindedir. Bu durumda h_f° , kJ g⁻¹ birimindedir.

Grafit, karbonun standart referans hâlidir; bu nedenle standart oluşum entalpisi sıfırdır. İstenen sıralama şöyledir:

$$h_f^\circ(C_{60}) > h_f^\circ(C_{180}) > h_f^\circ(\text{grafit}) = 0 \quad \text{birim: kJ g}^{-1}.$$

Bunlara karşılık gelen oluşum tepkimeleri



Sayısal oluşum entalpileri verilmediğinden yalnızca sıralama elde edilebilir.

3.14 — Potansiyel enerji diyagramı

İki yol aynı miktarda karbon için karşılaştırılmalıdır: bir C₁₈₀ kafesine karşı üç C₆₀ kafesi.

C₁₈₀'ın gram başına oluşum entalpisi daha düşük olduğundan,

$$\Delta_f H^\circ(C_{180}) < 3\Delta_f H^\circ(C_{60}).$$

Dolayısıyla, C₁₈₀'ın son enerjisi 3 C₆₀'ünün **altında** olmalıdır. Eşdeğer olarak, atom sayıları bakımından denkleştirilmiş biçimsel dönüşüm



bu modelde enerjinin azalması yönündedir; bu denklem doğrudan bir mekanizma olduğunu ileri sürmez.

Buna rağmen, hızlı oluşum süreci çok daha fazla C₆₀ üretir. Soruda amaçlanan kinetik yorumda, 3 C₆₀'a giden yolun aktivasyon engeli daha küçüktür.

Bu nedenle istenen grafik şu özelliklere sahip olmalıdır:

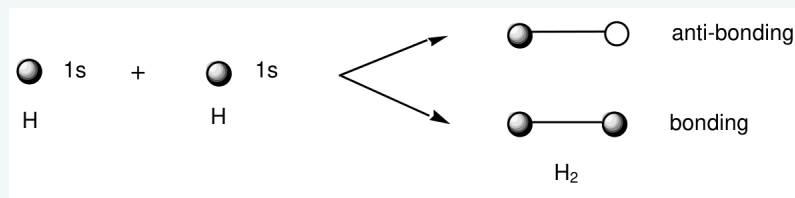
- Yatay eksen **tepkiye ilerlemesi**, dikey eksen **potansiyel enerji** bulunmalıdır.
- İki eğri **aynı giren enerjisinden** başlamalıdır.
- 3 C₆₀ olarak etiketlenmiş eğrinin **tepe noktası daha düşük** olmalı ve eğri **daha yüksek ürün enerjisinde** sonlanmalıdır.
- C₁₈₀ olarak etiketlenmiş eğrinin **tepe noktası daha yüksek** olmalı ve eğri **daha düşük ürün enerjisinde** sonlanmalıdır.

Dolayısıyla, belirtilen karşılaştırma çerçevesinde 3 C₆₀ kinetik açıdan, C₁₈₀ ise termodinamik açıdan daha elverişlidir. Verilen bilgiler, belirtilmemiş girenlere göre mutlak ürün enerjilerini belirlemez.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

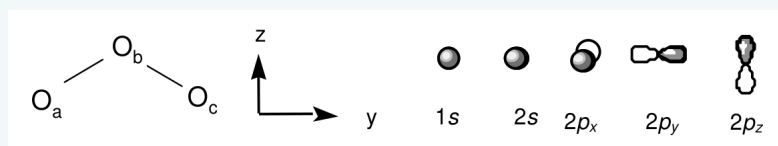
Soru 4: Ozonun moleküler orbitalleri ve Walsh diyagramı

İki hidrojen atomu bir araya geldiğinde, 1s atomik orbitalleri birleşerek bağ yapan ve karşıt bağ yapan moleküler orbitalleri oluşturur:



Benzer biçimde, molekülün simetrisini dikkate alarak daha karmaşık atomların atomik orbitallerini birleştirip moleküler orbitaller oluşturabiliriz.

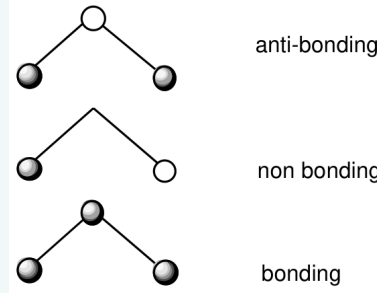
Avustralya bumerangi biçimindeki ozon molekülünü, O₃, ele alalım. Oksijen atomlarını aşağıdaki gibi (yz düzleminde) yerleştirebilir ve her atomda $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$ ve $2p_z$ orbitallerinin bulunduğunu varsayabiliriz.



O_a ve O_c atomları "simetri yoluyla birbiriyle ilişkilidir" ve bu atomlardaki 1s orbitalleri simetrik ve antisimetrik birleşimler oluşturur:



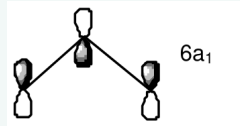
Bu molekülde, O_b üzerindeki 1s atomik orbitali simetrik olarak sınıflandırılır. Bu orbital, yukarıda verilen O_a ve O_c orbitallerinin simetrik birleşimiyle (ancak antisimetrik birleşimiyle değil) birleşerek bağ yapan ve karşıt bağ yapan moleküler orbitalleri oluşturabilir. Antisimetrik birleşim bağ yapmayandır. Sonuçta elde edilen üç moleküler orbital şunlardır:



4.1 Cevap kâğıdında benzer bir yaklaşım kullanarak $2s$, $2p_x$, $2p_y$ ve $2p_z$ atomik orbitallerinin ayrı ayrı etkileşiminden doğan moleküler orbitalleri oluşturunuz. (Önce O_a ve O_c orbitallerinin simetrik ve antisimetrik birleşimlerini oluşturmaya unutmayınız.)

Şimdi bu moleküler orbitalleri artan enerji sırasına göre yeniden düzenleyebiliriz. Bu yaklaşım diğer üç atomlu moleküllere de genellenebilir. Bu orbitallerin enerjileri, açılal bir üç atomlu molekülde (ozon gibi), doğrusal bir moleküldekinden (karbon dioksit gibi) farklıdır. Orbital enerjisindeki değişim, cevap kâğıdında gösterildiği gibi, XY_2 molekülleri için bir "Walsh diyagramı" ile gösterilebilir. Bu diyagramda her orbitalin enerjisi, $Y-X-Y$ bağ açısına karşı çizilmiştir. Orbitalere, "simetri etiketleri" adını verdiğimiz etiketler atanmıştır.

Walsh diyagramında belirtilen $6a_1$ orbitali aşağıda gösterilmiştir.



4.2 Bağ açısı 90° 'den 180° 'ye değişirken $6a_1$ orbitalinin enerjisi neden bu kadar hızlı artar?

Geometriyi yalnızca elektron içeren moleküler orbitaller etkiler ve iki elektron içeren bir orbital, tek elektron içeren bir orbitalden daha fazla etkiye sahiptir. Örneğin, O_3 24 elektrona sahiptir; dolayısıyla 135° bağ açısında $6a_1$ 'e kadar olan orbitallerin her biri iki elektron içerir. Bu nedenle, ozonun en düşük enerjili geometrisi (sterik itme ve $4b_2$, $1a_2$ ve $6a_1$ orbitallerinin zıt yöndeki enerji değişimleri dikkate alındığında) muhtemelen Walsh diyagramının sol tarafına doğrudur; bu da gözlenen 116° bağ açısıyla uyumludur.

4.3 135° bağ açısında, BO_2 , CO_2 , NO_2 ve FO_2 moleküllerinin elektron içeren en yüksek enerjili orbitalleri hangileridir?

4.4 BO_2 , CO_2 ve O_3 moleküllerinin bağ açılarının sırasıyla 180° , 180° ve 116° olduğu deneysel olarak bilinmektedir. Cevap kâğıdındaki Walsh diyagramını kullanarak NO_2 ve FO_2 moleküllerinin O_3 'ten daha fazla mı yoksa daha az mı bükülmüş olduğunu tahmin ediniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 4.1:** Her atomik orbital kümesi üç moleküler orbital verir; böylece **12 orbital** oluşur. Katsayı işaretleri (a , b , c) sırasıyla verildiğinde, açılal geometri çizimindeki bağ yapan, bağ yapmayan ve karşıt bağ yapan düzenler şunlardır:
- $2s$ ve $2p_x$: $(+, +, +)$, $(+, 0, -)$, $(+, -, +)$.
- $2p_y$ ve $2p_z$: $(+, -, +)$, $(+, 0, -)$, $(+, +, +)$.

Bunlar ozonu, O_3 , $[O-][O+]=O$, betimler. $2p_z$ örtüşmesinin niteliği, molekül doğrusal hâle geldiğinde değişir.

- 4.2:** $6a_1$ 'de birbirine bakan ve aynı fazda olan loblar, açı açıldıkça bağ yapan örtüşmelerini kaybeder. 180° 'de komşu $2p_z$ orbitalleri zıt fazlarda yanıl olarak örtüşür; bu da karşıt bağ yapan bir etkileşime ve çok daha yüksek bir enerjiye yol açar.
- 4.3:** 135° 'de elektron içeren en yüksek enerjili orbitaller şunlardır:
- Bor dioksit, BO_2 , $O=B[O]$: $4b_2$, **tek elektron içerir**.
- Karbon dioksit, CO_2 , $O=C=O$: $4b_2$, **iki elektron içerir**.
- Azot dioksit, NO_2 , $[O-][N+]=O$: $6a_1$, **tek elektron içerir**.
- Sorudaki $O-F-O$ modeline göre flor dioksit, FO_2 , $[O-][F+][O]$: $2b_1$, **tek elektron içerir**.
- 4.4:** Azot dioksidin ozondan **daha az bükülmüş** olduğu ve açısının 116° 'den **büyük** olduğu tahmin edilir. Belirtilen modeldeki flor dioksidin **daha fazla bükülmüş** olduğu ve açısının 116° 'den **küçük** olduğu tahmin edilir.

Çözüm

Yukarıdaki SMILES gösterimleri, atomların bağlanma düzenini ve temsili yerelleşmiş elektronik yapıları belirtir. Moleküler orbitallerin fazlarını, rezonans delokalizasyonunu veya bağ açıları göstermezler. Özellikle flor dioksit gösterimi, sorudaki XY_2 modelinde örtük olarak yer alan, florun merkezde bulunduğu $O-F-O$ düzenini izler.

4.1 — Moleküler orbitallerin oluşturulması

$\phi_{a,q}$, $\phi_{b,q}$ ve $\phi_{c,q}$, üç atom üzerindeki q türü atomik orbitalleri gösterebilir. Her atomda aynı ortak eksenleri kullanınız: bir p_q orbitalinin pozitif lobu $+q$ yönünü gösterir.

Önce, normalizasyonu belirtmeden, uç atom orbitallerinin iki birleşimini oluşturunuz:

$$T_q^+ = \phi_{a,q} + \phi_{c,q}, \quad T_q^- = \phi_{a,q} - \phi_{c,q}.$$

Uç atomların yerlerini değiştiren xz düzlemine göre yansımayı ele alınız.

- $2s$, $2p_x$ ve $2p_z$ için bu yansıma, tek tek orbitallerin fazını tersine çevirmez. Dolayısıyla T_q^+ simetrik, T_q^- ise antisimetrik.
- $2p_y$ için yansıma, y işaret değiştirdiği için orbitalin fazını tersine çevirir. Bu nedenle T_y^+ antisimetrik, T_y^- ise simetrik.

Merkezdeki $2p_y$ orbitali de bu yansıma göre antisimetrik. Merkezdeki diğer üç orbital simetrik. Dolayısıyla **her kümede T_q^+ , merkezdeki karşılık gelen orbitalle etkileşmek için gerekli simetriye sahiptir.**

Eksiksiz olması için, belirtilen koordinat sistemindeki tam simetri etiketleri aşağıda verilmiştir:

Atomik orbital kümesi	Uç orbitallerin toplamı T_q^+	Uç orbitallerin farkı T_q^-	Merkezdeki orbital
$2s$	a_1	b_2	a_1
$2p_x$	b_1	a_2	b_1
$2p_y$	b_2	a_1	b_2
$2p_z$	a_1	b_2	a_1

T_q^+ 'nin merkezdeki orbitalle, birbirlerine göre mümkün olan iki faz düzeninde birleştirilmesi iki moleküler orbital üretir. Uç orbitallerin farkı T_q^- 'ye merkez atomun katkısı sıfırdır ve bu birleşim, soruda istenen aynı etkileşimler yoluyla oluşturma yaklaşımında bağ yapmayandır.

İstenen çizimler aşağıdaki faz düzenleriyle belirtilebilir. İşaretler, (a, b, c) sırasıyla **atomik orbitallerin bütününe ait katsayıları** ifade eder; katsayıların büyüklüklerini belirlemez.

Atomik orbital kümesi	Açısal geometri çizimindeki bağ yapan düzen	Bağ yapmayan düzen	Açısal geometri çizimindeki karşıt bağ yapan düzen
$2s$	$(+, +, +)$	$(+, 0, -)$	$(+, -, +)$
$2p_x$	$(+, +, +)$	$(+, 0, -)$	$(+, -, +)$
$2p_y$	$(+, -, +)$	$(+, 0, -)$	$(+, +, +)$
$2p_z$	$(+, -, +)$	$(+, 0, -)$	$(+, +, +)$

Bunları doğru biçimde çizmek için:

- $2s$: Bağ yapan orbital için aynı fazda üç küre kullanınız. Karşıt bağ yapan orbital için merkezdeki kürenin fazını tersine çeviriniz.
- $2p_x$: Üç orbitali de molekül düzlemine dik çiziniz. Düzlemin aynı tarafındaki karşılık gelen loblar, bağ yapan orbitalde aynı fazdadır. Karşıt bağ yapan orbital için merkezdeki orbitalin fazını tersine çeviriniz.
- $2p_y$: Yatay p orbitalleri çiziniz. Her iki bağ boyunca birbirine bakan lobların aynı fazda olması için merkezdeki orbitalin fazını uç orbitallere göre tersine çeviriniz.
- $2p_z$: Düşey p orbitalleri çiziniz. Açısal geometrideki bağ yapan düzende, merkezdeki aşağı yönlü lob ile uçlardaki her iki yukarı yönlü lob aynı fazdadır. Bu, $6a_1$ için gösterilen faz düzenidir.

Bağ yapmayan orbitallerin her birinin çiziminde merkezdeki orbitali çizime dâhil etmeyiniz ve iki uç orbitalin katsayılarına zıt işaretler veriniz. Herhangi bir çizimde bütün işaretlerin tersine çevrilmesi, fiziksel orbitali değiştirmez.

Böylece,

$$4 \text{ atomik orbital kümesi} \times 3 \text{ küme başına moleküler orbital} = \boxed{12 \text{ moleküler orbital}}.$$

$2p_z$ için bağ yapmaya ilişkin açıklamalar açısal geometriyi ifade eder; molekül doğrusal hâle gelirken bu açıklamalar değişmeden geçerli kalmaz.

4.2 — $6a_1$ 'in enerjisinin neden hızla arttığı

Gösterilen $6a_1$ orbitalinde, uçlardaki $2p_z$ orbitallerinin katsayıları aynı işaretliken merkezdeki orbitalin katsayısı zıt işaretlidir:

$$\psi_{6a_1} \sim \phi_{a,z} - \lambda \phi_{b,z} + \phi_{c,z}, \quad \lambda > 0.$$

Açısal geometride, merkezdeki aşağı yönlü lob, uçlardaki yukarı yönlü loblara bakar ve birbirine bakan bu loblar aynı fazdadır. Bu, bağ yapan bir katkı sağlar.

Bağ açısı θ ise, bir bağ doğrultusunun z eksenine üzerindeki izdüşümünün büyüklüğü şöyledir:

$$\cos\left(\frac{\theta}{2}\right).$$

θ , 180° 'ye doğru arttıkça bu izdüşüm sıfıra düşer: örtüşmenin enerjisi düşüren uç uca bileşeni ortadan kalker.

180° 'de atomlar y doğrultusu boyunca yer alır. Bu durumda $2p_z$ orbitalleri paraleldir ve yanal olarak örtüşür. Merkezdeki orbitalin katsayısı uç orbitallerinkine zıt işaretli olduğundan, komşu loblar zıt fazlarda örtüşür. Etkileşim artık π -karşıt bağ yapıcıdır.

Bağ yapan örtüşmenin kaybolması ve karşıt bağ yapan örtüşmenin gelişmesi birlikte enerjideki hızlı artışı açıklar.

4.3 — 135°'de elektron içeren en yüksek enerjili orbitaller

Her nötr molekülün içerdiği elektron sayısı

$$N_e = Z_X + 2Z_O,$$

olup burada $Z_O = 8$ 'dir.

Cevap kâğıdındaki Walsh diyagramında, 135°'de sınır orbitallerinin sıralaması şöyledir:

$$1a_2 < 4b_2 < 6a_1 < 2b_1.$$

Soruda, ozonun 24 elektronunun $6a_1$ dâhil olmak üzere bu orbitale kadar tüm orbitalleri ikişer elektronla doldurduğu belirtilmektedir. Dolayısıyla, ardışık sınır düzeylerine şu elektronlar yerleşir:

Orbital	Bu düzeye yerleşen elektronlar
$1a_2$	19. ve 20.
$4b_2$	21. ve 22.
$6a_1$	23. ve 24.
$2b_1$	25. ve 26.

Bu düzeyler doldurulduğunda şu sonuçlar elde edilir:

Molekül	Toplam elektron sayısı	Elektron içeren en yüksek enerjili orbital	Bu orbitaledeki elektron sayısı
BO ₂	$5 + 2(8) = 21$	$4b_2$	1
CO ₂	$6 + 2(8) = 22$	$4b_2$	2
NO ₂	$7 + 2(8) = 23$	$6a_1$	1
FO ₂	$9 + 2(8) = 25$	$2b_1$	1

Tek sayıda elektrona sahip türlerde, elektron içeren en yüksek enerjili orbital aynı zamanda tek elektron içeren moleküler orbitaldir.

4.4 — Bükülmenin ozonla karşılaştırılması

Walsh yaklaşımı, elektron içeren orbitallerin enerjilerinin açıyla nasıl değiştiğini, bu orbitallerdeki elektron sayılarıyla ağırlıklandırarak karşılaştırır.

Azot dioksit: Ozona kıyasla $6a_1$ 'de bir elektron daha az içerir. $6a_1$, bükülmeyle güçlü biçimde kararlı hâle geldiğinden, tek elektron içermesi, iki elektron içermesine göre bükülme yönünde daha zayıf bir eğilim sağlar. Bu nedenle, diğer elektron içeren orbitallerin daha büyük açı yönündeki rakip eğilimi görece olarak daha fazla etkiye sahip olur.

Dolayısıyla,

$$\theta(\text{NO}_2) > 116^\circ : \quad \text{azot dioksit ozondan daha az bükülmüştür.}$$

Flor dioksit: İki elektron içeren $6a_1$ orbitalini korur ve $2b_1$ 'e bir elektron ekler.

$2b_1$ orbitali, düzlem dışındaki $2p_x$ orbitallerinin karşıt bağ yapan birleşimidir:

$$\psi_{2b_1} \sim \phi_{a,x} - \mu\phi_{b,x} + \phi_{c,x}, \quad \mu > 0.$$

Merkez ile uçlar arasındaki etkileşimleri karşıt bağ yapıcı olsa da iki uç orbitali **aynı fazdadır**. Merkez ile uç atom arasındaki uzaklık r sabit tutulduğunda, uç atomlar arasındaki uzaklık şöyledir:

$$d_{ac} = 2r \sin\left(\frac{\theta}{2}\right).$$

Bükülme, d_{ac} 'yi azaltarak aynı fazdaki uç loblar arasındaki enerjiyi düşüren etkileşimi güçlendirir. Böylece $2b_1$, bükülmeyle kararlı hâle gelir. Bu orbitale elektron yerleşmesi, daha küçük bir açı yönünde ek bir eğilim oluşturur.

Dolayısıyla nitel tahmin şudur:

$$\theta(\text{FO}_2) < 116^\circ : \quad \text{flor dioksit ozondan daha fazla bükülmüştür.}$$

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 5: Altının siyanürle ekstraksiyonu

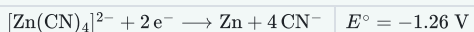
Metalik altın sıklıkla alüminosilikat kayalarlarda bulunur ve diğer mineraller arasında ince dağılmış hâldedir. Kırılmış kayacın hava verilmiş sodyum siyanür çözeltisiyle işleme tabi tutulmasıyla özütlenebilir. Bu işlem sırasında metalik altın yavaşça suda çözünen $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ kompleksine dönüşür (tepkime 1).

Dengeye ulaşıldıktan sonra sulu faz pompalanarak ayrılır ve altın kompleksi, $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ kompleksine dönüşen çinko ile tepkimeye sokularak metalik altın bu fazdan geri kazanılır (tepkime 2).

5.1 (1) ve (2) tepkimeleri için denkleştirilmiş iyon denklemlerini yazınız.

Doğadaki altın sıklıkla gümüşle alaşım hâlinde; gümüş de hava verilmiş sodyum siyanür çözeltisiyle yükseltgenir.

5.2 $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ bakımından 0.0100 M ve $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ bakımından 0.0030 M olan bir çözeltinin beş yüz litresi (500 L), başlangıç hacminin üçte birine kadar buharlaştırılmış ve çinko (40 g) ile işleme tabi tutulmuştur. Standart koşullardan sapmanın önemsiz olduğunu ve tüm bu redoks tepkimelerinin esasen tamamlanmaya kadar ilerlediğini varsayarak, tepkime durduktan sonraki $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ ve $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ derişimlerini hesaplayınız.



$[\text{Au}(\text{CN})_2]^- + e^- \longrightarrow \text{Au} + 2 \text{CN}^-$	$E^\circ = -0.60 \text{ V}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + e^- \longrightarrow \text{Ag} + 2 \text{CN}^-$	$E^\circ = -0.31 \text{ V}$

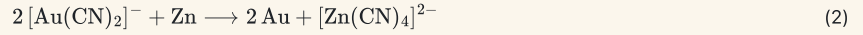
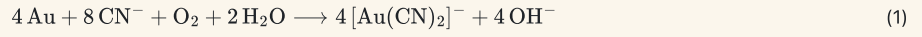
5.3 $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, belirli koşullarda çok kararlı bir kompleksir. Altının molce %99'unu çözeltide siyanür kompleksi biçiminde tutmak için gerekli sodyum siyanür derişimi nedir? $\{[\text{Au}(\text{CN})_2]^- : K_f = 4 \times 10^{28}\}$

5.4 Bu işlemin yerini alabilecek alternatif altın ekstraksiyonu süreçleri geliştirmek için çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Neden? Cevap kâğıdındaki seçeneklerden birini seçiniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

• 5.1



• 5.2

$$[[\text{Au}(\text{CN})_2]^-] = 0.0300 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-] \approx 1.7 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

Gümüş, mevcut indirgeme kapasitesini tüketir; altın çözeltide kalır.

• 5.3

$$[\text{CN}^-]_{\text{free}} \approx 5 \times 10^{-14} \text{ mol L}^{-1}$$

Bu, dengedeki serbest siyanür derişimidir. Toplam analitik sodyum siyanür derişimi, bağlı siyanürü de hesaba katmalıdır.

- **5.4 Siyanürün çok zehirli olduğunu ve kullanımının çevre ve sağlık açısından ciddi tehlikeler yarattığını** belirten seçeneği seçiniz.

Çözüm

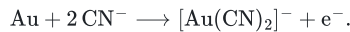
Çözümde kullanılan moleküler ve iyonik türlerin adları ve SMILES gösterimleri aşağıdadır. Koordinasyon komplekslerinin SMILES gösterimlerinde, siyanürün karbon atomunun metale elektron çifti verdiği koordinatif bağ gösterimi kullanılmıştır.

Formül	Adı	SMILES
NaCN	Sodyum siyanür	$[\text{Na}^+] \cdot [\text{C}^-] \# \text{N}$
CN^-	Siyanür iyonu	$[\text{C}^-] \# \text{N}$
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	Disiyanidoaurat(I) iyonu	$\text{N} \# [\text{C}^-] \rightarrow [\text{Au}^+] < - [\text{C}^-] \# \text{N}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	Disiyanidoarjenat(I) iyonu	$\text{N} \# [\text{C}^-] \rightarrow [\text{Ag}^+] < - [\text{C}^-] \# \text{N}$
$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	Tetrasiyanoçinkat(II) iyonu	$[\text{Zn}^{2+}] (< - [\text{C}^-] \# \text{N}) (< - [\text{C}^-] \# \text{N}) (< - [\text{C}^-] \# \text{N}) (< - [\text{C}^-] \# \text{N})$
Au^+	Altın(I) iyonu	$[\text{Au}^+]$
O_2	Dioksijen	$\text{O}=\text{O}$
H_2O	Su	o
OH^-	Hidroksit iyonu	$[\text{OH}^-]$

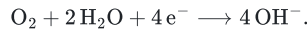
Altın(I) ve gümüş(I) kompleksleri, karbon üzerinden bağlanmış siyanür ligandlarıyla doğrusal yapıdadır; çinko(II) kompleksi ise tetrahedraldır. Bu geometriler SMILES gösterimlerinde belirtilmez. Elementel altın, gümüş ve çinkonun atom SMILES gösterimleri sırasıyla $[\text{Au}]$, $[\text{Ag}]$ ve $[\text{Zn}]$ şeklindedir; bunlar metallerin kristal örgülerini betimlemez.

5.1 — Denkleştirilmiş iyon denklemleri

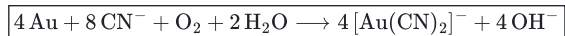
(1) tepkimesinde altın, 0 yükseltgenme basamağından +1 yükseltgenme basamağına yükseltgenir:



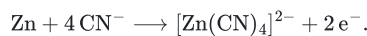
Hava verilmiş çözeltideki oksijen elektronları alır. Bazık çözeltide oksijenin indirgenme yarı tepkimesi şöyledir:



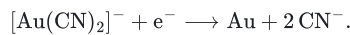
Altının yarı tepkimesi dört ile çarpılıp diğer yarı tepkimeyle toplandığında şu denklem elde edilir:



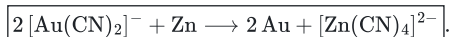
(2) tepkimesinde çinko, 0 yükseltgenme basamağından +2 yükseltgenme basamağına yükseltgenir:



Altın(I), metalik altına indirgenir:



Altının indirgenme yarı tepkimesi iki ile çarpılıp diğer yarı tepkimeyle toplandığında hem elektronlar hem de serbest siyanür sadeleşir:



5.2 — Çinko ile işlemden sonraki derişimler

Buharlaştırma hacmi değiştirir, ancak çözünmüş metal komplekslerinin madde miktarlarını korur:

$$n_{\text{Au},0} = (500 \text{ L})(0.0100 \text{ mol L}^{-1}) = 5.00 \text{ mol},$$

$$n_{\text{Ag},0} = (500 \text{ L})(0.0030 \text{ mol L}^{-1}) = 1.50 \text{ mol}.$$

Çözeltinin son hacmi şöyledir:

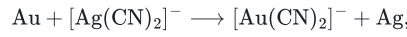
$$V_f = \frac{500}{3} \text{ L} = 166.7 \text{ L}.$$

Her iki kompleks de çinko tarafından indirgenebilir:

$$E_{\text{cell,Au}}^{\circ} = -0.60 - (-1.26) = +0.66 \text{ V},$$

$$E_{\text{cell,Ag}}^{\circ} = -0.31 - (-1.26) = +0.95 \text{ V}.$$

Gümüş kompleksinin indirgenme potansiyeli daha yüksektir. Ayrıca, metal olarak ayrılan altın da gümüş kompleksini indirgeyebilir:



bu tepkime için

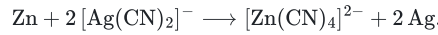
$$E_{\text{cell}}^{\circ} = -0.31 - (-0.60) = +0.29 \text{ V}.$$

Dolayısıyla, tepkimelerin tamamlanıncaya kadar ilerlediği yönündeki verilen yaklaşım altında, kayda değer miktarda gümüş kompleksi varken metalik altın kalmaz: mevcut indirgeme kapasitesi önce gümüşün metal olarak ayrılması için kullanılır.

$M(\text{Zn}) = 65.4 \text{ g mol}^{-1}$ kullanıldığında,

$$n_{\text{Zn}} = \frac{40 \text{ g}}{65.4 \text{ g mol}^{-1}} = 0.6116 \text{ mol}.$$

Çinkonun her molü iki mol elektron sağlarken, gümüş kompleksinin her molü bir mol elektron gerektirir:



Bunun sonucunda,

$$n_{\text{Ag deposited}} = 2n_{\text{Zn}} = 1.2232 \text{ mol} < 1.50 \text{ mol}.$$

Gümüşün tamamı metal olarak ayrılmadan çinkonun tamamı tüketilir. Bu nedenle kalan madde miktarları şöyledir:

$$n_{\text{Ag},f} = 1.50 - 1.2232 = 0.2768 \text{ mol}, \quad n_{\text{Au},f} = 5.00 \text{ mol}.$$

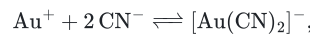
Çinko eklenmesiyle oluşabilecek hacim değişimi ihmal edildiğinde,

$$[[\text{Au}(\text{CN})_2]^{-}] = \frac{5.00}{500/3} = \boxed{0.0300 \text{ mol L}^{-1}},$$

$$[[\text{Ag}(\text{CN})_2]^{-}] = \frac{0.2768}{500/3} = 1.66 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \approx \boxed{1.7 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}}.$$

5.3 — Molce %99 kompleksleşme için siyanür derişimi

Oluşum dengesi şöyledir:



bu denge için

$$K_f = \frac{[[\text{Au}(\text{CN})_2]^{-}]}{[\text{Au}^{+}][\text{CN}^{-}]^2} = 4 \times 10^{28}.$$

Çözünmüş altının yalnızca serbest altın(I) ve onun disiyanido kompleksi biçiminde bulunduğu varsayılırsa, kompleksleşmiş kısmın 0.99 olması şu anlama gelir:

$$\frac{[[\text{Au}(\text{CN})_2]^{-}]}{[\text{Au}^{+}]} = \frac{0.99}{0.01} = 99.$$

Böylece, derişimlerin mol L^{-1} birimindeki sayısal değerleri kullanılarak,

$$[\text{CN}^{-}]^2 = \frac{99}{4 \times 10^{28}},$$

ve

$$[\text{CN}^{-}] = 4.97 \times 10^{-14} \text{ mol L}^{-1} \approx \boxed{5 \times 10^{-14} \text{ mol L}^{-1}}.$$

Bu, bu model kapsamında en az %99 kompleksleşme için gereken en düşük **serbest siyanür derişimidir**.

Toplam sodyum siyanür gereksinimi, komplekslere bağlanan siyanürü de içerir. Örneğin, siyanür bağlayan tek tür altınsa ve protonlanma ihmal edilirse,

$$C_{\text{CN,total}} = [\text{CN}^{-}] + 2[[\text{Au}(\text{CN})_2]^{-}] = [\text{CN}^{-}] + 1.98C_{\text{Au,total}}.$$

Dolayısıyla çok küçük olan serbest siyanür derişimi, tek başına toplam sodyum siyanür dozunu belirlemez.

5.4 — Alternatif süreçler aramanın nedeni

Siyanür çok zehirlidir. Siyanür içeren çözeltiler ve atıklar, özellikle sızıntıların veya kazara çevreye salımların ardından, çalışanları tehlikeye atabilir, suları kirlitebilir ve yaban hayatına zarar verebilir. Sağlık ve çevre açısından bu tehlikeler, alternatif ekstraksiyon süreçlerinin geliştirilmesini teşvik eder.

Bu nedenle cevap kağıdındaki uygun seçenek, **siyanürün zehirliliğini ve bunun çevresel sonuçlarını** belirten seçenektir.

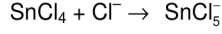
Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 6: Kalay(IV) halojenür kompleksleri: geometri, elektrosprey MS ve ^{119}Sn NMR

Karbonun aksine kalay, koordinasyon sayısını dördün üzerine çıkarabilir. Karbon gibi kalay da bir klorür bileşiği, SnCl_4 , oluşturur.

6.1 SnCl_4 için iki alternatif geometri çiziniz.

SnCl_4 gibi Lewis asitleri, klorür iyonu veya aminler gibi Lewis bazlarıyla tepkimeye girer. Klorür durumunda aşağıdaki iki tepkime gözlenir.



ve



6.2 SnCl_5^- için üç alternatif geometri çiziniz.

6.3 Değerlik Kabuğu Elektron Çifti İtmesi (VSEPR) kuramını kullanarak SnCl_5^- için hangi geometrinin tercih edilmesinin olası olduğunu öngörünüz.

6.4 SnCl_6^{2-} için üç alternatif geometri çiziniz.

6.5 VSEPR kuramını kullanarak bu geometrilerden hangisinin SnCl_6^{2-} için tercih edilmesinin olası olduğunu öngörünüz.

SnCl_6^{2-} içeren bir çözelti (tetrabütilamonyum tuzu olarak), negatif iyon elektrosprey kütle spektrometrisi (ESMS) ile incelenmiştir. Spektrumda $m/z = 295$ değerinde tek bir pik bulunmaktadır.

Bu türde gözlenen tek izotopların ^{120}Sn ve ^{35}Cl olduğunu varsayabilirsiniz.

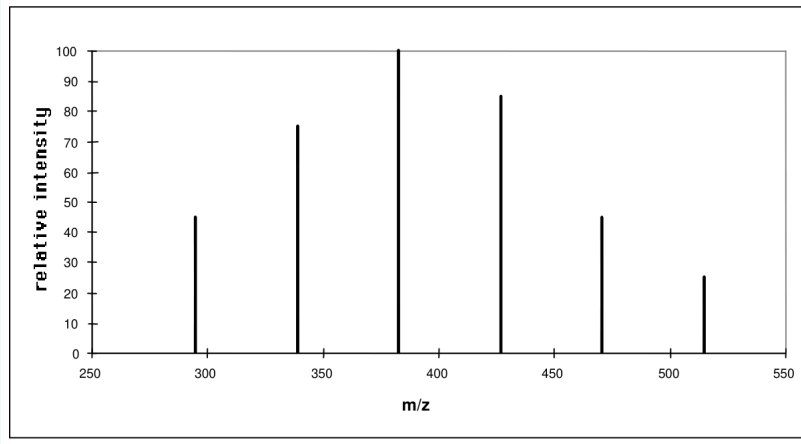
6.6 Bu teknikle saptanan, kalay içeren türün basit formülünü yazınız.

SnBr_6^{2-} içeren bir çözelti (tetrabütilamonyum tuzu olarak), negatif iyon elektrosprey kütle spektrometrisi (ESMS) ile incelenmiştir. Spektrumda $m/z = 515$ değerinde tek bir pik bulunmaktadır.

Bu türde gözlenen tek izotopların ^{120}Sn ve ^{79}Br olduğunu varsayabilirsiniz.

6.7 Bu teknikle saptanan, kalay içeren türün formülünü yazınız.

Eşmolar miktarlarda SnCl_6^{2-} ve SnBr_6^{2-} (tetrabütilamonyum tuzları olarak) karıştırılarak hazırlanan bir çözeltinin ESMS spektrumunda altı ana tür görülmektedir (Şekil 1).



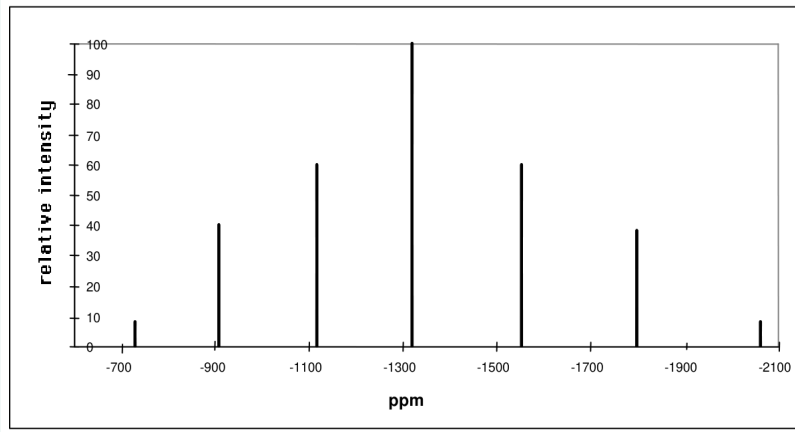
Şekil 1

6.8 Dört yeni türün her birinin basit formülünü yazınız.

Moleküllerin ^1H ve ^{13}C NMR spektroskopisi, farklı bir çevrede bulunan her bir proton ve ^{13}C çekirdeği için ayrı bir sinyal saptanmasını sağlar. Bu sinyaller, üzerinde uzlaşmış bir standart referans bileşiğe göre boyutsuz milyonda bir (ppm) ölçeğinde kaydedilir. Benzer biçimde, ^{119}Sn NMR, farklı bir çevrede bulunan her bir kalay atomu için bir sinyal verir.

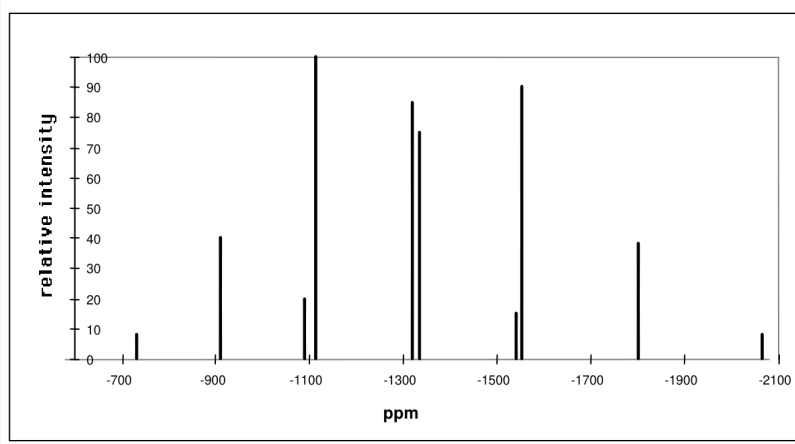
SnCl_6^{2-} çözeltisinin (tetrabütilamonyum tuzu olarak) ^{119}Sn NMR spektrumu, -732 ppm'de (tetrametilkalaya, Me_4Sn , göre) görülen tek bir sinyal içerir. SnBr_6^{2-} çözeltisinin (tetrabütilamonyum tuzu olarak) ^{119}Sn NMR spektrumu 2064 ppm'de görülür. Eşmolar miktarlarda SnCl_6^{2-} ve SnBr_6^{2-} karıştırılarak oluşturulan bir çözeltinin 60°C 'deki ^{119}Sn NMR spektrumu yedi pik içerir (Şekil 2).

6.9 Bu karışımда bulunan ve cevap şablonunda listelenen pikleri oluşturan kalay içeren türlerin basit formüllerini yazınız.



Şekil 2

Çözeltinin soğutulması bu ^{119}Sn NMR spektrumunda bir değişime yol açar ve -30°C 'de on pik gözlenir (Şekil 3).



Şekil 3

6.10 Bu çözeltide -30°C 'de bulunan ve -1092 ile -1115 , -1322 ile -1336 ppm'deki pikleri oluşturan, kalay içeren dört türün geometrilerini çiziniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

Aşağıdaki SMILES gösterimleri, atomların bağlanma düzenini temsil etmek için tekli bağlar kullanır. Formel negatif yükleri Sn üzerine yerleştirilmiştir; kalayın yükseltgenme basamağı +4 olarak kalır. Koordinasyon geometrisi ayrıca belirtilmiştir. **6.10**'daki izomere özgü SMILES gösterimleri, genişletilmiş oktahedral stereokimya gösterimi olan @OH1 kullanır.

- 6.1** Kalay(IV) klorür, SnCl_4 , $\text{Cl}[\text{Sn}](\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$: **tetrahedral** ve **kare düzlemsel**.
- 6.2** Pentakloridostannat(IV), $[\text{SnCl}_5]^-$, $\text{Cl}[\text{Sn}](\text{Cl})(\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$: **üçgen çift piramidal**, **kare piramidal** ve **beşgen düzlemsel**.
- 6.3** AX_5 'e karşılık gelen **üçgen çift piramidal**.
- 6.4** Hekzakloridostannat(IV), $[\text{SnCl}_6]^{2-}$, $\text{Cl}[\text{Sn}-2](\text{Cl})(\text{Cl})(\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$: **oktahedral**, **üçgen prizmatik** ve **altıgen düzlemsel**.
- 6.5** AX_6 'ya karşılık gelen **oktahedral**.
- 6.6** $[\text{SnCl}_5]^-$, pentakloridostannat(IV), $\text{Cl}[\text{Sn}](\text{Cl})(\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$; nominal $m/z = 295$.
- 6.7** $[\text{SnBr}_5]^-$, pentabromidostannat(IV), $\text{Br}[\text{Sn}](\text{Br})(\text{Br})(\text{Br})\text{Br}$; nominal $m/z = 515$.
- 6.8** Dört yeni iyon şunlardır:

m/z	Formül	Adı	SMILES
339	$[\text{SnCl}_4\text{Br}]^-$	Bromidotetrakloridostannat(IV)	$\text{Br}[\text{Sn}](\text{Cl})(\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$
383	$[\text{SnCl}_3\text{Br}_2]^-$	Dibromidotrikloridostannat(IV)	$\text{Br}[\text{Sn}](\text{Br})(\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$
427	$[\text{SnCl}_2\text{Br}_3]^-$	Tribromidodikloridostannat(IV)	$\text{Br}[\text{Sn}](\text{Br})(\text{Br})(\text{Cl})\text{Cl}$
471	$[\text{SnClBr}_4]^-$	Tetrabromidokloridostannat(IV)	$\text{Br}[\text{Sn}](\text{Br})(\text{Br})(\text{Br})\text{Cl}$

- **6.9 Şekil 2'de soldan sağa doğru yedi atama şöyledir:**

Pik	Formül	Adı	SMILES
1, –732 ppm	$[\text{SnCl}_6]^{2-}$	Hekzakloridostannat(IV)	<chem>Cl[Sn-2](Cl)(Cl)(Cl)(Cl)Cl</chem>
2	$[\text{SnCl}_5\text{Br}]^{2-}$	Bromidopentakloridostannat(IV)	<chem>Br[Sn-2](Cl)(Cl)(Cl)(Cl)Cl</chem>
3	$[\text{SnCl}_4\text{Br}_2]^{2-}$	Dibromidotetrakloridostannat(IV)	<chem>Br[Sn-2](Br)(Cl)(Cl)(Cl)Cl</chem>
4	$[\text{SnCl}_3\text{Br}_3]^{2-}$	Tribromidotrikloridostannat(IV)	<chem>Br[Sn-2](Br)(Br)(Cl)(Cl)Cl</chem>
5	$[\text{SnCl}_2\text{Br}_4]^{2-}$	Tetrabromidodikloridostannat(IV)	<chem>Br[Sn-2](Br)(Br)(Br)(Cl)Cl</chem>
6	$[\text{SnClBr}_5]^{2-}$	Pentabromidokloridostannat(IV)	<chem>Br[Sn-2](Br)(Br)(Br)(Br)Cl</chem>
7, –2064 ppm	$[\text{SnBr}_6]^{2-}$	Hekzabromidostannat(IV)	<chem>Br[Sn-2](Br)(Br)(Br)(Br)Br</chem>

- **6.10** Dört türün tamamı **oktahedraldir**. Atamalar **pik çiftlerine** yapılmıştır; her iki çiftin kendi içinde tekil bir atama yapılmamıştır:

Pik çifti / ppm	İzomer	İzomere özgü SMILES
–1092, –1115	cis -Dibromidotetrakloridostannat(IV), $[\text{SnCl}_4\text{Br}_2]^{2-}$	<chem>Br[Sn@OH1-2](Br)(Cl)(Cl)(Cl)Cl</chem>
–1092, –1115	trans -Dibromidotetrakloridostannat(IV), $[\text{SnCl}_4\text{Br}_2]^{2-}$	<chem>Br[Sn@OH1-2](Cl)(Cl)(Cl)(Cl)Br</chem>
–1322, –1336	fac -Tribromidotrikloridostannat(IV), $[\text{SnCl}_3\text{Br}_3]^{2-}$	<chem>Br[Sn@OH1-2](Br)(Br)(Cl)(Cl)Cl</chem>
–1322, –1336	mer -Tribromidotrikloridostannat(IV), $[\text{SnCl}_3\text{Br}_3]^{2-}$	<chem>Br[Sn@OH1-2](Br)(Cl)(Cl)(Cl)Br</chem>

Çözüm

Aşağıda kullanılan yardımcı iyonlar **klorür**, Cl^- , $[\text{Cl}-]$ ve **bromür**, Br^- , $[\text{Br}-]$ iyonlarıdır. **Tetrabütilamonyum**, $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]^+$, $\text{CCCC}[\text{N}^+](\text{CCCC})(\text{CCCC})\text{CCCC}$, karşı iyonları sağlar. **Tetrametilkalay**, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$, $\text{C}[\text{Sn}](\text{C})(\text{C})\text{C}$, NMR referansıdır.

6.1

İstenen iki çizim aşağıdaki gibi betimlenebilir:

- **Tetrahedral:** Sn atomunu düzgün bir tetrahedronun merkezine, her köşeye de bir Cl atomu yerleştiriniz. Tüm $\text{Cl}-\text{Sn}-\text{Cl}$ açıları yaklaşık 109.5° 'dir.
- **Kare düzlemsel:** Sn atomunu bir karenin merkezine, dört Cl atomunu da köşelerine yerleştiriniz. Beş atomun tamamı aynı düzlemde bulunur; komşu bağlar arasındaki açılar 90° , karşılıklı bağlar arasındakiler ise 180° 'dir.

Bunlar, koordinasyon sayısı dört için alternatif düzenlenmelerdir. Moleküler kalay(IV) klorürün olağan geometrisi tetrahedraldir.

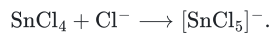
6.2

Beş ligand için üç alternatif şunlardır:

- **Üçgen çift piramidal:** Üç ekvatoryal Cl atomu, bir düzlemde Sn atomunu 120° 'lik aralıklarla çevreler. İki aksiyal Cl atomu bu düzlemin üstünde ve altında yer alır; aksiyal–aksiyal açı 180° , aksiyal–ekvatoryal açılar ise 90° 'dir.
- **Kare piramidal:** Dört Cl atomu, taban düzleminde Sn çevresinde bir kare oluşturur; beşinci atom, Sn atomunun üzerinde, düzleme dik eksen boyunca yer alır.
- **Beşgen düzlemsel:** Beş Cl atomunun tamamı ve Sn aynı düzlemde bulunur; Cl atomları, merkezi Sn olan düzgün bir beşgenin köşelerindedir. Komşu bağ doğrultuları arasındaki açı 72° 'dir.

6.3

Lewis asit–baz tepkimesi şöyledir:



İyonun değerlik elektronu sayısı

$$4 + 5(7) + 1 = 40$$

olur. Her uç klor atomuna üç ortaklanmamış elektron çifti verildiğinde 30 elektron kullanılır ve beş $\text{Sn}-\text{Cl}$ bağında 10 elektron kalır. Dolayısıyla merkez atomun **beş bağ yapan elektron çifti vardır ve ortaklanmamış elektron çifti yoktur**; bu da AX_5 VSEPR gösterimini verir.

Tercih edilen geometri **üçgen çift piramidal**dir. Bu geometride ligand çiftleri arasında 90° 'lik altı açı, 120° 'lik üç açı ve 180° 'lik bir açı bulunur. Kare piramitte çiftler arasında 90° 'lik sekiz açı bulunurken, düzlemsel beşgen 72° 'lik açısız ayrımlar oluşturur. Bu nedenle üçgen çift piramit, beş bağ bölgesinin tercih edilen dağılımını sağlar.

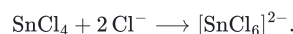
6.4

Koordinasyon sayısı altı olan üç düzenlenme şöyledir:

- **Oktahedral:** Sn atomu orijinde olacak şekilde ligandları $+x$, $-x$, $+y$, $-y$, $+z$, $-z$ yönlerinin altısı boyunca yerleştiriniz.
- **Üçgen prizmatik:** Üç Cl atomunu Sn atomunun üstünde bir eşkenar üçgenin köşelerine, diğer üçünü ise altta, bu üçgenle hizalı ve ona paralel bir üçgenin köşelerine yerleştiriniz. Karşılıklı gelen köşeler doğrudan birbirinin üstünde bulunur.
- **Altıgen düzlemsel:** Altı Cl atomunun tamamını düzgün bir altıgenin köşelerine, Sn atomunu da aynı düzlemde altıgenin merkezine yerleştiriniz.

6.5

Toplam katılma tepkimesi şöyledir:



Toplam değerlik elektronu sayısı şöyledir:

$$4 + 6(7) + 2 = 48.$$

Klor atomlarının ortaklanmamış elektron çiftleri 36 elektron içerir ve altı bağda 12 elektron kalır. Dolayısıyla merkez atomun altı bağ bölgesi vardır ve ortaklanmamış elektron çifti yoktur: AX_6 .

VSEPR, **oktahedral** bir düzenlenme öngörür. Her bağ doğrultusu çifti arasında ya 90° ya da 180° açı bulunur. Alternatif düzenlenmeler, düzlemsel altıgendeki 60° dahil olmak üzere daha küçük açısal ayrımlar oluşturur.

6.6

Verilen izotop kütle numaralarını atomik kütle birimi, u, cinsinden nominal kütleler olarak kullanınız. Sayısal m/z değeri, iyonun u cinsinden kütesinin, temel yük birimi cinsinden yükünün mutlak değerine bölünmesine eşittir.

n klorür ligandı içeren tek çekirdekli bir kalay(IV) kompleksi için yük dengesi $z = 4 - n$ verir. Bir anyon için,

$$\frac{120 + 35n}{n - 4} = 295.$$

Dolayısıyla,

$$120 + 35n = 295n - 1180 \implies n = 5, \quad z = -1.$$

Saptanan tür **pentakloridostannat(IV)** iyonudur:

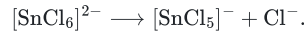
$$[SnCl_5]^{-}, \quad m = (120 + 5 \times 35)u = 295u, \quad m/z = 295.$$

Karşılaştırma için, parçalanmamış, koordinasyon sayısı altı olan dianyon şu değeri verir:

$$m/z = \frac{120 + 6(35)}{2} = 165,$$

bu da gözlenen pikle uyuşmaz.

Gözlemle uyumlu, denkleştirilmiş bir iyon dönüşümü şöyledir:



Bu, ayrıntılı bir elektrosprey mekanizmasına gerek duymadan uygun bileşimi ve yükü belirler.

6.7

Aynı yük dengesi bir bromür kompleksine uygulandığında,

$$\frac{120 + 79n}{n - 4} = 515.$$

Buradan,

$$120 + 79n = 515n - 2060 \implies n = 5, \quad z = -1.$$

Böylece saptanan iyon **pentabromidostannat(IV)** iyonudur:

$$[SnBr_5]^{-}, \quad m = (120 + 5 \times 79)u = 515u, \quad m/z = 515.$$

Parçalanmamış dianyon ise şu değeri verir:

$$m/z = \frac{120 + 6(79)}{2} = 297.$$

Buna karşılık gelen denkleştirilmiş dönüşüm şöyledir:



6.8

Koordinasyon sayısı beş olan karışık iyonların bileşimleri şöyledir:

$$[SnCl_{5-n}Br_n]^{-}, \quad n = 0, 1, \dots, 5.$$

Bir klor izotopunun bir brom izotopuyla değiştirilmesi, nominal kütleli şu miktarda artırır:

$$79u - 35u = 44u.$$

Sonuç olarak,

$$\frac{m}{u} = 120 + 35(5 - n) + 79n = 295 + 44n.$$

Bu iyonların tümünün yükü -1 olduğundan şu değerler elde edilir:

Br ligandı sayısı, n	m/z	Bileşim
0	295	$[SnCl_5]^{-}$
1	339	$[SnCl_4Br]^{-}$
2	383	$[SnCl_3Br_2]^{-}$
3	427	$[SnCl_2Br_3]^{-}$
4	471	$[SnClBr_4]^{-}$
5	515	$[SnBr_5]^{-}$

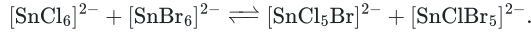
Dolayısıyla aradaki dört pik, **Cevaplar 6.8**'de listelenen dört karışık halojenür iyonuna karşılık gelir.

6.9

NMR, çözeltide bulunan, koordinasyon sayısı altı olan kompleksleri gözler. Halojenürlerin yeniden dağılımı, olası yedi bileşimi oluşturur:

$$[SnCl_{6-n}Br_n]^{2-}, \quad n = 0, 1, \dots, 6.$$

Örneğin, denkleştirilmiş bir yeniden dağılım tepkimesi şöyledir:



Tamamı klorür olan uç bileşimin sinyali -732 ppm'dedir. Şekil 2, tamamı bromür olan uç bileşimin sinyalini yaklaşık -2064 ppm'de gösterir. Aradaki rezonansların sıralanışı, Cl atomlarının art arda Br ile yer değiştirmesine atanır ve **Cevaplar 6.9**'daki soldan sağa atamaları verir.

60°C 'de, belirli bir bileşimin geometrik izomerleri, o bileşim için ortalama bir rezonans verecek kadar hızlı biçimde birbirine dönüşür. Soğutma, birbirine dönüşümlerini yavaşlatır ve ek sinyallerin ayrı ayrı gözlenmesini sağlar.

Beklenen farklı oktahedral geometrik izomer sayısı şöyledir:

Br ligandı sayısı	Geometrik olasılıklar	Ayrı ayrı gözlemlenmelerinde sinyal sayısı
0	Tek düzenlenme	1
1	Tek düzenlenme	1
2	cis, trans	2
3	fac, mer	2
4	İki Cl ligandına göre sınıflandırılan cis, trans	2
5	Tek düzenlenme	1
6	Tek düzenlenme	1
Toplam		10

Dolayısıyla gözlenen yedi pikten on pike geçiş, iki, üç ve dört bromür ligandı içeren bileşimlerin geometrik izomerlerinin ayrı ayrı gözlenmesiyle uyumludur.

6.10

-1092 ve -1115 ppm'deki çift, iki geometrik izomeri **cis** ve **trans** olan $[\text{SnCl}_4\text{Br}_2]^{2-}$ bileşimine aittir.

-1322 ve -1336 ppm'deki çift, iki geometrik izomeri **fac** ve **mer** olan $[\text{SnCl}_3\text{Br}_3]^{2-}$ bileşimine aittir.

Kesin çizimler için Sn atomunu orijine ve altı ligand konumunu $+x$, $-x$, $+y$, $-y$, $+z$, $-z$ yönleri boyunca yerleştiriniz. Konumları aşağıdaki gibi doldurunuz; Br tarafından doldurulmayan her konum Cl tarafından doldurulur.

izomer	Br konumları	Geometrik betimleme
cis - $[\text{SnCl}_4\text{Br}_2]^{2-}$	$+z, +x$	İki Br ligandı komşudur; $\text{Br}-\text{Sn}-\text{Br} = 90^\circ$.
trans - $[\text{SnCl}_4\text{Br}_2]^{2-}$	$+z, -z$	İki Br ligandı karşılıklıdır; $\text{Br}-\text{Sn}-\text{Br} = 180^\circ$.
fac - $[\text{SnCl}_3\text{Br}_3]^{2-}$	$+z, +x, +y$	Üç Br ligandı bir üçgen yüz üzerinde bulunur. Her $\text{Br}-\text{Sn}-\text{Br}$ açısı 90° 'dir.
mer - $[\text{SnCl}_3\text{Br}_3]^{2-}$	$+z, -z, +x$	İki Br ligandı karşılıklıdır. Üç Br ligandının tamamı Sn atomundan geçen bir düzlemde bulunur; aralarındaki ikili açılar $180^\circ, 90^\circ, 90^\circ$ 'dir.

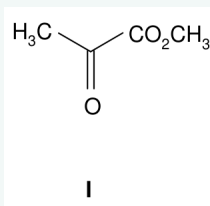
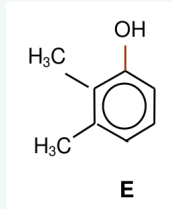
Verilen bilgiler bu **iki izomer çiftini** belirler. Her çiftteki hangi tekil rezonansın hangi izomere ait olduğunu tek bir biçimde belirlemez. Yalnızca bağıl pik yükseklikleri, izomerlerin popülasyonları ve NMR yanıtı hakkında ek varsayımlar olmadan bu atamayı belirleyemez.

Çözüm, resmi çözümlerle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 7: Aspergillus nidulans'ın aromatik laktonları ve D'nin bir sentezi

Bu soruyu okumak için gerekli yapılar cevap şablonunda gösterilmiştir.

Aspergillus nidulans mantarı, her biri soğuk sulu NaOH çözeltisinde çözünen, ancak sulu NaHCO_3 çözeltisinde çözünmeyen, birbirinin izomeri iki aromatik lakton (halkalı ester), **A** ve **B** ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$), üretir. Hem **A** hem de **B**, sulu FeCl_3 çözeltisiyle mor renk vermiştir. **A**'nın K_2CO_3 varlığında CH_3I ile tepkimesi sonucunda **C** ($\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$) elde edilmiştir; ^1H NMR spektroskopisi, bu bileşiğin biri doğrudan aromatik halkaya bağlı olan, birbirinden farklı üç metil grubu içerdiğini göstermiştir. **C**'nin BCl_3 ile seçici demetilasyonunun ardından sulu ortamda işleme tabi tutulmasıyla **A**'nın yeni bir izomeri olan **D** elde edilmiştir. **D** bileşiğinin ^1H NMR spektrumu, δ 11.8 ppm'de molekül içi hidrojen bağı oluşturan bir hidroksil grubunun varlığını açıkça göstermiştir.



D bileşiği şu şekilde sentezlenmiştir: Fenol **E**, metillenerek (MeI/K₂CO₃) **F** (C₉H₁₂O₂) elde edilmiş; ardından bu bileşik, sıvı amonyak ve 2-metilpropan-2-ol ortamında metalik lityum ile indirgenerek simetrik, konjuge olmayan dien **G**'ye dönüştürülmüştür. Bu dienin konjugasyonu, sıvı amonyak içinde KNH₂ ile tepkimeye sokulması ve ardından sulu ortamda işleme tabi tutulmasıyla sağlanmış; bu işlem yalnızca tek bir ürün, **H**, vermiştir. **H**'nin ozonolizinin ardından indirgen olmayan koşullarda işleme tabi tutulmasıyla, diğer ürünlerin yanı sıra ketoester **I** elde edilmiştir.

H bileşiği, dimetil büt-2-indioat **J** ile Diels-Alder tepkimesine girerek katılma ürünü **K**'yi (C₁₅H₂₀O₆) vermiş; bu ürün ısıtıldığında eten ayrılarak aromatik bir ester olan **L** oluşmuştur. **L**'nin bazik hidrolizinin ardından çözeltinin asitlendirilmesiyle **M** (C₁₁H₁₂O₆) elde edilmiş; bu bileşik vakum altında ısıtıldığında **N**'yi (C₁₁H₁₀O₅) vermiştir. **N**'nin dimetilformamit içinde NaBH₄ ile indirgenmesi sonucunda **C** ve **B**'nin metillenmesiyle de elde edilebilen izomerik lakton **O** oluşmuştur.

7.1 Verilen cevap şablonunu kullanarak **A**'dan **O**'ya kadar olan yapıları doldurunuz.

7.2 Cevap şablonundaki son boşluğa **B** için ikinci bir yapı yazınız.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 7.1. Yapılar aşağıda listelenmiştir. **Cevap, E'nin sol alt süstitüentinin metoksi olarak düzeltilmesini gerektirir.**

Ftalit numaralandırmasında karbonil C1'de, halka oksijeni 2 konumunda ve metilen C3'te bulunur. Aromatik konumlar 4–7, metilen ucundan karbonil ucuna doğru ilerler.

Bileşik	Adı	SMILES
A	5-Hidroksi-7-metoksi-6-metilftalit	<chem>O=C1Cc2cc(O)c(C)c(OC)c21</chem>
B	4-Hidroksi-6-metoksi-5-metilftalit; kabul edilebilir yapı atamalarından biri	<chem>O=C1Cc2c(O)c(C)c(OC)cc21</chem>
C	5,7-Dimetoksi-6-metilftalit	<chem>O=C1Cc2cc(OC)c(C)c(OC)c21</chem>
D	7-Hidroksi-5-metoksi-6-metilftalit	<chem>O=C1Cc2cc(OC)c(C)c(O)c21</chem>
E	3-Metoksi-2-metilfenol	<chem>Oc1c(C)c(OC)ccc1</chem>
F	1,3-Dimetoksi-2-metilbenzen	<chem>COc1c(C)c(OC)ccc1</chem>
G	1,5-Dimetoksi-6-metilsikloheksa-1,4-dien	<chem>COC1=CCC=C(OC)C1C</chem>
H	1,3-Dimetoksi-2-metilsikloheksa-1,3-dien	<chem>COC1=C(C)C(OC)=CCC1</chem>
I	Metil 2-oksopropanoat veya metil pirüvat	<chem>CC(=O)C(=O)OC</chem>
J	Dimetil büt-2-indioat veya dimetil asetilendikarboksilat	<chem>COC(=O)C#CC(=O)OC</chem>
K	Dimetil 1,5-dimetoksi-6-metilbisiklo[2.2.2]okta-2,5-dien-2,3-dikarboksilat, rasemik	<chem>CO[C@]12C(C)=C(OC)[C@@H](CC1)C(C(=O)OC)=C2C(=O)OC</chem>
L	Dimetil 3,5-dimetoksi-4-metilftalat	<chem>COC(=O)c1c(C(=O)OC)c(OC)c(C)c(OC)c1</chem>
M	3,5-Dimetoksi-4-metilftalik asit	<chem>O=C(O)c1c(C(=O)O)c(OC)c(C)c(OC)c1</chem>
N	3,5-Dimetoksi-4-metilftalik anhidrit	<chem>O=C1OC(=O)c2c(OC)c(C)c(OC)cc21</chem>
O	4,6-Dimetoksi-5-metilftalit	<chem>O=C1OCc2c(OC)c(C)c(OC)cc21</chem>

K için verilen SMILES bir enantiyomeri belirtir. Eşit miktarda oluşan ayna görüntüsü CO[C@@]12C(C)=C(OC)[C@H](CC1)C(C(=O)OC)=C2C(=O)OC şeklindedir.

- 7.2. **B** için kabul edilebilir ikinci yapı **6-hidroksi-4-metoksi-5-metilftalit**, O=C1OCc2c(OC)c(C)c(O)cc21, yapısıdır. **B** için yapılan bu iki yapı atamasının 7.1 ve 7.2'deki yerleri değiştirilebilir.

Çözüm

7.1. A–O yapılarının belirlenmesi

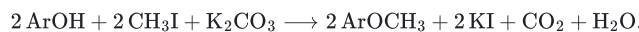
Fenolik gruplar ve metilleme.

Sulu hidroksit çözeltisinde çözünme, bikarbonat çözeltisinde çözünmeme ve demir(III) klorürle mor renk veren tepkime, **A** ve **B**'de fenolik hidroksil grupları bulunduğunu gösterir. Bikarbonatla ilgili gözlem, serbest bir karboksilik asit bulunmadığını da destekler.

Metilleme, fenolik hidrojenin yerine metil grubunu geçirerek gözlenen formül değişimini sağlar:



A → **C**, **B** → **O** ve **E** → **F** metillemeleri için denkleştirilmiş genel denklem şöyledir:



Burada Ar, ilgili süstitüe aromatik iskeleti gösterir.

E → **F** → **G**: metilleme ve Birch indirgenmesi.

E'nin formülle uyumlu yapısı 3-metoksi-2-metilfenoldür. Hidroksil grubunun metillenmesiyle, gerekli C₉H₁₂O₂ formülüne sahip 1,3-dimetoksi-2-metilbenzen, **F**, elde edilir.

Bu paragrafta **F**'nin aromatik halka numaralandırmasını koruyalım: metoksi grupları C1 ve C3'te, metil grubu ise C2'dedir. Birch indirgenmesi C2 ve C5'e hidrojen ekler; C1=C6 ve C3=C4 çift bağları kalır. Böylece, metil grubunu taşıyan karbon ile karşısındaki metilen karbonundan geçen yansıma düzlemine göre iki yarısı eşdeğer olan **G** elde edilir.

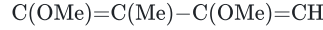
Net indirgenme tepkimesi şöyledir:



Proton vericisi 2-metilpropan-2-ol, $\text{CC}(\text{C})(\text{C})\text{O}$; bunun eşlenik bazı ise lityum tert-bütoksit, $[\text{Li}^+] \cdot [\text{O}^-]\text{C}(\text{C})(\text{C})\text{C}$, bileşiğidir.

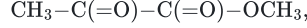
G → H dönüşümünün ozonolizle belirlenmesi.

Baz katalizli çift bağ göçü, dört karbonlu dien birimi boyunca



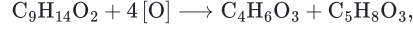
dizilimine sahip konjuge dien **H**'yi verir. Geriye kalan iki halka atomu metilen gruplarıdır. Hiçbir atom eklenmediği veya uzaklaştırılmadığı için hem **G** hem de **H**, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$ formülüne sahiptir.

Ozonoliz iki çift bağ parçalar, ancak ortadaki iki dien karbonu arasındaki tek bağ korur. Bu karbonlardan biri metil, diğeri metoksi grubu taşır. Dolayısıyla bunların karbonil karbonlarına dönüşmesiyle

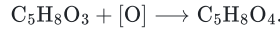


yapısı elde edilir; bu, tam olarak **I**, yani metil pirüvattır.

Tamamlayıcı karbonil parçası metil 4-oksobütanoat, $\text{COC}(=\text{O})\text{CCC}=\text{O}$, bileşiğidir. İlk parçalanmanın atom sayıları bakımından denkleştirilmiş gösterimi şöyledir:



burada $[\text{O}]$, bir oksijen atomuna karşılık gelen yükseltgen eşdeğerini gösterir. İndirgen olmayan koşullardaki son işlem sırasında aldehit parçası daha ileri yükseltgenerek metil hidrojen süksinata, $\text{COC}(=\text{O})\text{CCC}(=\text{O})\text{O}$, dönüşebilir:



H'nin belirlenmesi, tamamlayıcı parçanın daha sonra neye dönüştüğünden bağımsız olarak metil pirüvat parçasına dayanır.

H + J → K → L: aromatik sübstütüsyon düzeninin oluşturulması.

H'nin uç dien karbonları, **J**'nin alkin karbonlarıyla iki yeni karbon-karbon bağı oluşturur. Böylece bisiklo[2.2.2]oktadien **K** oluşur:

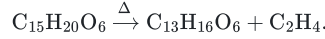


K'yi çizmek için iki köprübaşı atomunu, her biri iki karbon içeren üç yolla birbirine bağlayınız:

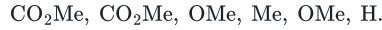
- $-\text{CH}_2-\text{CH}_2^-$;
- $-\text{C}(\text{Me})=\text{C}(\text{OMe})^-$;
- $-\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})^-$.

Köprübaşı atomlarından biri metoksi, diğeri hidrojen taşır. Cevaplar bölümündeki SMILES bunların bağlı konfigürasyonunu belirtir; tepkime bir rasemat verir.

Isıtma sonucunda doymuş iki karbonlu köprü eten, $\text{C}=\text{C}$, olarak ayrılır ve aromatik ester **L** oluşur:



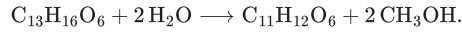
Yeni benzen halkasının etrafındaki altı sübstitüent, halka boyunca sırayla şöyledir:



Dolayısıyla **L**, dimetil 3,5-dimetoksi-4-metilftalatıdır.

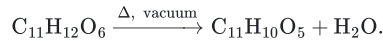
L → M → N: hidroliz ve anhidrit oluşumu.

Bazik hidroliz, her iki metil karboksilat grubunu da karboksilatlara dönüştürür. Asitlendirme, karboksil grupları komşu konumlarda bulunan dikarboksilik asit **M**'yi verir; aril metil eterler değişmeden kalır. Asitlendirme dahil toplam denklem şöyledir:



Küçük molekülü ürünler metanol, CO , ve sonraki dehidrasyon adımı su, O , molekülleridir.

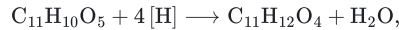
Orto-dikarboksilik asidin vakum altında ısıtılması suyu uzaklaştırır ve beş üyeli anhidrit halkasını kapatır:



Böylece **N**, 3,5-dimetoksi-4-metilftalik anhidrittir.

N → C ve O: iki ftalit yönelimi.

İndirgenme, eşdeğer olmayan iki anhidrit karbonil grubundan herhangi birini bir ftalitin metilen grubuna dönüştürebilir. Diğer karbonil, lakton karbonili olarak kalır. Her iki ürün için de denkleştirilmiş net indirgenme tepkimesi şöyledir:



burada $[\text{H}]$, bir indirgen hidrojen eşdeğerini gösterir.

Dolayısıyla olası iki ürün şunlardır:

- 5,7-dimetoksi-6-metilftalit;
- 4,6-dimetoksi-5-metilftalit.

Hidrojen bağına ilişkin bilgi, hangisinin **C** olduğunu belirler.

C → D dönüşümü lakton yönelimini kesinleştirir ve A'yı belirler.

Ftalitin C7 konumundaki fenolik hidroksil, lakton karboniline komşudur ve güçlü bir molekül içi $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$ hidrojen bağı oluşturabilir. Bu, hidrojen bağıyla tutulan altı üyeli bir düzenlenme oluşturur ve $\delta 11.8 \text{ ppm}$ 'deki belirgin biçimde düşük alana kaymış sinyali açıklar. Bu hidrojen bağı uzaysal bir etkileşimdir ve sıradan SMILES gösteriminde kodlanmaz.

Buna göre:

- **C**, 5,7-dimetoksi-6-metilftalit olmalıdır.
- C7'deki metil eterinin seçici olarak parçalanmasıyla **D**, yani 7-hidroksi-5-metoksi-6-metilftalit elde edilir.

- Diğer indirgenme ürünü **O**, yani 4,6-dimetoksi-5-metilftalitir.

Demetilasyonun ve sulu ortamda gerçekleştirilen son işlemin denkleştirilmiş toplam gösterimi şöyledir:



A'nın metillenmesi **C**'yi verdiği için **A**, metoksi gruplarından birinin yerinde hidroksil bulunan aynı iskelete sahiptir. **D** farklı bir izomer olduğundan **A**'da hidroksil C5'te, metoksi ise C7'de bulunmalıdır: **5-hidroksi-7-metoksi-6-metilftalit**.

Bu yapı ataması, **C**'deki birbirinden farklı üç metil grubunu da açıklar: eşdeğer olmayan iki metoksi grubu ve bir aromatik metil grubu.

B'nin belirlenmesi.

B'nin metillenmesi **O**'yu verdiği için **B**, 4,6-dioksijenlenmiş-5-metilftalit iskeletine sahip olmalıdır. Oksijenli sübstitüentlerden biri hidroksil, diğeri metoksidir. Her iki yerleşim de **B** için verilen tüm gözlemleri karşılar.

7.1 için **4-hidroksi-6-metoksi-5-metilftalit** yapısını seçiyoruz.

7.2. B için ikinci yapı

Hidroksil ile metoksinin yer değiştirmesiyle **6-hidroksi-4-metoksi-5-metilftalit**, $\text{O}=\text{C}1\text{OCC}2\text{C}(\text{OC})\text{C}(\text{C})\text{C}(\text{O})\text{CC}21$, elde edilir.

Her iki aday da $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$ formülüne sahiptir, fenolik bir hidroksil içerir ve metillendiğinde aynı **O** bileşiğini verir. Verilen gözlemler bu iki yapıyı birbirinden ayırt etmez.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.