

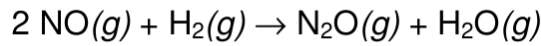
IChO 2011

Teorik sorular ve çözümler · Ankara, Türkiye · 8 teori sorusu, tam çözümleriyle

eulersolve.org/icho/2011/

Soru 1: Azot monoksitin hidrojenle tepkimesinin kinetiği

Ortam havasında yaygın olarak bulunan kirleticilerden azot oksitler, başlıca azot monoksit, NO, ve azot dioksittir, NO₂. Atmosferdeki azot monoksit esas olarak gök gürültülü fırtınalar sırasında ve içten yanmalı motorlarda oluşur. Yüksek sıcaklıklarda NO, H₂ ile tepkimeye girerek bir sera gazı olan diazot monoksiti, N₂O, oluşturur.



Bu tepkimenin 820 °C sıcaklıktaki kinetiğini incelemek için, NO ve H₂ gazlarının farklı başlangıç kısmi basınçları kullanılarak N₂O oluşumunun başlangıç hızları ölçülmüştür.

Deney	Başlangıç basıncı, torr: p_{NO}	Başlangıç basıncı, torr: p_{H_2}	N ₂ O oluşumunun başlangıç hızı, torr s ⁻¹
1	120.0	60.0	$8.66 \cdot 10^{-2}$
2	60.0	60.0	$2.17 \cdot 10^{-2}$
3	60.0	180.0	$6.62 \cdot 10^{-2}$

Bu soru boyunca derişimleri kullanmayınız. Basınç birimi olarak torr, zaman birimi olarak saniye kullanınız.

1.1 Deneysel hız bağıntısını belirleyiniz ve hız sabitini hesaplayınız.

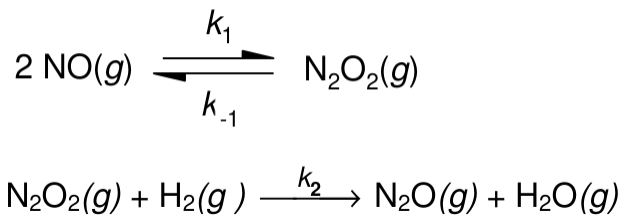
1.2 Basıncı $2.00 \cdot 10^2$ torr olan NO ile basıncı $1.00 \cdot 10^2$ torr olan H₂, 820 °C sıcaklıkta karıştırılırsa NO gazının başlangıçtaki tükenme hızını hesaplayınız.

(Hız sabitinin değerini hesaplayamadıysanız, uygun birimle $2 \cdot 10^{-7}$ değerini kullanabilirsiniz.)

1.3 Basıncı $8.00 \cdot 10^2$ torr olan NO ile basıncı 1.0 torr olan H₂, 820 °C sıcaklıkta karıştırılırsa H₂ gazının kısmi basıncının başlangıç değerinin yarısına düşmesi için geçen süreyi hesaplayınız.

(Hız sabitinin değerini hesaplayamadıysanız, uygun birimle $2 \cdot 10^{-7}$ değerini kullanabilirsiniz.)

NO ile H₂ arasındaki tepkime için önerilen bir mekanizma aşağıda verilmiştir:



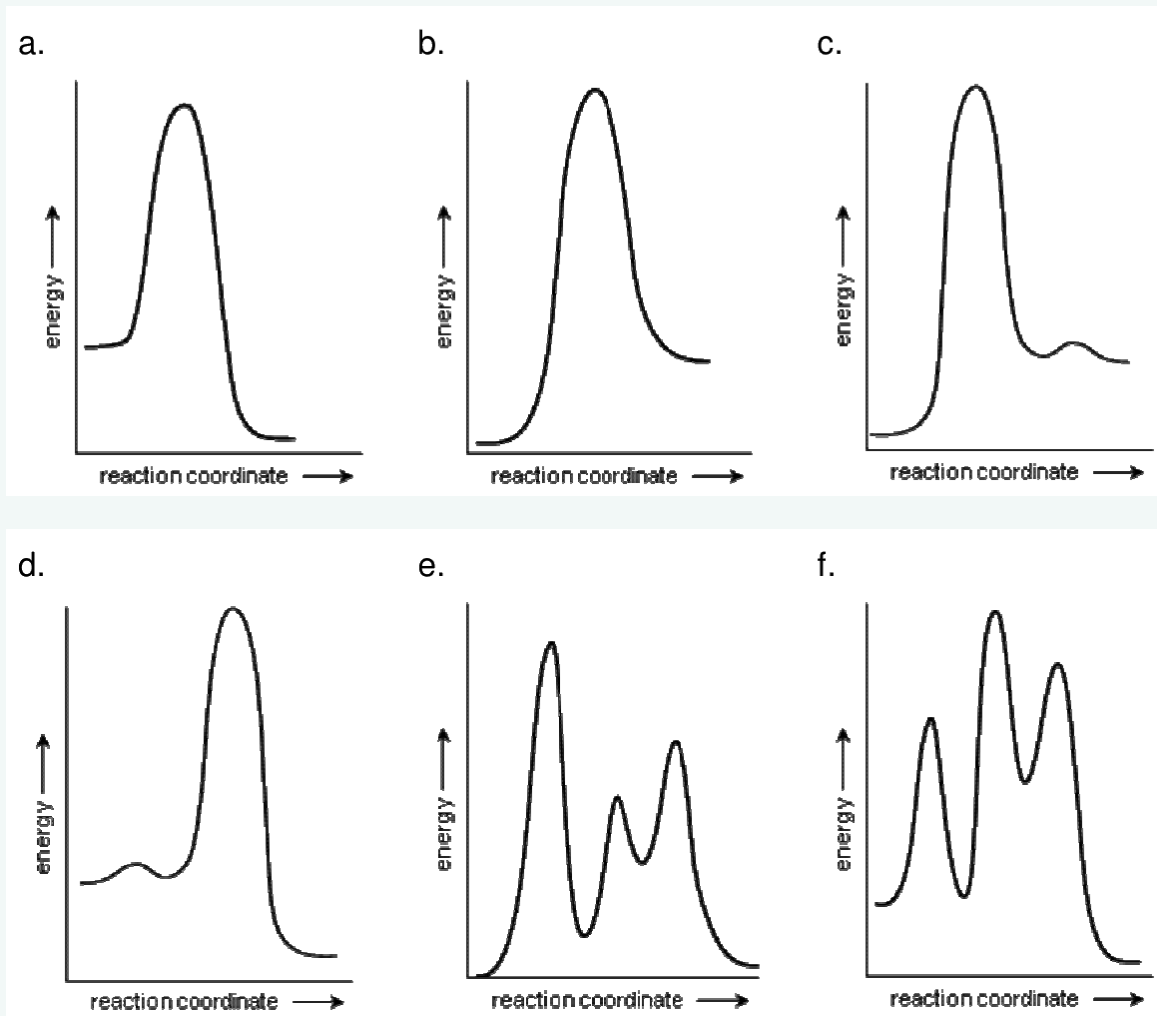
1.4 Ara ürüne kararlı hâl yaklaşımını uygulayarak önerilen mekanizmadan N_2O oluşumunun hız bağıntısını türetiniz.

1.5 Bu hız bağıntısı hangi koşulda Bölüm 1.1'de deneysel olarak belirlenen hız bağıntısına indirgenir? İlgili seçeneği işaretleyiniz.

- ☐ $k_{-1} \ll k_2 p_{\text{H}_2}$ ise
- ☐ $k_{-1} \gg k_2 p_{\text{H}_2}$ ise
- ☐ $k_{-1} > k_2$ ise
- ☐ $k_1 > k_{-1}$ ise

1.6 Deneysel olarak belirlenen hız sabiti k' 'yi k_1 , k_{-1} ve k_2 cinsinden ifade ediniz.

1.7 Önerilen tepkime mekanizması ve deneysel hız bağıntısıyla uyumlu olan şematik enerji diyagramını seçiniz.



Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 1.1

$$r = \frac{dp_{\text{N}_2\text{O}}}{dt} = kp_{\text{NO}}^2 p_{\text{H}_2}, \quad k \approx 1.0 \times 10^{-7} \text{ torr}^{-2} \text{ s}^{-1}.$$

NO'ya göre ikinci, H₂'ye göre birinci, toplamda üçüncü derecedendir.

- 1.2

$$-\left. \frac{dp_{\text{NO}}}{dt} \right|_0 \approx 0.80 \text{ torr s}^{-1}.$$

- 1.3

$$t_{1/2} \approx 11 \text{ s}$$

(Büyük fazlalık yaklaşımı kullanıldığında 10.8 s).

- 1.4

$$\frac{dp_{\text{N}_2\text{O}}}{dt} = \frac{k_1 k_2 p_{\text{NO}}^2 p_{\text{H}_2}}{k_{-1} + k_2 p_{\text{H}_2}}.$$

- 1.5 İkinci seçeneği işaretleyiniz:

$$k_{-1} \gg k_2 p_{\text{H}_2}.$$

- 1.6

$$k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}.$$

- 1.7 d diyagramı.

Çözüm

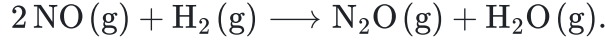
Burada kullanılan molekül adları ve SMILES gösterimleri şunlardır:

Formül	Ad	SMILES
NO	Azot monoksit	[N]=O
NO ₂	Azot dioksit	O=[N+] [O-]
H ₂	Hidrojen	[H] [H]
N ₂ O	Diazot monoksit	N#[N+] [O-]
H ₂ O	Su	O
N ₂ O ₂	Diazot dioksit, azot monoksit dimeri	O=NN=O

Dimerin SMILES gösterimi atomların birbirine nasıl bağlandığını belirtir; soruda konformasyonu belirtilmemiştir.

1.1

Denkleştirilmiş toplam tepkime şöyledir:



Sabit sıcaklık ve hacimde kısmi basınçları kullanarak şu tanımı yapalım:

$$r = \frac{dp_{\text{N}_2\text{O}}}{dt} = -\frac{dp_{\text{H}_2}}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{dp_{\text{NO}}}{dt}.$$

Deneyssel hız bağıntısının şu biçimde olduğunu varsayalım:

$$r = kp_{\text{NO}}^m p_{\text{H}_2}^n.$$

1 ve 2 numaralı deneylerde hidrojen basıncı aynıdır. Dolayısıyla,

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{8.66 \times 10^{-2}}{2.17 \times 10^{-2}} = 3.99 = \left(\frac{120.0}{60.0} \right)^m.$$

Böylece $m \approx 2$ bulunur.

2 ve 3 numaralı deneylerde azot monoksit basıncı aynıdır:

$$\frac{r_3}{r_2} = \frac{6.62 \times 10^{-2}}{2.17 \times 10^{-2}} = 3.05 = \left(\frac{180.0}{60.0} \right)^n.$$

Böylece $n \approx 1$ bulunur. Dolayısıyla verilerin desteklediği tam sayı dereceli hız bağıntısı şöyledir:

$$r = kp_{\text{NO}}^2 p_{\text{H}_2}.$$

1 numaralı deney kullanılarak,

$$k = \frac{8.66 \times 10^{-2} \text{ torr s}^{-1}}{(120.0 \text{ torr})^2 (60.0 \text{ torr})} = 1.0023 \times 10^{-7} \text{ torr}^{-2} \text{ s}^{-1}.$$

2 ve 3 numaralı deneyler sırasıyla 1.0046×10^{-7} ve $1.0216 \times 10^{-7} \text{ torr}^{-2} \text{ s}^{-1}$ değerlerini verir. Küçük saçılma göz önünde bulundurulduğunda,

$$k \approx 1.0 \times 10^{-7} \text{ torr}^{-2} \text{ s}^{-1}.$$

Aşağıdaki sayısal hesaplamalarda $k = 1.00 \times 10^{-7} \text{ torr}^{-2} \text{ s}^{-1}$ değeri kullanılmaktadır.

1.2

Oluşan her bir diazot monoksit molekülü için iki azot monoksit molekülü tükenir. Bu nedenle,

$$-\frac{dp_{\text{NO}}}{dt} \Big|_0 = 2kp_{\text{NO},0}^2 p_{\text{H}_2,0}.$$

Değerler yerine konulduğunda,

$$\begin{aligned} -\frac{dp_{\text{NO}}}{dt} \Big|_0 &= 2(1.00 \times 10^{-7} \text{ torr}^{-2} \text{ s}^{-1})(2.00 \times 10^2 \text{ torr})^2 (1.00 \times 10^2 \text{ torr}) \\ &= \boxed{0.80 \text{ torr s}^{-1}}. \end{aligned}$$

1.3

Başlangıçta hidrojenin basıncı 1.0 torr, azot monoksitin basıncı ise 800 torr'dur. Hidrojen basıncı 0.50 torr'a düştüğünde azot monoksit basıncındaki azalma yalnızca şöyledir:

$$2(1.0 - 0.50) = 1.0 \text{ torr}.$$

Dolayısıyla p_{NO} , 800 değerinden 799 torr değerine değişir; bu nedenle onu sabit kabul etmek çok iyi bir yaklaşımdır.

Hidrojenin tükenme hızı bağıntısı şu hâli alır:

$$-\frac{dp_{\text{H}_2}}{dt} = kp_{\text{NO}}^2 p_{\text{H}_2} \approx k_{\text{obs}} p_{\text{H}_2},$$

burada

$$k_{\text{obs}} = (1.00 \times 10^{-7})(800)^2 \text{ s}^{-1} = 0.0640 \text{ s}^{-1}.$$

İntegral alındığında,

$$\ln\left(\frac{p_{\text{H}_2,0}}{p_{\text{H}_2}}\right) = k_{\text{obs}} t.$$

Hidrojen basıncı başlangıç değerinin yarısına indiğinde,

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{0.0640 \text{ s}^{-1}} = 10.8 \text{ s} \approx \boxed{11 \text{ s}}.$$

Kontrol amacıyla azot monoksit miktarındaki küçük azalma da hesaba katıldığında,

$$p_{\text{NO}} = 798.0 \text{ torr} + 2p_{\text{H}_2},$$

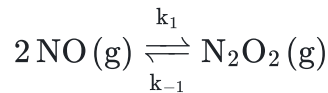
ve dolayısıyla

$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \int_{0.50 \text{ torr}}^{1.0 \text{ torr}} \frac{dp}{p(798.0 \text{ torr} + 2p)^2} = 10.85 \text{ s}.$$

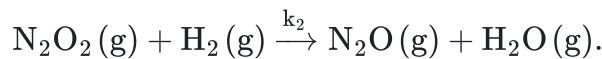
Bu değer, büyük fazlalık yaklaşımıyla elde edilen değerden yalnızca 0.14% farklıdır.

1.4

İki elementer basamak şöyledir:



ve



Ara ürün diazot dioksittir. Basıncı aşağıdaki bağıntıya göre değişir:

$$\frac{dp_{\text{N}_2\text{O}_2}}{dt} = k_1 p_{\text{NO}}^2 - k_{-1} p_{\text{N}_2\text{O}_2} - k_2 p_{\text{N}_2\text{O}_2} p_{\text{H}_2}.$$

Kararlı hâl yaklaşımında ara ürünün oluşum ve tüketim hızları yaklaşık olarak birbirine eşittir:

$$0 \approx k_1 p_{\text{NO}}^2 - (k_{-1} + k_2 p_{\text{H}_2}) p_{\text{N}_2\text{O}_2}.$$

Bunun sonucunda,

$$p_{\text{N}_2\text{O}_2} \approx \frac{k_1 p_{\text{NO}}^2}{k_{-1} + k_2 p_{\text{H}_2}}.$$

Diazot monoksit ikinci basamakta oluştuğundan,

$$\frac{dp_{\text{N}_2\text{O}}}{dt} = k_2 p_{\text{N}_2\text{O}_2} p_{\text{H}_2} = \boxed{\frac{k_1 k_2 p_{\text{NO}}^2 p_{\text{H}_2}}{k_{-1} + k_2 p_{\text{H}_2}}}.$$

1.5

Hidrojene göre birinci dereceden bağımlılık elde edilebilmesi için paydanın hidrojen basıncından yaklaşık olarak bağımsız olması gerekir. Bunun için şu koşul sağlanmalıdır:

$$k_{-1} \gg k_2 p_{\text{H}_2}.$$

Bu durumda,

$$r \approx \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} p_{\text{NO}}^2 p_{\text{H}_2},$$

bu da deneysel bağıntıyla örtüşür. Dolayısıyla **ikinci kutucuk** işaretlenmelidir.

Fiziksel olarak bu, ara ürünün hidrojenle tepkimeye girmesine kıyasla çok daha hızlı biçimde ayrışarak yeniden azot monoksit'e dönüşmesi anlamına gelir. Karşıt sınır koşulunda hidrojen basıncı hız bağıntısından sadeleşerek çıkar ve deneyle çelişen $r \approx k_1 p_{\text{NO}}^2$ bağıntısı elde edilirdi.

1.6

Şu bağıntının

$$r \approx \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} p_{\text{NO}}^2 p_{\text{H}_2}$$

deneysel ifadeyle karşılaştırılması sonucunda,

$$k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}.$$

Burada k_1 ve k_2 'nin birimleri $\text{torr}^{-1} \text{s}^{-1}$, k_{-1} 'in birimi ise s^{-1} 'dir. Dolayısıyla bunların bu şekilde birleştirilmesi gereken $\text{torr}^{-2} \text{s}^{-1}$ birimini verir.

1.7

Doğru seçenek **d diyagramıdır**.

İki elementer basamak, aralarında bir ara ürün minimumu bulunan iki geçiş durumu maksimumu gerektirir. Önerilen diyagramlar arasında c ve d bu biçimdedir.

d diyagramında ara üründen yeniden girenlere dönüşün enerji engeli küçükken, ara üründen ürünlere doğru ilerlemenin enerji engeli çok daha büyüktür. Bu durum,

$$k_{-1} \gg k_2 p_{\text{H}_2},$$

koşuluyla ve dolayısıyla gözlenen hız bağıntısıyla uyumludur.

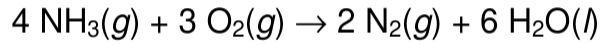
Daha ayrıntılı olarak, d diyagramı girenlerin enerji düzeyinde başlar, küçük bir ilk maksimumu aşacak şekilde yükselir, sık bir ara ürün minimumuna iner, çok daha yüksek bir ikinci maksimuma yükselir ve son olarak girenlerden daha düşük enerji düzeyindeki ürünlere iner.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 2: Amonyakın yanması

Susuz amonyak, son derece temiz, enerji yoğunluğu yüksek bir alternatif sıvı yakıttır. Yanması sırasında sera gazı oluşmaz.

Bir deneyde, gaz hâlindeki NH_3 , sabit hacimli bir kaptaki aşağıda verilen denkleme göre O_2 ile yakılmaktadır.



Başlangıç ve son durumlarda sıcaklık 298 K'dir. 14.40 g O_2 ile yanma sonrasında NH_3 'ün bir kısmı tepkimeye girmeden kalmaktadır.

2.1 Bu süreçte açığa çıkan ısıyı hesaplayınız.

$$\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3(g)) = -46.11 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{ve} \quad \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(l)) = -285.83 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Yanma sırasında oluşan suda çözünmüş NH_3 gazının miktarını belirlemek için, tepkime kabındaki sulu çözeltiden 10.00 cm^3 örnek alınarak 15.0 cm^3 H_2SO_4 çözeltisine ($c = 0.0100 \text{ mol dm}^{-3}$) eklenmiştir. Elde edilen çözelti, standart bir NaOH çözeltisi ($c = 0.0200 \text{ mol dm}^{-3}$) ile titre edilmiş ve 10.64 cm^3 eklendiğinde eşdeğerlik noktasına ulaşılmıştır.

$$(K_b(\text{NH}_3) = 1.8 \cdot 10^{-5}; \quad K_a(\text{HSO}_4^-) = 1.1 \cdot 10^{-2})$$

2.2 Yanma sonrasında kaptaki çözeltinin pH değerini hesaplayınız.

2.3 Titrasyonun dönüm noktasında çözeltide NH_4^+ ve SO_4^{2-} iyonları bulunmaktadır. Bu iki iyonun varlığının pH'ı nasıl etkilediğini göstermek için ilgili denge denklemlerini yazınız ve denge sabitlerini hesaplayınız.

2.4 Eşdeğerlik noktasındaki çözeltinin pH değeri için doğru ifadeyi işaretleyiniz.

$$\square \text{pH} > 7 \quad \square \text{pH} = 7 \quad \square \text{pH} < 7$$

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 2.1:** Açığa çıkan ısı: 227.7 kJ . Dolayısıyla tepkimeye giren sistem için $q_V = -227.7 \text{ kJ}$ olur.
- 2.2:** $\text{pH} = 10.59 \approx 10.6$. Yaygın olarak kullanılan zayıf baz yaklaşımı 10.60 sonucunu verir.
- 2.3:** Amonyum iyonu, $[\text{NH}_4^+]$, $K_a = 5.6 \times 10^{-10}$ sabitiyle asidik hidrolize uğrar. Sülfat iyonu, $[\text{O}^-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}^-]$, $K_b = 9.1 \times 10^{-13}$ sabitiyle bazik hidrolize uğrar. Denkleştirilmiş denge denklemleri aşağıda verilmiştir.
- 2.4:** $\text{pH} < 7$ ifadesini işaretleyiniz.

Çözüm

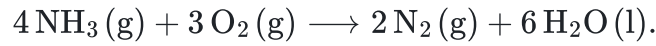
Aşağıda kullanılan kimyasal türlerin adları ve SMILES gösterimleri şöyledir. Fiziksel hâller denklemlerde belirtilmiştir; SMILES gösterimleri fiziksel hâli belirtmez.

Formül	Ad	SMILES
NH_3	Amonyak	N

Formül	Ad	SMILES
O ₂	Dioksijen	O=O
N ₂	Diazot	N#N
H ₂ O	Su	O
H ₂ SO ₄	Sülfürik asit	OS(=O)(=O)O
NaOH	Sodyum hidroksit	[Na+] . [OH-]
NH ₄ ⁺	Amonyum iyonu	[NH4+]
SO ₄ ²⁻	Sülfat iyonu	[O-]S(=O)(=O)[O-]
HSO ₄ ⁻	Hidrojen sülfat iyonu	OS(=O)(=O)[O-]
H ₃ O ⁺	Hidronyum iyonu	[OH3+]
OH ⁻	Hidroksit iyonu	[OH-]

2.1 — Sabit hacimde açığa çıkan ısı

Denkleştirilmiş yanma denklemi şöyledir:



Amonyağın bir kısmı tepkimeye girmeden kaldığından, oksijen sınırlayıcı reaktiftir ve tamamen tüketilir:

$$n(\text{O}_2) = \frac{14.40 \text{ g}}{32.00 \text{ g mol}^{-1}} = 0.4500 \text{ mol}.$$

Dolayısıyla tepkimenin ilerleme miktarı şöyledir:

$$\xi = \frac{0.4500}{3} = 0.1500 \text{ mol}.$$

Element hâlindeki N₂ (g) ve O₂ (g)'nin standart oluşum entalpileri sıfırdır. Dolayısıyla, yazıldığı biçimiyle tepkimenin bir molü başına,

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= 6\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - 4\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3(\text{g})) \\ &= 6(-285.83) - 4(-46.11) \\ &= -1530.54 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Sabit hacimde ve yalnızca basınç–hacim işi söz konusu olduğunda, ısı iç enerji değişimine eşittir. İdeal gaz davranışı kabul edilip sıvının pV katkısı ihmal edildiğinde,

$$\Delta_r U^\circ = \Delta_r H^\circ - \Delta \nu_g RT.$$

Su sıvı hâlde olduğundan, gaz hâlindeki türlerin stokiyometrik katsayıları toplamındaki değişim şöyledir:

$$\Delta \nu_g = 2 - (4 + 3) = -5.$$

Bunun sonucunda,

$$\begin{aligned} \Delta_r U^\circ &= -1530.54 - (-5)(8.314 \times 10^{-3})(298) \\ &= -1518.15 \text{ kJ mol}^{-1}, \end{aligned}$$

ve

$$q_V = \xi \Delta_r U^\circ = (0.1500)(-1518.15) = -227.7 \text{ kJ}.$$

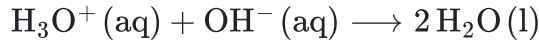
Dolayısıyla **açığa çıkan ısı 227.7 kJ'dür.**

2.2 — Yanma sonrasında çözeltinin pH değeri

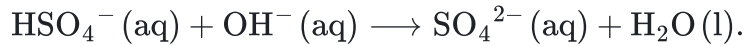
Sülfürik asit, mol başına iki eşdeğer asit sağlar. Amonyak, mol başına bir eşdeğer asit tüketir; toplam nötralleşme tepkimesi şöyledir:



Ardından fazla asit, geri titrasyon sırasında hidroksit tarafından, aşağıdaki tepkimeleri de içeren tepkimeler yoluyla nötralleştirilir:



ve



Başlangıçtaki sülfürik asit miktarı şöyledir:

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = (0.0100)(15.0 \times 10^{-3}) = 1.50 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Kullanılan hidroksit miktarı şöyledir:

$$n(\text{OH}^-) = (0.0200)(10.64 \times 10^{-3}) = 2.128 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

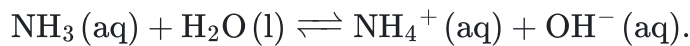
Buna göre, alınan örnekteki toplam çözünmüş amonyak miktarı şöyledir:

$$\begin{aligned} n_{\text{ammonia}} &= 2n(\text{H}_2\text{SO}_4) - n(\text{OH}^-) \\ &= 3.00 \times 10^{-4} - 2.128 \times 10^{-4} \\ &= 8.72 \times 10^{-5} \text{ mol}. \end{aligned}$$

Başlangıçtaki çözeltide analitik derişimi şöyledir:

$$C = \frac{8.72 \times 10^{-5}}{10.00 \times 10^{-3}} = 8.72 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Amonyak aşağıdaki dengeyi kurar:



Suyun hidroksit derişimine yaptığı küçük katkıyı ihmal ederek şu tanımları yapalım:

$$x = [\text{OH}^-] = [\text{NH}_4^+], \quad [\text{NH}_3] = C - x.$$

Bu durumda,

$$K_b = \frac{x^2}{C - x} = 1.8 \times 10^{-5},$$

dolayısıyla

$$x = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_bC}}{2} = 3.8728 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

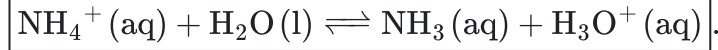
298 K'de $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ kullanılarak,

$$\text{pOH} = 3.412, \quad \boxed{\text{pH} = 14.00 - 3.412 = 10.59}.$$

$x \approx \sqrt{K_b C}$ yaklaşımı $\text{pH} = 10.60$ sonucunu verir; bu, sonucun yaklaşık 10.6 olarak verilmesiyle tutarlıdır.

2.3 — Hidroliz dengeleri ve sabitleri

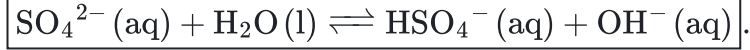
Amonyum, amonyağın eşlenik asididir. Hidronyum iyonları oluşturur ve bu nedenle pH'ı düşürür:



Asit ayrışma sabiti şöyledir:

$$\boxed{K_a(\text{NH}_4^+) = \frac{K_w}{K_b(\text{NH}_3)} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.6 \times 10^{-10}}.$$

Sülfat, hidrojen sülfatın eşlenik bazıdır. Hidroksit iyonları oluşturur ve bu nedenle pH'ı yükseltir:



Baz ayrışma sabiti şöyledir:

$$\boxed{K_b(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{K_w}{K_a(\text{HSO}_4^-)} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.1 \times 10^{-2}} = 9.1 \times 10^{-13}}.$$

2.4 — Eşdeğerlik noktasındaki pH değeri

Amonyumun asidik hidroliz sabiti, sülfatın bazik hidroliz sabitinin yaklaşık

$$\frac{K_a(\text{NH}_4^+)}{K_b(\text{SO}_4^{2-})} \approx 6.1 \times 10^2$$

katıdır.

Analitik miktarları birbirine yakındır: sülfatın amonyuma oranı yalnızca

$$\frac{1.50 \times 10^{-4}}{8.72 \times 10^{-5}} = 1.72.$$

Bu nedenle amonyumun asidik etkisi, sülfatın bazik etkisine baskın gelir. **Üçüncü kutuyu** işaretleyiniz:

$$\boxed{\text{pH} < 7}.$$

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 3: İki atomlu moleküllerde izotop etkileri

0 K sıcaklıkta, gaz hâlindeki iki atomlu bir AB molekülünün toplam enerjisi yaklaşık olarak şöyle verilir:

$$E = E_o + E_{\text{vib}}$$

Burada E_o temel hâlin elektronik enerjisi, E_{vib} ise titreşim enerjisidir.

Titreşim enerjilerinin izin verilen değerleri şu ifadeyle verilir:

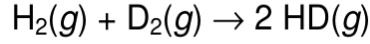
$$E_{\text{vib}} = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \varepsilon \quad \nu = 0, 1, 2, \dots \quad \varepsilon = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \mu(\text{AB}) = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

Burada h Planck sabiti, ν titreşim kuantum sayısı, k kuvvet sabiti ve μ molekülün indirgenmiş kütesidir. 0 K'de, ν 'nün sıfır olduğu ve E_o ile k 'nın moleküldeki izotop değişiminden bağımsız olduğu güvenle varsayılabilir.

Döteryum, D, hidrojen atomunun kütle numarası 2 olan bir izotopudur. H_2 molekülü için k , 575.11 N m^{-1} değerindedir; H ve D'nin izotopik molar kütleleri ise sırasıyla 1.0078 ve $2.0141 \text{ g mol}^{-1}$ 'dir.

0 K sıcaklıkta: $\varepsilon_{\text{H}_2} = 1.1546 \varepsilon_{\text{HD}}$ ve $\varepsilon_{\text{D}_2} = 0.8167 \varepsilon_{\text{HD}}$.

3.1 Aşağıdaki tepkimenin 0 K'deki entalpi değişimini, ΔH , $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ cinsinden hesaplayınız:



3.2 HD molekülünün soğurabileceği kızılötesi fotonların frekansını s^{-1} cinsinden hesaplayınız.

(ε_{HD} değerini hesaplayamadıysanız, hesaplamada $8.000 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ değerini kullanınız.)

H atomunun izin verilen elektronik enerjileri şu ifadeyle verilir:

$$E = -\frac{R_H}{n^2}, \quad n = 1, 2, \dots \quad \text{burada } R_H = 13.5984 \text{ eV, ve } 1 \text{ eV} = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

H_2 molekülünün temel hâldeki toplam enerjisi, hidrojen atomunun enerjisiyle aynı referansa göre -31.675 eV 'tur.

3.3 Temel hâldeki bir hidrojen molekülünün, her iki H atomu da temel hâlde oluşacak şekilde ayrışma enerjisini, DE , eV cinsinden hesaplayınız.

3.4 Temel hâldeki bir H_2 molekülü, dalga boyu 77.0 nm olan bir fotonu soğurduktan sonra atomlarına ayrışır. Oluşan hidrojen atomlarının elektronik hâlleri için tüm olasılıkları belirleyiniz. Her bir durum için ayrışma sonucu oluşan hidrojen atomlarının toplam kinetik enerjisini, KE , eV cinsinden hesaplayınız.

3.5 Ayrışma enerjisi 2.650 eV olan H_2^+ iyonunun elektron ilgisini, EA , eV cinsinden hesaplayınız. H_2 'nin ayrışma enerjisini hesaplayamadıysanız, hesaplamada 4.500 eV değerini kullanınız.)

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 3.1:** $\text{H}_2(g) + \text{D}_2(g) \rightarrow 2 \text{HD}(g)$ için, $\Delta H = +0.6544 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- 3.2:** $f = 1.143 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$.
- 3.3:** $\text{DE} = 4.478 \text{ eV}$.
- 3.4:** Olası baş kuantum sayıları $(n_A, n_B) = (1, 1)$ olup toplam kinetik enerji $\text{KE} \approx 11.63 \text{ eV}$ 'tur; diğer olasılık $(1, 2)$ veya $(2, 1)$ olup toplam kinetik enerji $\text{KE} \approx 1.43 \text{ eV}$ 'tur.
- 3.5:** $\text{EA}(\text{H}_2^+) = 15.427 \text{ eV}$, $\text{H}_2^+ + e^- \rightarrow \text{H}_2$ tepkimesinde açığa çıkan enerjidir.

Çözüm

Verilen alıntıda h , N_A ve c 'nin sayısal değerleri yer almamaktadır. Bunların standart SI değerlerini kullanıyoruz:

$$h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}, \quad N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}, \quad c = 299792458 \text{ m s}^{-1},$$

Bu değerlerle birlikte verilen $1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$ dönüşümünü kullanıyoruz.

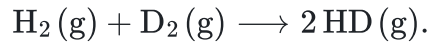
Aşağıda kullanılan türlerin adları ve SMILES gösterimleri şöyledir:

Tür	Adı	SMILES
H ₂	İki protiyum atomu içeren dihidrojen	[1H] [1H]
D ₂	Didöteryum	[2H] [2H]
HD	Hidrojen döterür	[1H] [2H]
H ₂ ⁺	Dihidrojen radikal katyonu	[H] [H+]
H	Hidrojen atomu	[H]
H ⁺	Hidrojen iyonu, bir proton	[H+]

Bu SMILES gösterimleri titreşim hâllerini veya atomların elektronik hâllerini belirtmez. H₂⁺ için SMILES, biçimsel bir bağlanma ve yük gösterimi sunar; gerçek bağ bir delokalize elektron içerir ve bağ mertebesi 1/2'dir.

3.1

Denkleştirilmiş izotop değişim tepkimesi şöyledir:



Önce bir HD molekülünün indirgenmiş kütlelerini hesaplayalım:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{HD}} &= \frac{M_{\text{H}} M_{\text{D}}}{M_{\text{H}} + M_{\text{D}}} \frac{1}{N_A} \\ &= \frac{(1.0078)(2.0141)}{1.0078 + 2.0141} \frac{10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}{6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} \\ &= 1.11538 \times 10^{-27} \text{ kg}. \end{aligned}$$

Kuvvet sabiti izotop değişiminden bağımsız olduğundan,

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\text{HD}} &= \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu_{\text{HD}}}} \\ &= \frac{6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}}{2\pi} \sqrt{\frac{575.11 \text{ N m}^{-1}}{1.11538 \times 10^{-27} \text{ kg}}} \\ &= 7.57250 \times 10^{-20} \text{ J}. \end{aligned}$$

0 K'de her molekülün titreşim enerjisi $\varepsilon/2$ 'dir. Üç izotopik molekülün de E_0 değeri aynı olduğundan elektronik katkılar birbirini götürür. Ayrıca $\Delta H = \Delta U$ 'dur: ideal gaz düzeltmesi $\Delta n_g RT$ sıfır olur.

Böylece, yazıldığı şekliyle tepkimenin bir molü başına,

$$\begin{aligned} \Delta H &= \frac{N_A}{2} (2\varepsilon_{\text{HD}} - \varepsilon_{\text{H}_2} - \varepsilon_{\text{D}_2}) \\ &= \frac{N_A \varepsilon_{\text{HD}}}{2} (2 - 1.1546 - 0.8167) \\ &= (6.02214076 \times 10^{23})(7.57250 \times 10^{-20})(0.01435) \text{ J mol}^{-1} \\ &= \boxed{+0.6544 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

Ürünlerin toplam sıfır noktası titreşim enerjisi daha yüksek olduğundan tepkime endotermiktir.

3.2

Harmonik osilatör için temel soğurma, molekülü $\nu = 0$ hâlinde $\nu = 1$ hâline geçirir. Bu geçişin enerjisi şöyledir:

$$\Delta E = \left(\frac{3}{2} - \frac{1}{2} \right) \varepsilon_{\text{HD}} = \varepsilon_{\text{HD}}.$$

Foton frekansını, titreşim kuantum sayısı ν 'den ayırt etmek için f ile gösterirsek,

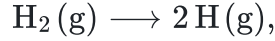
$$hf = \varepsilon_{\text{HD}}.$$

Dolayısıyla,

$$f = \frac{7.57250 \times 10^{-20} \text{ J}}{6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}} = \boxed{1.143 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}}.$$

3.3

Ayrışma tepkimesi şöyledir:



Oluşan her iki atom da $n = 1$ hâlinde. Temel hâldeki her bir atomun enerjisi şöyledir:

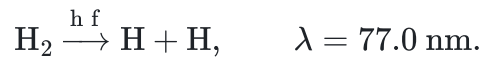
$$E_1 = -R_H = -13.5984 \text{ eV}.$$

Verilen molekül enerjisi, temel hâldeki titreşim katkısını zaten içerir. Bu nedenle

$$\begin{aligned} \text{DE} &= 2E_1 - E(\text{H}_2) \\ &= 2(-13.5984) - (-31.675) \\ &= 4.4782 \text{ eV} \\ &\approx \boxed{4.478 \text{ eV}}. \end{aligned}$$

3.4

Fotoayrışma tepkimesi şöyledir:



Soğurulan fotonun enerjisi şöyledir:

$$\begin{aligned} E_\gamma &= \frac{hc}{\lambda} \\ &= \frac{(6.62607015 \times 10^{-34})(299792458)}{77.0 \times 10^{-9}} \text{ J} \\ &= 16.1036 \text{ eV}. \end{aligned}$$

İki temel hâl atomuna ayrışmadan sonra kullanılabilir fazla enerji şu olurdu:

$$Q = E_\gamma - \text{DE} = 16.1036 - 4.4782 = 11.6254 \text{ eV}.$$

Bir atomu $n = 1$ hâlinde n hâline uyarmak için gereken enerji şöyledir:

$$E_{\text{exc}}(n) = R_H \left(1 - \frac{1}{n^2} \right).$$

Dolayısıyla, ürünlerin n_A, n_B hâlleri için,

$$KE = Q - R_H \left(1 - \frac{1}{n_A^2}\right) - R_H \left(1 - \frac{1}{n_B^2}\right) \geq 0.$$

İlk iki uyarılma enerjisi şöyledir:

$$E_{\text{exc}}(2) = 13.5984 \left(1 - \frac{1}{4}\right) = 10.1988 \text{ eV},$$

$$E_{\text{exc}}(3) = 13.5984 \left(1 - \frac{1}{9}\right) = 12.0875 \text{ eV}.$$

Bu nedenle bir atom $n = 2$ hâline ulaşabilir, ancak $n = 3$ veya daha yüksek hâllere ulaşamaz. Her iki atomu da uyarmak için en az

$$2E_{\text{exc}}(2) = 20.3976 \text{ eV} > Q,$$

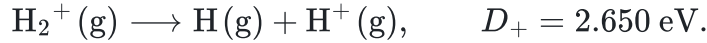
enerji gerektiğinden, en az bir atom temel hâlinde kalmalıdır.

Ürünlerin hâlleri (n_A, n_B)	Atomların toplam elektronik enerjisi	Toplam kinetik enerji
(1, 1)	-27.1968 eV	11.6254 eV $\approx$ 11.63 eV
(1, 2) veya (2, 1)	-16.9980 eV	11.6254 - 10.1988 = 1.4266 eV $\approx$ 1.43 eV

İki özdeş hidrojen atomunun yer değiştirmesi fiziksel olarak farklı bir sonuç oluşturmaz. Verilen enerji modeli, elektronik hâlleri baş kuantum sayısı n ile tanımlar.

3.5

Moleküler iyon aşağıdaki tepkimeye göre ayrışır:



Verilen hidrojen atomu enerji formülüyle tutarlı olacak şekilde, birbirinden ayrı bir proton ile serbest bir elektronun elektronik enerjisini sıfır kabul edelim. O hâlde

$$\begin{aligned} E(\text{H}_2^+) &= E(\text{H}) + E(\text{H}^+) - D_+ \\ &= -13.5984 + 0 - 2.650 \\ &= -16.2484 \text{ eV}. \end{aligned}$$

Elektron bağlanması şöyledir:



Elektron ilgisi, bu süreçte açığa çıkan pozitif enerji miktarıdır:

$$\begin{aligned} EA &= E(\text{H}_2^+) + E(\text{e}^-) - E(\text{H}_2) \\ &= -16.2484 + 0 - (-31.675) \\ &= 15.4266 \text{ eV} \\ &\approx \boxed{15.427 \text{ eV}}. \end{aligned}$$

Eşdeğer biçimde, termokimyasal çevrim şu sonucu verir:

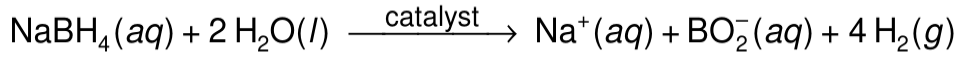
$$EA = R_H + DE(\text{H}_2) - DE(\text{H}_2^+) = 13.5984 + 4.4782 - 2.650.$$

Dolayısıyla elektron bağlanması için enerji değişimi -15.427 eV 'tur.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 4: Sodyum borohidrürde hidrojen depolama

Sürdürülebilir enerji için hidrojen en iyi enerji taşıyıcısı olarak görünmektedir. Hidrojeni kullanmanın en verimli yolu, bir yakıt hücresinde elektrik enerjisi üretmektir. Ancak, büyük miktarlarda hidrojen depolamak yakıt hücresi uygulamalarında bir güçlük oluşturmaktadır. Katı hidrojen depolama malzemeleri olarak değerlendirilen kimyasal hidrürler arasında sodyum borohidrür (NaBH_4), zehirli olmaması, kararlı olması ve çevreye zarar vermemesi nedeniyle en umut verici seçenek olarak görünmektedir. Sodyum borohidrürün H_2 gazı açığa çıkaran hidrolizi, ortam sıcaklığında yavaş bir tepkimedir ve bu nedenle katalizlenmesi gerekir.



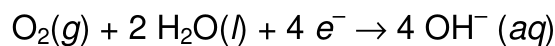
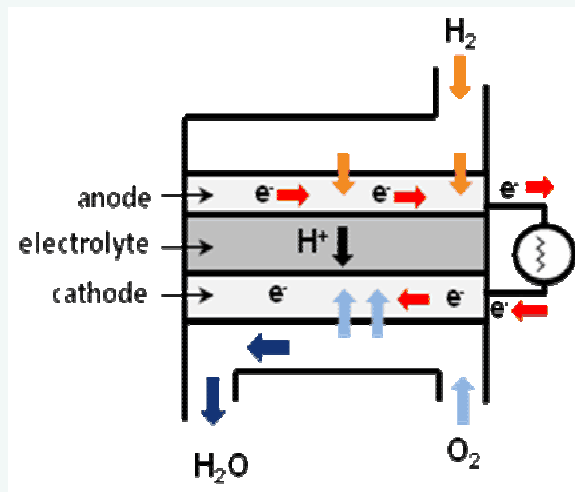
Kolloidal rutenyum(0) nanokümleri, oda sıcaklığında bile bu hidroliz için en etkin katalizörlerdir ve sodyum borohidrürden H_2 'nin tamamen açığa çıkmasını sağlar. Kinetik çalışmalar, NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinin katalizöre göre birinci dereceden, ancak substrata göre sıfırıncı dereceden bir tepkime olduğunu göstermektedir. Rutenyumun molü başına hidrojen üretim hızı, 25°C 'de $92 \text{ mol H}_2 \cdot (\text{mol Ru})^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 'dir.

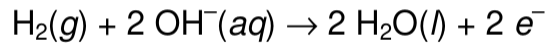
4.1 Taşınabilir bir yakıt hücresi için gerekli hidrojen gazını 25°C ve 1.0 atm 'de $0.100 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ hızla sağlamak üzere, derişimi 1.0 mol dm^{-3} olan $0.100 \text{ dm}^3 \text{ NaBH}_4$ çözeltisine eklenmesi gereken rutenyum katalizörünün miktarını (mg cinsinden) hesaplayınız.

4.2 Bu sistem, bu hızda kaç dakika boyunca hidrojen gazı sağlar?

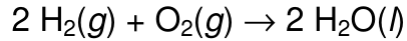
4.3 Sodyum borohidrürün bu katalitik hidrolizi için Arrhenius etkinleşme enerjisi $E_a = 42.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ 'dir. 25.0°C 'de kullanılan rutenyum katalizörü miktarının yarısını kullanarak aynı hidrojen açığa çıkış hızına ulaşmak için gerekli sıcaklığı hesaplayınız.

4.4 Bir yakıt hücresi (şekle bakınız), sandviç biçiminde bir araya getirilmiş üç bölümden oluşur: anot, elektrolit ve katot. Hidrojen yakıt, oksijen ise yükseltgen olarak kullanılır. Bu üç farklı bölümün ara yüzlerinde iki kimyasal tepkime gerçekleşir:





İki tepkimenin net sonucu şöyledir:



Yakıt hücresinin hidrojeni, sodyum borohidürün hidrolizinden sağlanır. Anot yarı tepkimesinin standart indirgenme potansiyeli -0.83 V ve $\Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}(l))$ değeri -237 kJ mol^{-1} ise katot yarı tepkimesinin standart potansiyelini hesaplayınız.

4.5 Bu yakıt hücresinde 3.0 saat boyunca 2.5 A'lık sabit bir akım üretmek için gereken havanın 25°C sıcaklık ve 1.0 atm basınçtaki hacmini hesaplayınız. Havanın hacimce 20 % oranında $\text{O}_2(g)$ içerdiğini varsayınız.

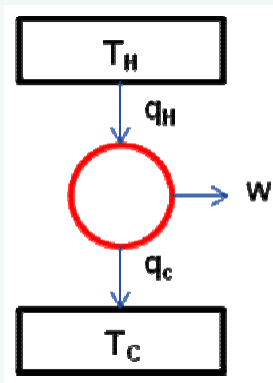
4.6 Bir yakıt hücresinin verimi, üretilen işin hücre tepkimesinde açığa çıkan ısıya oranıyla verilir. Dolayısıyla, bir yakıt hücresinin maksimum verimi şu şekilde verilir:

$$\eta_{\text{yakıt hücresi}} = \frac{\text{iş}}{\text{ısı}}$$

25°C ve standart basınç için aşağıda verilen verileri kullanarak yakıt hücresinin maksimum verimini hesaplayınız.

	$S^\circ (\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1})$
$\text{H}_2(g)$	130.7
$\text{O}_2(g)$	205.2
$\text{H}_2\text{O}(l)$	70.0

Termodinamiğin ikinci yasası, T_H sıcaklığındaki yüksek sıcaklıklı bir ısı deposundan alınan q_H ısının tamamını işe dönüştürmenin imkânsız olduğunu belirtir. Enerjinin en azından bir kısmının, q_C 'nin, T_C sıcaklığındaki düşük sıcaklıklı bir ısı deposuna aktarılması gerekir. Dolayısıyla, %100 verimli bir ısı makinesi termodinamik açıdan imkânsızdır. Isı makinesi, Carnot çevriminde olduğu gibi tersinir olarak çalıştığında verim maksimum olur.



İki ısı deposu arasında tersinir olarak çalışan bir ısı makinesi için aşağıdaki bağıntılar geçerlidir:

$$q_H = w + q_C$$

ve

$$\frac{q_H}{T_H} = \frac{q_C}{T_C}$$

4.7 Soğuk ısı deposunun sıcaklığı T_C , 40°C ise, bir Carnot ısı makinesinin 4.6 kısmında hesaplanan yakıt hücresi verimine ulaşabilmesi için sıcak ısı deposunun sıcaklığı T_H ne olmalıdır? (Verim değerini hesaplayamadıysanız, hesaplamada 0.80 değerini kullanınız.)

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **4.1:** $m(\text{Ru}) = 4.5 \text{ mg}$.
- **4.2:** 98 min .
- **4.3:** $T = 310.9 \text{ K} = 37.7^\circ\text{C}$.
- **4.4:** İndirgenme potansiyeli olarak $E^\circ_{\text{katot}} = +0.40 \text{ V}$.
- **4.5:** 25°C ve 1.0 atm 'de 8.6 dm^3 hava.
- **4.6:** $\eta_{\text{max}} = 0.830 = 83.0\%$.
- **4.7:** $T_H = 1.84 \times 10^3 \text{ K}$, yaklaşık $1.56 \times 10^3^\circ\text{C}$.

Çözüm

Çözümde kullanılan moleküler ve iyonik türlerin adları ve SMILES gösterimleri aşağıdaki gibidir:

Tür	Adı	SMILES
NaBH_4	Sodyum borohidrür	$[\text{Na}^+] \cdot [\text{BH}_4^-]$
H_2	Hidrojen	$[\text{H}] [\text{H}]$
H_2O	Su	O
Na^+	Sodyum iyonu	$[\text{Na}^+]$
BO_2^-	Metaborat iyonu	$[\text{O}^-]\text{B}=\text{O}$
O_2	Oksijen	$\text{O}=\text{O}$
OH^-	Hidroksit iyonu	$[\text{OH}^-]$

Metaboratın SMILES gösterimi, soruda kullanılan formülün biçimsel bir monomer gösterimidir. Bu SMILES gösterimleri fazları, solvatasyonu veya rutenyum nanokümelerinin yapısını belirtmez.

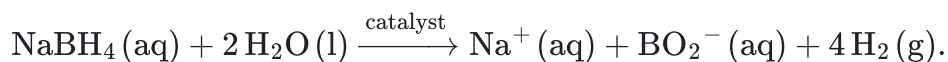
Şu standart sabitleri kullanınız:

$$R = 0.082057 \text{ dm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1},$$

$$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}, \quad M(\text{Ru}) = 101.07 \text{ g mol}^{-1}.$$

4.1

Denkleştirilmiş hidroliz tepkimesi şöyledir:



$25^\circ\text{C} = 298.15 \text{ K}$ 'de gerekli molar hidrojen üretim hızı, ideal gaz denkleminde bulunur:

$$\dot{n}_{\text{H}_2} = \frac{P\dot{V}}{RT} = \frac{(1.0 \text{ atm})(0.100 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1})}{(0.082057 \text{ dm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298.15 \text{ K})} = 4.0874 \times 10^{-3} \text{ mol min}^{-1}.$$

Her bir mol rutenyum dakikada 92 mol hidrojen ürettiğinden,

$$n_{\text{Ru}} = \frac{4.0874 \times 10^{-3} \text{ mol min}^{-1}}{92 \text{ min}^{-1}} = 4.4429 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

Dolayısıyla,

$$m_{\text{Ru}} = (4.4429 \times 10^{-5} \text{ mol})(101.07 \text{ g mol}^{-1}) = 4.4904 \times 10^{-3} \text{ g} = \boxed{4.5 \text{ mg}}.$$

4.2

Başlangıçtaki sodyum borohidrür miktarı şöyledir:

$$n_{\text{NaBH}_4} = cV = (1.0 \text{ mol dm}^{-3})(0.100 \text{ dm}^3) = 0.100 \text{ mol}.$$

Hidrolizde, sodyum borohidrürün molü başına dört mol hidrojen üretilir:

$$n_{\text{H}_2, \text{toplam}} = 4(0.100) = 0.400 \text{ mol}.$$

Tepkime substrata göre sıfırıncı dereceden olduğundan, belirtilen modele göre substrat tükenene kadar üretim hızı sabittir. Böylece,

$$t = \frac{n_{\text{H}_2, \text{toplam}}}{\dot{n}_{\text{H}_2}} = \frac{0.400 \text{ mol}}{4.0874 \times 10^{-3} \text{ mol min}^{-1}} = 97.86 \text{ min} \approx \boxed{98 \text{ min}}.$$

4.3

Hidrojen üretim hızı, katalizör miktarıyla orantılıdır:

$$\dot{n}_{\text{H}_2} = k(T)n_{\text{Ru}}.$$

Katalizör miktarının yarısıyla aynı molar üretim hızını korumak için,

$$k(T_2) \frac{n_{\text{Ru}}}{2} = k(T_1)n_{\text{Ru}}, \quad \frac{k(T_2)}{k(T_1)} = 2.$$

Arrhenius denklemi şu bağıntıyı verir:

$$\ln \frac{k(T_2)}{k(T_1)} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Buna göre,

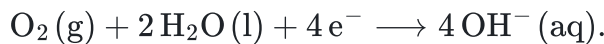
$$T_2 = \left[\frac{1}{298.15 \text{ K}} - \frac{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \ln 2}{42000 \text{ J mol}^{-1}} \right]^{-1} = 310.867 \text{ K}.$$

Böylece,

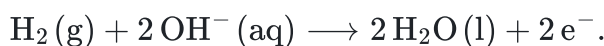
$$\boxed{T_2 = 310.9 \text{ K} = 37.7^\circ \text{C}}.$$

4.4

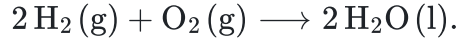
Oksijen elektron aldığı için katotta indirgenir:



Hidrojen elektron verdiği için anotta yükseltgenir:



Anot tepkimesi ikiyle çarpılıp katot tepkimesiyle toplandığında şu tepkime elde edilir:



Bu toplam tepkimenin molü başına dört mol elektron aktarılır. Standart hâllerindeki elementel hidrojen ve oksijenin standart oluşum Gibbs enerjileri sıfır olduğundan,

$$\Delta_r G^\circ = 2\Delta_f G^\circ (\text{H}_2\text{O} (\text{l})) = 2(-237) = -474 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

$\Delta_r G^\circ = -nFE_{\text{hücre}}^\circ$ bağıntısı kullanılarak,

$$E_{\text{hücre}}^\circ = \frac{474000 \text{ J mol}^{-1}}{4(96485 \text{ C mol}^{-1})} = 1.22817 \text{ V}.$$

Şu bağıntıda yer alan her iki elektrot potansiyeli de

$$E_{\text{hücre}}^\circ = E_{\text{katot,red}}^\circ - E_{\text{anot,red}}^\circ$$

indirgenme potansiyelidir. Dolayısıyla,

$$E_{\text{katot,red}}^\circ = 1.22817 + (-0.83) = 0.39817 \text{ V} \approx \boxed{+0.40 \text{ V}}.$$

4.5

Sağlanan toplam yük şöyledir:

$$Q = It = (2.5 \text{ A})(3.0 \times 3600 \text{ s}) = 27000 \text{ C}.$$

Katot tepkimesinde, her dört mol elektron başına bir mol oksijen tüketilir:

$$n_{\text{O}_2} = \frac{Q}{4F} = \frac{27000}{4(96485)} = 0.069959 \text{ mol}.$$

Aynı sıcaklık ve basınçtaki ideal gazlar için hacim kesri mol kesrine eşittir. Dolayısıyla, 20% oksijen içeren havanın gerekli toplam miktarı şöyledir:

$$n_{\text{hava}} = \frac{n_{\text{O}_2}}{0.20} = 0.349795 \text{ mol}.$$

Hacmi ise şöyledir:

$$V_{\text{hava}} = \frac{n_{\text{hava}} RT}{P} = \frac{(0.349795)(0.082057)(298.15)}{1.0} \text{ dm}^3 = 8.5578 \text{ dm}^3.$$

Böylece,

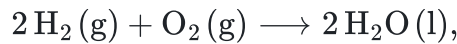
$$\boxed{V_{\text{hava}} = 8.6 \text{ dm}^3}.$$

4.6

Sabit sıcaklık ve basınçta elde edilebilecek maksimum elektriksel iş $-\Delta_r G^\circ$ 'dir. Tepkimede açığa çıkan toplam entalpi, kullanılabilir kimyasal enerji girdisi olarak alındığında,

$$\eta_{\text{max}} = \frac{-\Delta_r G^\circ}{-\Delta_r H^\circ}.$$

Şu tepkime için



standart entropi değişimi şöyledir:

$$\begin{aligned}\Delta_r S^\circ &= 2S^\circ(\text{H}_2\text{O}(l)) - 2S^\circ(\text{H}_2(g)) - S^\circ(\text{O}_2(g)) \\ &= 2(70.0) - 2(130.7) - 205.2 \\ &= -326.6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.\end{aligned}$$

Şu bağıntı geçerli olduğundan,

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ,$$

şunu elde ederiz:

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= \Delta_r G^\circ + T\Delta_r S^\circ \\ &= -474 + (298.15)(-0.3266) \\ &= -571.3758 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Dolayısıyla,

$$\eta_{\max} = \frac{474}{571.3758} = 0.8295766 \approx \boxed{0.830 = 83.0\%}.$$

4.7

Tersinir ısı makinesi için,

$$\eta = \frac{w}{q_H} = \frac{q_H - q_C}{q_H} = 1 - \frac{q_C}{q_H}.$$

Tersinir sürece ait $q_H/T_H = q_C/T_C$ bağıntısı şunu verir:

$$\eta = 1 - \frac{T_C}{T_H}.$$

Mutlak sıcaklıklar kullanılarak,

$$T_C = 40 + 273.15 = 313.15 \text{ K}.$$

4.6 kısmındaki yuvarlanmamış verim değeriyle,

$$T_H = \frac{T_C}{1 - \eta} = \frac{313.15}{1 - 0.8295766} = 1837.48 \text{ K}.$$

Böylece,

$$\boxed{T_H \approx 1.84 \times 10^3 \text{ K} \approx 1.56 \times 10^3 \text{ }^\circ\text{C}}.$$

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 5: Poliazot bileşikleri

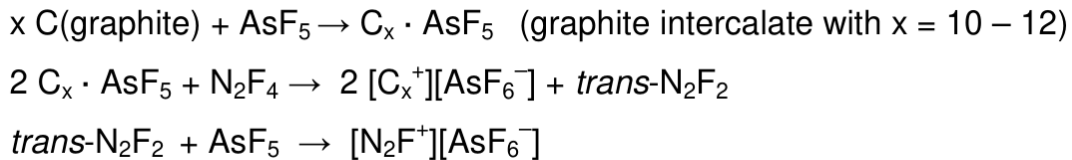
Poliazot bileşikleri, yüksek enerji yoğunluklu malzemeler olarak kullanılma açısından büyük bir potansiyele sahiptir. Termodinamik olarak kararsızdırlar. Bozunmaları veya daha kararlı ürünlere yol açan tepkimeleri sonucunda çok büyük miktarda enerji açığa çıkar. Bilinen tek poliazot türleri, sırasıyla 1772, 1890 ve 1999 yıllarında izole edilen N_2 , N_3^- ve N_5^+ ile yakın zamanda bildirilen halkalı anyon N_5^- 'tir.

5.1 N_5^+ için enerji bakımından elverişli üç rezonans biçimini içeren Lewis yapısını yazınız. Ortaklanmamış elektron çiftlerini ve formal yükleri belirtiniz. N_5^+ 'nin molekül geometrisini çizin.

5.2 Halkalı N_5^- için enerji bakımından elverişli beş rezonans biçimini içeren Lewis yapılarını yazınız. Ortaklanmamış elektron çiftlerini ve formal yükleri belirtiniz. Halkalı N_5^- 'in molekül geometrisini çiziniz.

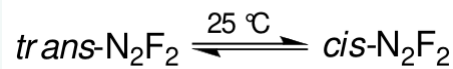
5.3 Beyaz iyonik bir katı olan $[N_5^+][AsF_6^-]$ 'nin sentezi, $[N_2F^+][AsF_6^-]$ 'nin hidrazoik asit, HN_3 , ile sıvı HF içinde $-78^\circ C$ 'de tepkimeye sokulmasıyla gerçekleştirilmiştir. Bu tepkimenin denkleştirilmiş kimyasal denklemini yazınız.

$[N_2F^+][AsF_6^-]$ 'nin hazırlanması, N_2F_2 'nin kuvvetli Lewis asidi AsF_5 ile aşağıdaki gibi tepkimeye girmesini gerektirir:



N_2F_2 'nin sentezinde, termodinamik olarak *cis*- N_2F_2 'den daha az kararlı olan *trans* izomeri oluşur. Ancak *trans*- N_2F_2 'nin *cis*- N_2F_2 'ye dönüşmesi, 251 kJ mol^{-1} 'lik yüksek bir enerji engelinin aşılmasını gerektirir; bu nedenle uygun bir katalizör olmadan *cis* ve *trans* izomerleri arasında önemli ölçüde bir denge kurulmaz.

trans- N_2F_2 , katalizör olarak az miktarda SbF_5 varlığında, oda sıcaklığında kapalı bir kapta altı gün tutulduğunda *cis-trans* termal dengesi kurulur.



trans- ve *cis*- N_2F_2 'nin standart oluşum entalpileri sırasıyla 67.31 ve $62.03 \text{ kJ mol}^{-1}$, $25^\circ C$ 'deki standart entropileri ise sırasıyla 262.10 ve $266.50 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 'dir.

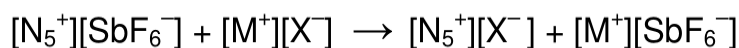
5.4 $25^\circ C$ 'deki bir denge karışımında *cis*- N_2F_2 moleküllerinin sayısının *trans*- N_2F_2 moleküllerinin sayısına oranını bulunuz.

5.5 N_2F^+ iyonunun ve N_2F_2 'nin *trans* ve *cis* izomerlerinin geometrilerini gösteren Lewis yapılarını yazınız. Tüm ortaklanmamış elektron çiftlerini ve formal yükleri gösteriniz. N_2F_2 ve N_2F^+ 'daki her azot atomu için uygun bir hibritleşme öneriniz.

Katı $[N_5^+][AsF_6^-]$, oda sıcaklığında ancak sınırlı bir kararlılığa sahiptir; fakat suyla patlayıcı biçimde tepkimeye girerek arsenik pentaflorür, hidrojen florür, moleküler azot ve oksijen oluşturur.

5.6 $[N_5^+][AsF_6^-]$ ile su arasındaki tepkimenin denkleştirilmiş denklemini yazınız.

$[N_5^+][SbF_6^-]$ 'nin diğer N_5^+ tuzlarına dönüşümü bir metatez tepkimesiyle gerçekleştirilebilir:



Burada $M^+ = Na^+, K^+, Cs^+$ ve $X^- = SnF_6^{2-}$ ve $B(CF_3)_4^-$ gibi büyük bir anyondur.

$[Cs^+][SbF_6^-]$ 'nin susuz HF içindeki çözünürlüğü ve $[K^+][SbF_6^-]$ 'nin SO_2 içindeki çözünürlüğü düşük olduğundan, bu iki çözücü metatez tepkimelerini sırasıyla $-78^\circ C$ ve $-64^\circ C$ 'de gerçekleştirmek için yaygın olarak kullanılmıştır.

5.7 Sırasıyla $[\text{Cs}^+]_2[\text{SnF}_6^{2-}]$ ve $[\text{K}^+][\text{B}(\text{CF}_3)_4^-]$ 'ten başlayarak çözeltide $[\text{N}_5^+]_2[\text{SnF}_6^{2-}]$ ve $[\text{N}_5^+][\text{B}(\text{CF}_3)_4^-]$ hazırlanmasına ilişkin denkleştirilmiş denklemleri yazınız. Uygun çözücüyü belirtiniz.

$[\text{N}_5^+]_2[\text{SnF}_6^{2-}]$, dikkatle kontrol edilen koşullar altında $25\text{--}30\text{ }^\circ\text{C}$ 'de bozunduğunda $[\text{N}_5^+][\text{SnF}_5^-]$ ve N_5F oluşur. $[\text{N}_5^+][\text{SnF}_5^-]$ tuzu beyaz bir katıdır ve $[\text{N}_5^+][\text{SbF}_6^-]$ 'ninkine benzer bir termal kararlılığa sahiptir ($50\text{--}60\text{ }^\circ\text{C}$). Çözeltide alınan ^{119}Sn NMR spektrumu, bu bileşikteki SnF_5^- anyonunun aslında dimerik ve tetramerik polianyonların bir karışımı olduğunu göstermiştir. Bu polianyonların her ikisinde de Sn atomunun koordinasyon sayısı 6'dır ve köprü oluşturan flor atomları bulunur.

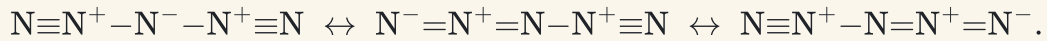
5.8 Dimerik ve tetramerik polianyonların yapılarını çiziniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

Ortaklanmamış elektron çiftlerinin tüm atamaları ve SMILES gösterimleri, çözümün ilgili kısımlarında verilmiştir.

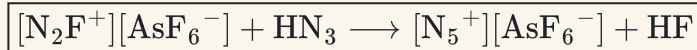
1. **5.1:** Pentazenyum, N_5^+ , enerji bakımından elverişli şu üç rezonans biçimine sahiptir:



Geometrisi açık, düzlemsel, V biçimli bir zincirdir.

2. **5.2:** Siklopentazolat, N_5^- , her biri iki çift bağ ve bir negatif yüklü azot içeren beş eşdeğer rezonans biçimine sahiptir. Düzlemsel, beşgen bir halkadır.

3. **5.3:**



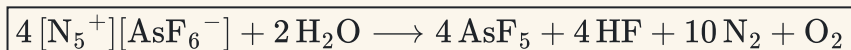
Sıvı HF içinde, $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 'de.

4. **5.4:**

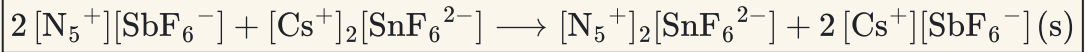
$$\frac{N_{\text{cis}}}{N_{\text{trans}}} = 14.3$$

5. **5.5:** Florodiazonyum doğrusaldır, $\text{F}-\text{N}^+\equiv\text{N}$, ve her iki azot atomu da *sp* hibritleşmesi yapmıştır. Diflorodiazen izomerlerinin her ikisi de düzlemsel $\text{F}-\text{N}=\text{N}-\text{F}$ iskeletlerine ve *sp*² hibritleşmesi yapmış azot atomlarına sahiptir; flor atomları *trans* izomerinde karşı taraflarda, *cis* izomerinde ise aynı tarafta yer alır.

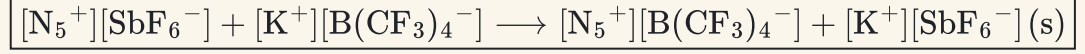
6. **5.6:**



7. 5.7:



Çözücü: susuz HF, -78°C 'de.



Çözücü: sıvı SO_2 , -64°C 'de.

8. **5.8:** Dimer, iki florür köprüsüyle bir kenarı paylaşan iki koordinasyon oktahedronundan oluşan $\text{Sn}_2\text{F}_{10}^{2-}$ 'dir. Tetramer, dört florür köprüsüyle köşeleri paylaşan dört koordinasyon oktahedronundan oluşan halkalı $\text{Sn}_4\text{F}_{20}^{4-}$ 'dir. Her kalay atomuna dört uç flor atomu ve iki köprü flor atomu bağlıdır.

Çözüm

SMILES gösterimleri, atomların bağlanma düzenini ve belirtildiği yerlerde çift bağ stereokimyasını tanımlar. Ortaklanmamış elektron çiftleri ve uzaysal geometri ayrı olarak açıklanmıştır. İyonik tuzlar için bileşen iyonların SMILES gösterimleri verilmiştir; bunların gerekli stokiyometrik oranda . ile birleştirilmesi, bir formül biriminin SMILES gösterimini verir.

5.1 — Pentazenyum: rezonans biçimleri ve geometri

Pentazenyum katyonu, N_5^+ ,

$$5(5) - 1 = 24$$

değerlik elektronu içerir.

Her azot atomunun oktetini tamamladığı açık bir zincir için, dört bağın bağ mertebelerinin toplamı B olsun. Beş oktet için gereken elektronların sayılmasıyla

$$40 - 2B = 24, \quad B = 8.$$

elde edilir.

Oktetini tamamlayan ve toplam bağ mertebesi s olan bir azot atomu için

$$\text{ortaklanmamış elektron çifti sayısı} = 4 - s, \quad \text{formal yük} = s - 3.$$

Azot atomlarını zincir boyunca 1–5 olarak numaralandıralım. Enerji bakımından elverişli üç biçim şunlardır:

Biçim	Bağ mertebeleri: 1–2, 2–3, 3–4, 4–5	Formal yükler: 1–5 numaralı atomlar	Ortaklanmamış elektron çifti sayıları: 1–5 numaralı atomlar	SMILES
A	3, 1, 1, 3	0, +1, –1, +1, 0	1, 0, 2, 0, 1	$\text{N}\#[\text{N}^+][\text{N}^-][\text{N}^+]\#\text{N}$
B	2, 2, 1, 3	–1, +1, 0, +1, 0	2, 0, 1, 0, 1	$[\text{N}^-]=[\text{N}^+]=\text{N}[\text{N}^+]\#\text{N}$
C	3, 1, 2, 2	0, +1, 0, +1, –1	1, 0, 1, 0, 2	$\text{N}\#[\text{N}^+]\text{N}=[\text{N}^+]=[\text{N}^-]$

Her biçimde sekiz bağ elektron çifti, dört ortaklanmamış elektron çifti ve toplam +1 yük bulunur. Bu biçimlerde, oktet koşulunu sağlayan diğer zincir yapılarında bulunan daha büyük yük ayrışması veya iki negatif yük taşıyan azot bulunmaz.

Molekülün çizimini betimlemek için, 3 numaralı atomu bir **V**'nin köşesine yerleştiriniz; 3–2–1 ve 3–4–5 dizileri yaklaşık olarak doğrusal iki kolu oluştursun. Beş azot atomunun tümü bir düzlemde yer alır.

Simetrik Lewis biçimi A'da, merkezdeki azotun iki bağı ve iki ortaklanmamış elektron çifti vardır; bu da açısıl bir düzenlenme oluşturur. 2 ve 4 numaralı atomların her birinde iki bağ bölgesi bulunur ve ortaklanmamış elektron çifti bulunmaz; bu da yaklaşık olarak doğrusal düzenlenmeler oluşturur.

5.2 — Siklopentazolat: beş rezonans biçimi ve geometri

Siklopentazolat anyonu, N_5^- ,

$$5(5) + 1 = 26$$

değerlik elektronuna sahiptir.

Beş üyeli halkası, enerji bakımından elverişli her Lewis biçiminde iki çift bağ ve üç tek bağ içerir. Her iki komşusuna da tek bağlarla bağlı olan azot, -1 yük ve **iki ortaklanmamış elektron çifti** taşır. Diğer dört azotun her birinde **bir ortaklanmamış elektron çifti** bulunur ve formal yük sıfırdır.

Halka atomlarını ardışık olarak 1–5 diye numaralandıralım; 5 ile 1 arasında halkayı kapatan bir bağ bulunsun:

Negatif yüklü atom	Çift bağ içeren kenarlar	Rezonans biçiminin SMILES gösterimi
1	2=3 ve 4=5	[N-]1N=NN=N1
2	3=4 ve 5=1	N1[N-]N=NN=1
3	4=5 ve 1=2	N1=N[N-]N=NN1
4	5=1 ve 2=3	N1N=N[N-]N=1
5	1=2 ve 3=4	N1=NN=N[N-]1

Bunlar aynı iyonun rezonansa katkıda bulunan yapılarıdır. Negatif yük halka boyunca delokalizedir.

İki çift bağ dört π elektronu sağlar; formal olarak negatif yüklü azot üzerindeki bir ortaklanmamış elektron çifti de iki elektron daha sağlar. Böylece halkada

$$6 \pi \text{ elektronu,}$$

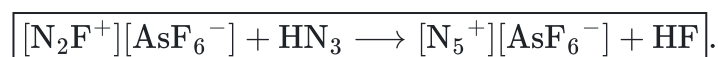
bulunur ve $n = 1$ için $4n + 2$ aromatiklik ölçütü sağlanır.

Her köşesinde azot bulunan ve tek bağ ile çift bağ arasında karakter gösteren eşdeğer bağlara sahip **düzlemsel bir düzgün beşgen** çiziniz. İdeal iç açılar 108° 'dir. Her azotun düzlem içinde bir ortaklanmamış elektron çifti vardır; ilave elektron çifti delokalize π sistemine katılır.

5.3 — Pentazenyum hekzafloroarsenatın oluşumu

Florodiazonyumun iki azot atomu ve hidrazoik asidin üç azot atomu, beş azotlu katyonu oluşturur. Asitten gelen hidrojen, florodiazonyumdan gelen florla birleşerek hidrojen florür oluşturur. Hekzafloroarsenat, her iki tarafta da karşı iyondur.

Dolayısıyla,



Tüm katsayılar 1'dir. Tepkime sıvı HF içinde $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de gerçekleştirilir.

Diğer türler şunlardır:

Tür	Adı	SMILES
N_2F^+	Florodiazonyum iyonu	<chem>N#[N+]F</chem>
HN_3	Hidrazoik asit veya hidrojen azür	<chem>[H]N=[N+]=[N-]</chem>
HF	Hidrojen florür	<chem>[H]F</chem>
AsF_6^-	Hekzafloroarsenat(V) iyonu	<chem>F[As-](F)(F)(F)(F)F</chem>

Tepkimeye giren tuz florodiazonyum hekzafloroarsenat(V), ürün ise pentazenyum hekzafloroarsenat(V)'tir. Hekzafloroarsenat iyonunda arsenik çevresindeki koordinasyon oktahedraldir.

5.4 — Dengedeki cis/trans oranı

İleri tepkimeyi *trans* izomerinin *cis* izomerine dönüşümü olarak alalım.

Standart tepkime entalpisi

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= \Delta_f H_{\text{cis}}^\circ - \Delta_f H_{\text{trans}}^\circ \\ &= 62.03 - 67.31 \\ &= -5.28 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

şeklindedir.

Standart tepkime entropisi

$$\begin{aligned}\Delta_r S^\circ &= 266.50 - 262.10 \\ &= +4.40 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

şeklindedir.

$T = 298.15 \text{ K}$ 'de,

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ &= \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ \\ &= -5280 - (298.15)(4.40) \\ &= -6591.86 \text{ J mol}^{-1} \\ &\approx -6.59 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ kullanıldığında,

$$\ln K = -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} = \frac{6591.86}{(8.314)(298.15)} \approx 2.659.$$

Böylece,

$$K = e^{2.659} \approx 14.3.$$

İdeal gaz yaklaşımı altında gaz hâlindeki izomerler için,

$$K = \frac{p_{\text{cis}}}{p_{\text{trans}}} = \frac{n_{\text{cis}}}{n_{\text{trans}}} = \frac{N_{\text{cis}}}{N_{\text{trans}}},$$

dolayısıyla

$$\boxed{\frac{N_{\text{cis}}}{N_{\text{trans}}} = 14.3}.$$

Hem daha düşük entalpi hem de daha yüksek entropi *cis* izomerini destekler. Aktivasyon engeli, bu denge oranını değil, dengeye ulaşma hızını etkiler; katalizör dengeye daha hızlı ulaşılmasını sağlar.

5.5 — Florodiazonyum ve diflorodiazen izomerleri

Florodiazonyum, N_2F^+ , için değerlik elektronu sayısı

$$2(5) + 7 - 1 = 16.$$

olur.

Lewis yapısı



ve SMILES gösterimi F[N+]#N şeklindedir.

Ortaklanmamış elektron çiftlerinin ve yüklerin tam dökümü şöyledir:

Atom	Bağlar	Ortaklanmamış elektron çiftleri	Formal yük
Flor	Bir tek bağ	3	0
Flora bağlı azot	Bir tek bağ ve bir üçlü bağ	0	+1
Uçtaki azot	Bir üçlü bağ	1	0

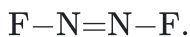
Her iki azotun da iki elektron bölgesi vardır ve *sp* **hibritleşmesi yapmış** olarak tanımlanmaları uygundur. Üç atom, ideal bağ açısı 180° olacak şekilde bir doğru üzerinde yer alır.

Diflorodiazen, N_2F_2 , için elektron sayısı

$$2(5) + 2(7) = 24.$$

olur.

Her iki stereoizomer de



Lewis bağlanma düzenine sahiptir.

Her azotun **bir ortaklanmamış elektron çifti**, her florun ise **üç ortaklanmamış elektron çifti** vardır. Tüm formal yükler sıfırdır.

İzomer	Adı ve stereokimyasal SMILES gösterimi	Geometrik betimleme
<i>trans</i>	(<i>E</i>)-Diflorodiazen, <chem>F/N=N/F</chem>	Flor atomları çift bağın karşı taraflarında yer alır.
<i>cis</i>	(<i>Z</i>)-Diflorodiazen, <chem>F/N=N\F</chem>	Flor atomları çift bağın aynı tarafında yer alır.

Her azotta üç elektron bölgesi vardır: azot–azot çift bağı, azot–flor tek bağı ve bir ortaklanmamış elektron çifti. Dolayısıyla her iki izomerde de **her iki azot *sp*² hibritleşmesi yapmıştır**. Hibritleşmemiş *p* orbitalleri π bağı oluşturur. Dört atomun tümünü aynı düzlemde, azot atomlarında açılal düzenlenmeler olacak şekilde çiziniz.

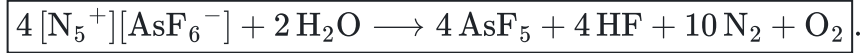
5.6 — Suyla tepkime

Dört formül birimi pentazenyum hekzafloroarsenat(V) ile başlayalım.

- Dört arsenik atomu, dört arsenik pentaflorür molekülü gerektirir.
- 24 flor atomunun 20'si arsenik pentaflorüre geçer; geriye hidrojen florür için dört flor atomu kalır.
- Dört hidrojen atomu, iki su molekülü gerektirir.

- Yirmi azot atomu, on azot molekülü oluşturur.
- İki oksijen atomu, bir oksijen molekülü oluşturur.

Dolayısıyla,



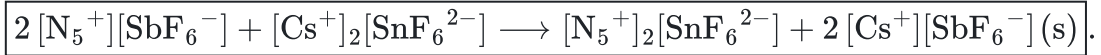
Diğer moleküler türler şunlardır:

Tür	Adı	SMILES
H ₂ O	Su	O
AsF ₅	Arsenik pentaflorür	F[As](F)(F)(F)F
N ₂	Diazot	N#N
O ₂	Dioksijen	O=O

Arsenik pentaflorürün molekül geometrisi üçgen çift piramittir. Dioksijenin SMILES gösterimi bağlanma düzenini belirtir; triplet temel hâlini belirtmez.

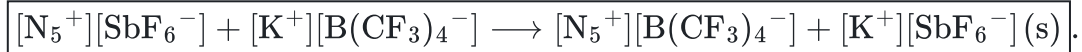
5.7 — Metatez tepkimeleri ve çözücüler

Hekzaflorostannat(IV) iyonu 2– yük taşır; dolayısıyla **iki pentazenyum katyonu** gerektirir. Sonuç olarak,



–78 °C'de **susuz hidrojen florür** kullanınız. Az çözünen sezyum hekzafloroantimonat(V)'ın çökmesi, bis(pentazenyum) hekzaflorostannat(IV) oluşumunu destekler.

Tetrakis(triflorometil)borat iyonu tek yüklüdür; dolayısıyla ikinci tepkimenin stokiyometrisi 1:1'dir:



–64 °C'de **sıvı kükürt dioksit** kullanınız. Az çözünen potasyum hekzafloroantimonat(V)'ın çökmesi, pentazenyum tetrakis(triflorometil)borat oluşumunu destekler.

Diğer iyonlar ve çözücü şunlardır:

Tür	Adı	SMILES
SbF ₆ [–]	Hekzafloroantimonat(V) iyonu	F[Sb](F)(F)(F)(F)F
SnF ₆ ^{2–}	Hekzaflorostannat(IV) iyonu	F[Sn-2](F)(F)(F)(F)F
B(CF ₃) ₄ [–]	Tetrakis(triflorometil)borat iyonu	[B-](C(F)(F)F)(C(F)(F)F)(C(F)(F)F)C(F)(F)F
Cs ⁺	Sezyum iyonu	[Cs+]
K ⁺	Potasyum iyonu	[K+]
SO ₂	Kükürt dioksit	O=S=O

İki hekzaflorometalat iyonu da oktahedraldir. Bor atomu, dört karbon atomuyla tetrahedral koordinasyona sahiptir. Kükürt dioksit açısaldır.

5.8 — Dimerik ve tetramerik florostannat anyonları

n kalay atomu içeren bir oligomerin bileşimi $\text{Sn}_n\text{F}_{5n}^{n-}$ 'dir. Uç flor atomlarının sayısı t , iki kalay merkezi arasında köprü oluşturan flor atomlarının sayısı ise b olsun.

Flor atomları sayıldığında

$$t + b = 5n.$$

elde edilir.

Her kalayın koordinasyon sayısı 6 olduğundan, kalay–flor temasları sayıldığında

$$t + 2b = 6n.$$

elde edilir.

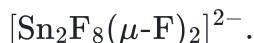
Çıkarma işlemiyle,

$$\boxed{b = n, \quad t = 4n}.$$

Dolayısıyla dimer iki köprü ve sekiz uç flor atomu; tetramer ise dört köprü ve on altı uç flor atomu gerektirir.

Dimer: $\text{Sn}_2\text{F}_{10}^{2-}$.

Dimerik pentaflorostannat(IV) anyonunun bağlanma düzeni



şeklindedir.

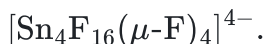
SMILES: F [Sn-2] 1 (F) (F) (F) [F+] [Sn-2] (F) (F) (F) (F) [F+] 1

Ortak iki flor atomu üzerinden birbirine bağlanmış iki kalay merkezi çizerek atomların dönüşümlü olarak sıralandığı dört üyeli bir halka oluşturunuz. Her kalaya ilave dört uç flor atomu bağlayınız. Böylece her kalayın, bozulmuş oktahedral bir düzenlenmede altı flor komşusu olur.

Ortak iki flor atomu, **koordinasyon oktahedronlarının ortak bir kenarını** oluşturur; bu, bir flor–flor bağı olduğu anlamına gelmez. Her kalaydaki iki köprü konumu birbirine göre cis durumundadır.

Tetramer: $\text{Sn}_4\text{F}_{20}^{4-}$.

Tetramerik pentaflorostannat(IV) anyonunun bağlanma düzeni



şeklindedir.

SMILES: F [Sn-2] 1 (F) (F) (F) [F+] [Sn-2] (F) (F) (F) (F) [F+] [Sn-2] (F) (F) (F) (F) [F+] [Sn-2] (F) (F) (F) (F) [F+] 1

Dört kalay merkezini halkalı olarak düzenleyiniz ve **her komşu çift arasına bir köprü flor atomu** yerleştiriniz. Böylece dört kalay ve dört flor atomunun dönüşümlü olarak sıralandığı sekiz üyeli bir halka elde edilir. Her kalaya dört uç flor atomu bağlayınız.

Dolayısıyla yapı, kapalı bir halkada **köşeleri paylaşan dört koordinasyon oktahedronu** içerir. Her kalayda birbirine göre cis konumunda iki köprü flor atomu ve dört uç flor atomu bulunur. Kare biçimli bir düzenlenme, bağlanma düzenini göstermek için uygun bir taslaktır; SMILES gösterimi halkanın düzlem dışına bükülmesini veya kesin bağ açılarını belirlemez.

Bu iki SMILES gösteriminde her kalay–flor teması sıradan bir tek bağ olarak temsil edilir. Bu gösterim, altı bağ yapan her kalaya -2 , iki bağ yapan her köprü flor atomuna ise $+1$ formal yük atar ve doğru toplam yükleri verir:

$$2(-2) + 2(+1) = -2, \quad 4(-2) + 4(+1) = -4.$$

Bu formal yükler yükseltgenme basamaklarından farklıdır: kalay $+IV$, flor ise $-I$ yükseltgenme basamağındadır.

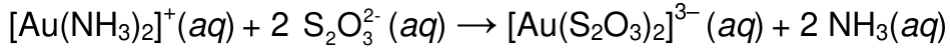
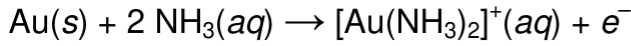
Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi. Bu çözümün resmi çözümünden ayrıldığı yerlerde resmi çözümde bir hata ya da baskı hatası vardır.

Soru 6: Altının tiyosülfatla liçi

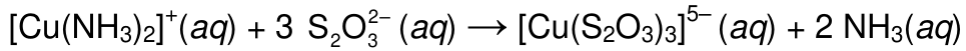
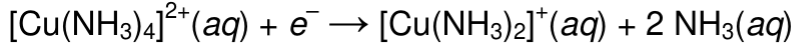
Çok zehirli bir kimyasal olan sodyum siyanür kullanılarak altının elde edilmesi çevre sorunlarına yol açmakta ve "siyanür prosesi" olarak adlandırılan bu yöntemin kullanımı konusunda kamuoyunda ciddi kaygılar doğurmaktadır. Altının tiyosülfatla liçi bir alternatif olarak değerlendirilmiştir. Bu proseste temel reaktif, nispeten toksik olmayan amonyum tiyosülfattır, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$. Bu proses çevreye zararsız görünse de içerdiği kimyasal süreçler çok karmaşıktır ve kapsamlı biçimde incelenmesi gerekir. Altının liçinde kullanılan çözelti $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, Cu^{2+} , NH_3 ve çözünmüş O_2 içerir. Serbest amonyağın bulunabilmesi için çözeltinin pH değeri 8.5'ten büyük olmalıdır.

Önerilen mekanizmaya göre, liç işlemi sırasında altın taneciklerinin yüzeyinde yerel bir voltaik mikro hücre oluşur ve aşağıdaki gibi çalışır:

Anode:



Cathode:



6.1 Bu voltaik hücrenin toplam hücre tepkimesini yazınız.

6.2 Amonyak varlığında $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$, O_2 tarafından yükseltgenerek yeniden $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ hâline dönüşür. Bazik çözeltide gerçekleşen bu yükseltgenme-indirgenme tepkimesinin denkleştirilmiş denklemini yazınız.

6.3 Bu liç prosesinde $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ kompleks iyonu katalizör olarak işlev görür ve altının çözünmesini hızlandırır. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ kompleks iyonunun katalizlediği, altın metalinin çözünmesine ait net toplam yükseltgenme-indirgenme tepkimesini yazınız.

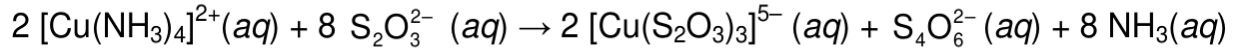
6.4 $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$ ve $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ kompleks iyonlarında metalin koordinasyon geometrilerini, koordinasyona katılan atomları belirterek çiziniz.

$[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$ ve $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ komplekslerinin oluşum sabitleri, K_f , sırasıyla $1.00 \cdot 10^{26}$ ve $1.00 \cdot 10^{28}$ 'dir. Türlerin denge derişimlerinin aşağıdaki gibi olduğu bir liç çözeltisini ele alınız:

$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 0.100$; $[\text{NH}_3] = 0.100$ ve altın(I) türlerinin toplam derişimi = $5.50 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$.

6.5 Altın(I) iyonunun tiyosülfat kompleksi hâlinde bulunan yüzdesini hesaplayınız.

O₂ derişimi yeterince yüksek olmadığında ve pH > 10 olduğunda, S₂O₃²⁻, [Cu(NH₃)₄]²⁺ iyonunu [Cu(S₂O₃)₃]⁵⁻ iyonuna indirger ve tetratiyonat iyonu S₄O₆²⁻ oluşur:



Bazik çözeltide tetratiyonat, tritiyonat, S₃O₆²⁻, ve tiyosülfat oluşturacak şekilde disproporsiyonlaşır.

6.6 Bu disproporsiyonlaşma tepkimesinin denkleştirilmiş denklemini yazınız.

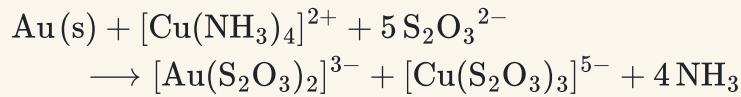
6.7 O₂ derişimi çok yüksek olduğunda, S₂O₃²⁻ oksijen tarafından yükseltgenerek tritiyonat ve sülfat iyonlarını oluşturur. Bu tepkimenin denkleştirilmiş denklemini yazınız.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

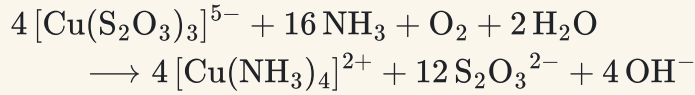
Cevaplar

Burada kullanılan türlerin adları ve SMILES gösterimleri Çözüm bölümünün sonunda bir araya getirilmiştir.

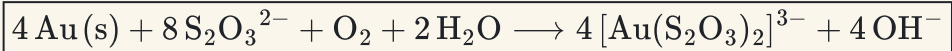
• **6.1**



• **6.2**



• **6.3**

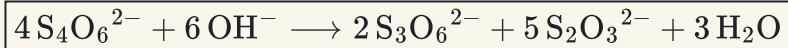


• **6.4** Her iki altın(I) kompleksi de **doğrusaldır**; koordinasyon sayıları 2, donör–altın–donör açıları ise 180°'dir. [Au(NH₃)₂]⁺ kompleksinde donörler **azot atomlarıdır**; [Au(S₂O₃)₂]³⁻ kompleksinde ise tiyosülfat ligandlarının **uç kükürt atomlarıdır**.

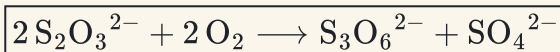
• **6.5**

99.0%

• **6.6**



• **6.7**

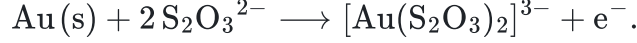


Çözüm

Aşağıdaki denklemlerde çözünmüş iyonların tümü ve amonyak sulu çözeltidedir; oksijen ise çözünmüş oksijendir.

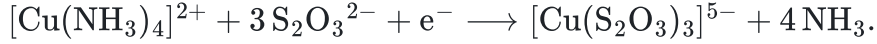
6.1 — Toplam hücre tepkimesi

Verilen iki anot basamağı toplandığında diaminaltın(II) ara türü ve amonyak sadeleşir:

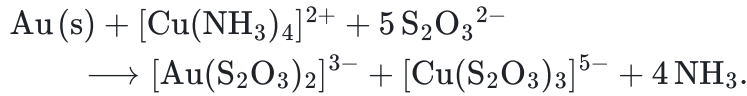


Altın, 0 yükseltgenme basamağından +1'e yükseltgenir.

İki katot basamağı toplandığında diaminbakır(I) ara türü sadeleşir:



Bakır, +2'den +1'e indirgenir. Bu net yarı tepkimeler toplandığında bir elektron sadeleşir:



Her iki taraftaki toplam yük -8 'dir.

6.2 — Bakır(II) kompleksinin yeniden oluşumu

$[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$ kompleksinde üç tiyosülfat ligandının toplam yük katkısı -6 olduğundan bakırın yükseltgenme basamağı +1'dir. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ kompleksinde amonyak nötr olduğundan bakırın yükseltgenme basamağı +2'dir.

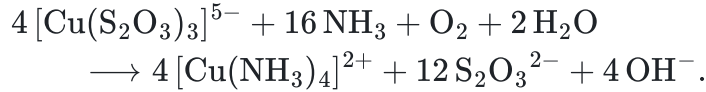
Dolayısıyla, ligand değişimini de içeren yükseltgenme yarı tepkimesi şöyledir:



Bazik çözeltide oksijenin indirgenme yarı tepkimesi şöyledir:



Bakırın yarı tepkimesi dört ile çarpılıp diğer yarı tepkimeyle toplandığında şu sonuç elde edilir:



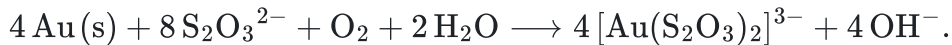
Her iki tarafın toplam yükü -20 'dir.

6.3 — Altının net çözünme tepkimesi

6.1'deki tepkimeyi dört ile çarpıp 6.2'deki yeniden oluşum tepkimesiyle toplayınız. Aşağıdakiler sadeleşir:

- Dört tetraaminbakır(II) iyonu ve dört tris(tiyosülfato)kuprat(II) iyonu.
- On altı amonyak molekülü.
- Başlangıçta girenler tarafında yer alan yirmi tiyosülfat iyonunun on ikisi.

Sonuç şöyledir:



Böylece dört altın atomunun her biri bir elektron verir ve bir oksijen molekülü bu dört elektronu alır. Bakır kompleksi yeniden oluşur; bu da onun katalitik rolünü açıklar.

6.4 — Koordinasyon geometrileri

Her iki kompleks de $5d^{10}$ elektron dizilimine sahip olan ve karakteristik olarak iki donör atomlu doğrusal kompleksler oluşturan altın(I) içerir.

Diaminaltın(I), $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$ için her amonyak ligandı azot atomundaki ortaklanmamış elektron çiftini verir.

- Altını doğrusal bir **N–Au–N** düzeninin merkezine çiziniz.
- Her azot atomuna üç hidrojen atomu bağlayınız.
- N–Au–N açısını 180° olarak işaretleyiniz ve kompleksi, toplam yükü $+1$ olacak şekilde köşeli parantez içine alınız.

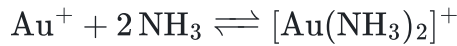
Bis(tiyosülfato)aurat(I), $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ için her tiyosülfat ligandı, oksijene bağlı olmayan kükürt atomu olan uç kükürt atomu üzerinden bağlanır. Yumuşak altın(I) iyonu bu kükürt donörünü tercih eder.

- Açısı 180° olan doğrusal bir **S–Au–S** düzeni çiziniz.
- Koordinasyona katılan her kükürt atomu, üç oksijen atomu taşıyan ikinci bir kükürt atomuna bağlıdır.
- Kompleksin tamamını, toplam yükü $3-$ olacak şekilde köşeli parantez içine alınız.

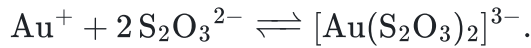
Doğrusal geometri, iki donör atomu ve altını kapsar; ligandların tüm atomlarının bu doğru üzerinde bulunmasını gerektirmez.

6.5 — Tiyosülfat kompleksi hâlinde bulunan yüzde

Oluşum dengeleri şöyledir:



ve



Oluşum sabitlerinden şu ifadeler elde edilir:

$$K_{f,N} = \frac{[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Au}^+][\text{NH}_3]^2}, \quad K_{f,T} = \frac{[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}}{[\text{Au}^+][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2}.$$

Oranlandığında serbest altın(I) derişimi sadeleşir:

$$\frac{[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}}{[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+} = \frac{1.00 \times 10^{28}}{1.00 \times 10^{26}} \left(\frac{0.100}{0.100} \right)^2 = 100.$$

Kompleksleşmemiş altın(I)'in katkısını kontrol etmek için altının kütle denkliğini kullanınız:

$$C_{\text{Au}} = [\text{Au}^+] + [\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+ + [\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}.$$

Derişimlerin mol dm^{-3} birimindeki sayısal değerleri kullanıldığında,

$$C_{\text{Au}} = [\text{Au}^+] (1 + 10^{26}(0.100)^2 + 10^{28}(0.100)^2) = [\text{Au}^+] (1 + 10^{24} + 10^{26}).$$

Dolayısıyla,

$$[\text{Au}^+] = \frac{5.50 \times 10^{-5}}{1 + 10^{24} + 10^{26}} = 5.45 \times 10^{-31} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Serbest iyonun katkısı ihmal edilebilir. Kompleks derişimleri şöyledir:

$$[[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+] = 5.45 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3},$$

$$[[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}] = 5.45 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Yuvarlanmamış değerler kullanıldığında istenen yüzde şöyledir:

$$\frac{10^{26}}{1 + 10^{24} + 10^{26}} \times 100\% = 99.0099 \dots \% = \boxed{99.0\%}.$$

6.6 — Tetratiyonatın disproporsiyonlaşması

Tetratiyonat, tritiyonat ve tiyosülfattaki kükürt atomlarının yükseltgenme sayılarının toplamı sırasıyla şöyledir:

İyon	Kükürt için toplam	Kükürt için ortalama
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	+10	+2.5
$\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$	+10	+10/3
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+4	+2

Tritiyonat oluşumu kükürdün ortalama yükseltgenme basamağını artırırken tiyosülfat oluşumu azaltır; bu durum disproporsiyonlaşmayla uyumludur.

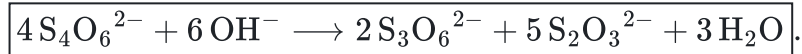
a tane tetratiyonat iyonunun b tane tritiyonat iyonu ve c tane tiyosülfat iyonu oluşturduğunu varsayalım. Kükürdün korunumu ve elektron dengliği şu bağıntıları gerektirir:

$$4a = 3b + 2c, \quad 10a = 10b + 4c.$$

Bunlardan en küçük tam sayı oranı elde edilir:

$$a : b : c = 4 : 2 : 5.$$

Oksijen, hidrojen ve yük, hidroksit ve su kullanılarak denkleştirildiğinde şu sonuç elde edilir:



Her iki tarafta 16 kükürt atomu, 30 oksijen atomu ve 6 hidrojen atomu vardır; her iki tarafın yükü -14 'tür.

6.7 — Tiyosülfatın aşırı oksijenle yükseltgenmesi

Kükürt ve yük denkleştirildiğinde, bir tritiyonat iyonu ve bir sülfat iyonuna karşılık iki tiyosülfat iyonu gerektiği bulunur.

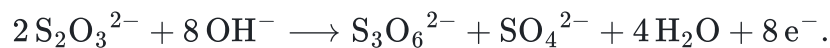
Kükürt atomlarının yükseltgenme sayılarının toplamı, aşağıdaki başlangıç değerinden

$$2(+4) = +8$$

aşağıdaki son değere yükselir:

$$(+10) + (+6) = +16.$$

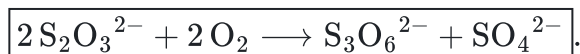
Böylece sekiz elektron açığa çıkar. Bazı çözümlerde buna karşılık gelen yükseltgenme yarı tepkimesi şöyledir:



İki oksijen molekülü bu elektronları alır:



Yarı tepkimeler toplanıp elektronlar, hidroksit ve su sadeleştirildiğinde şu sonuç elde edilir:



Her iki taraf dört kükürt atomu ve on oksijen atomu içerir ve -4 yüküne sahiptir.

Türlerin adları ve SMILES gösterimleri

Aşağıdaki koordinasyon komplekslerinde koordinatif bağ içeren SMILES gösterimleri kullanılmıştır: oklar donör atomlardan metale doğru yönelir. Bunlar atomlar arasındaki bağlanmayı kodlar; ancak altının doğrusal koordinasyon geometrileri, 6.4'te olduğu gibi ayrıca belirtilmelidir. Kükürt oksianyonları, bağların ve yüklerin yerleştirildiği tek bir gösterimle temsil edilmiştir.

Tür ve adı	SMILES
Au, altın atomu	[Au]
Au^+ , altın(I) iyonu	[Au+]
NH_3 , amonyak	N
O_2 , dioksijen	O=O
H_2O , su	O
OH^- , hidroksit iyonu	[OH-]
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, tiyosülfat iyonu	[O-]S(=O)(=O)[S-]
$[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$, diaminaltın(I) iyonu	[NH3]->[Au+]<-[NH3]
$[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$, bis(tiyosülfato)aurat(III) iyonu	[Au+](<-[S-]S(=O)(=O)[O-])<-[S-]S(=O)(=O)[O-]
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, tetraaminbakır(II) iyonu	[Cu+2](<-[NH3])(<-[NH3])(<-[NH3])<-[NH3]
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$, diaminbakır(I) iyonu	[NH3]->[Cu+]<-[NH3]
$[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$, tris(tiyosülfato)kuprat(III) iyonu	[Cu+](<-[S-]S(=O)(=O)[O-])(<-[S-]S(=O)(=O)[O-])<-[S-]S(=O)(=O)[O-]
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, tetratiyonat iyonu	[O-]S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-]
$\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$, tritiyonat iyonu	[O-]S(=O)(=O)SS(=O)(=O)[O-]
SO_4^{2-} , sülfat iyonu	[O-]S(=O)(=O)[O-]

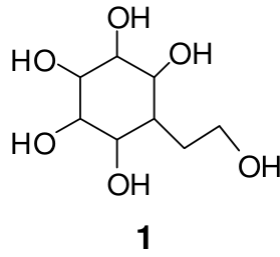
Altın atomunun SMILES gösterimi, katı altının uzanan metalik örgüsünü temsil etmez.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 7: Bir karbaşekerin sentezi

Karbohidratlar, canlı hücrelerin temel bileşenleri ve hayvanlar için bir enerji kaynağıdır. Küçük moleküllü basit şekerlerin yanı sıra makromoleküler maddeleri de kapsarlar. Şekerlerdeki halka oksijeninin (endosiklik oksijenin) bir metilen grubuyla değiştirilmesiyle oluşan bileşiklere *psödoşekerler* veya *karbaşekerler* denir. Karbaşekerler, asitlere ve enzimlere karşı hidrolitik olarak kararlı olduklarından, çeşitli karbaşekerler glikozidaz inhibisyonu alanında uygulama bulmuştur.

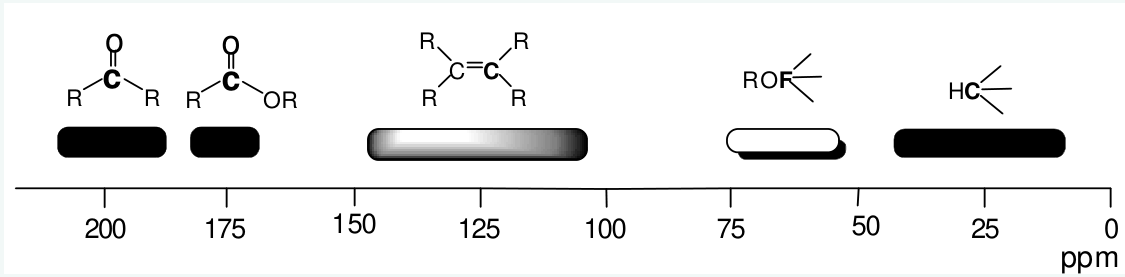
Aşağıda, **1** iskeletine sahip iki izomerik karbaşekerin total sentezleri açıklanmaktadır.



1'in total sentezi, benzenin sıvı amonyak içinde sodyumla indirgenerek **A**'yı vermesiyle başlar. **A**'nın C-13 NMR spektrumu, 124.0 ve 26.0 ppm'de iki sinyalden oluşur.

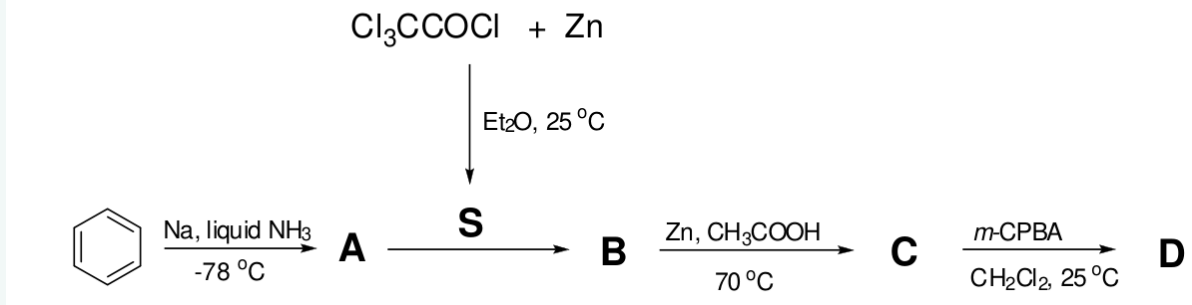
Trikloroasetil klorür, Zn varlığında reaktif bir **S** türü verir (bkz. Şema 7.1). Bir eşdeğer **S**, **A** ile [2+2] siklokataliz tepkimesine girerek rasemik bir **B** ürünü oluşturur. **B**'nin asetik asit içinde Zn ile tepkimesi **C**'yi verir. **C** bileşiği yalnızca karbon, hidrojen ve oksijen içerir. **C**'nin C-13 NMR spektrumu, 210.0, 126.5 ve 125.3 ppm'de üç sp^2 karbon sinyali gösterir.

C'nin metilen klorür içinde bir eşdeğer *m*-kloroperbenzoik asitle (*m*-CPBA) tepkimesi, ana ürün olarak **D**'yi verir. **D**'nin C-13 NMR spektrumu da sp^2 bölgesinde 177.0, 125.8, 124.0 ppm'de üç sinyal gösterir.



Tipik fonksiyonel grupların ^{13}C -NMR kimyasal kayma aralıkları

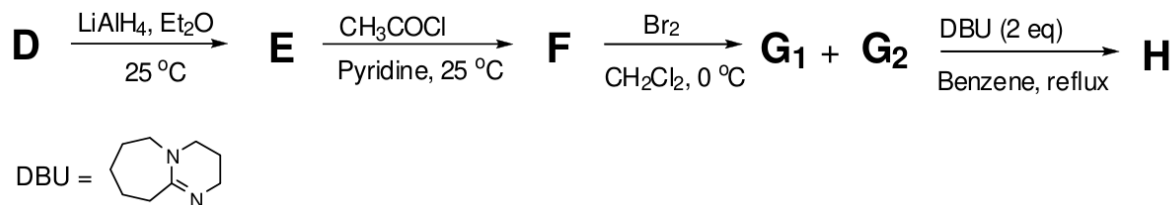
Scheme 7.1:



Şema 7.1:

7.1 A, B, C, D'nin ve **S** ara türünün yapılarını çiziniz.

D'nin LiAlH_4 ile indirgenmesi **E**'yi verir; **E**, piridin içinde aşırı miktarda asetil klorürle tepkimeye girerek **F**'yi oluşturur (Şema 7.2).



Şema 7.2:

7.2 Kesik ve dolu kama gösterimini kullanarak **E** ve **F**'nin yapılarını (bir enantiyomeri kullanınız) çiziniz. **E**'deki asimetrik karbon atomlarının konfigürasyonlarını (*R* veya *S*) belirleyiniz.

F bileşiği (çizdiğiniz enantiyomeri kullanınız), bromla tepkimeye girerek **G**₁ ve **G**₂ stereoizomerlerini verir.

7.3 Kesik ve dolu kama gösterimini kullanarak **G**₁ ve **G**₂'nin yapılarını çiziniz.

G₁ ve **G**₂ karışımı, kuvvetli bir amin bazı olan 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-enin (DBU) iki eşdeğeriyle tepkimeye girerek **H**'yi verir.

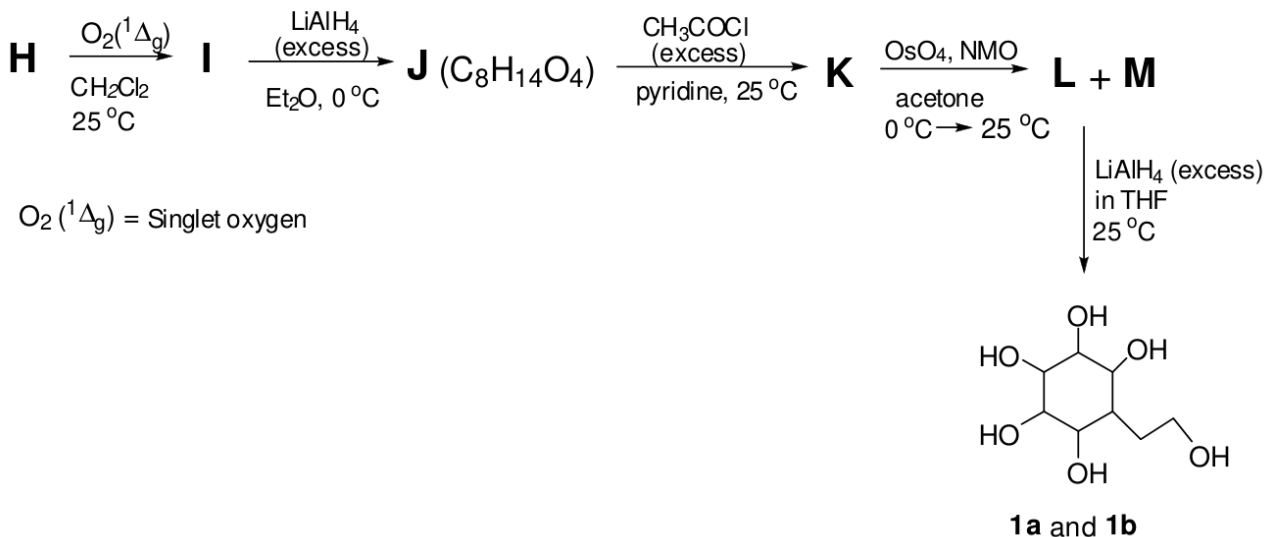
7.4 Kesik ve dolu kama gösterimini kullanarak **H**'nin yapısını çiziniz.

H'nin singlet oksijenle (tepkime ortamında üretilen) tepkimesi **I**'yı verir. Kuramsal olarak iki izomer mümkün olsa da sterik engel ve elektronik itme nedeniyle **I** tek izomer olarak oluşur.

I'nin aşırı miktarda LiAlH_4 ile tepkimesi sonucunda **J** oluşur (bkz. Şema 7.3). **J**'nin C-13 NMR spektrumu, ikisi sp^2 bölgesinde olmak üzere 8 sinyal gösterir.

J'nin piridin varlığında aşırı miktarda asetil klorürle tepkimesi **K**'yı verir. Ardından **K**'nın 4-metilmorfolin 4-oksit (NMO) varlığında OsO_4 ile tepkimesi **L** ve **M** stereoizomerlerini verir. Aşırı miktarda LiAlH_4 ile indirgendiklerinde **L** ve **M**, sırasıyla **1a** ve **1b** stereoizomerlerini verir.

Scheme 7.3:



Şema 7.3:

7.5 Kesik ve dolu kama gösterimini kullanarak **I**, **J**, **K**, **L**, **M**, **1a** ve **1b**'nin yapılarını çiziniz.

Cevaplar

Çizim kuralı. Saat yönünde numaralandırılmış düz bir altıgen kullanınız: C_1 sağ altta, C_2 altta, C_3 sol altta, C_4 sol üstte, C_5 üstte ve C_6 sağ üstte olsun. Bu sabit etiketler, sentez boyunca atomları izlemek için kullanılır; sistematik adlardaki konum numaralarından bağımsızdır.

+, okuyucuya doğru yönelen dolu bir kamayı; **–** ise okuyucudan uzağa yönelen kesik bir kamayı belirtir. $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$ için **OAc** yazınız. **E'**'den itibaren, C_1 'den hidroksietil veya asetoksietil yan zincirine uzanan bağ her zaman **+**'dir.

B–D için verilen SMILES gösterimleri, her rasemik çiftin bir üyesini gösterir. Sonraki tüm yapılar, seçilen bu enantiyomeri izler. **G₁/G₂** etiketleri ve **1a/1b** ile birlikte **L/M** etiketleri, tutarlı olmak koşuluyla birbiriyle değiştirilebilir.

• 7.1

A — sikloheksa-1,4-dien: C1=CCC=CC1

S — dikloroketen: O=C=C(C1)C1

B — rasemik cis-8,8-diklorobisiklo[4.2.0]okt-3-en-7-on:

O=C1C(C1)(C1)[C@H]2[C@@H]1CC=CC2

C — rasemik cis-bisiklo[4.2.0]okt-3-en-7-on:

O=C1C[C@H]2[C@@H]1CC=CC2

D — rasemik cis-7-oksabisiklo[4.3.0]non-3-en-8-on:

O=C1C[C@H]2[C@@H](O1)CC=CC2

B ve **C**'de bir siklobütanon halkası, sikloheksen halkasıyla cis kaynaşmıştır. **D**'de karbonil karbonu ile komşu köprübaşı arasına oksijen girmiş ve cis kaynaşmış beş üyeli bir lakton oluşmuştur.

• 7.2

E — (1S,6S)-6-(2-hidroksietil)sikloheks-3-en-1-ol:

OCC[C@H]1[C@@H](O)CC=CC1

F — 2-[(1S,6S)-6-asetoksisikloheks-3-en-1-il]etil asetat:

CC(=O)OCC[C@H]1[C@@H](OC(C)=O)CC=CC1

Her ikisinde de $C_4 = C_5$ bulunur. **E**'de C_1 -hidroksietil grubu ve C_2 -OH **+**'dir, dolayısıyla cis konumdadır. Her iki asimetrik karbon da *S* konfigürasyonundadır. **F**'de, iki konfigürasyonu da değiştirmeden her iki alkol hidrojeninin yerine asetil grupları koyunuz.

• 7.3

Her iki ürün de **2-(2-asetoksi-4,5-dibromosikloheksil)etil asetat**ın stereoizomerleridir.

G₁:

CC(=O)OCC[C@H]1[C@@H](OC(C)=O)C[C@@H](Br)[C@H](Br)C1

C_4 -Br'yi **+**, C_5 -Br'yi **–** olarak çiziniz.

G₂:

CC(=O)OCC[C@H]1[C@@H](OC(C)=O)C[C@H](Br)[C@@H](Br)C1

C_4 -Br'yi -, C_5 -Br'yi + olarak çiziniz.

Başlangıçtaki C_1 yan zinciri ve C_2 -OAc, her iki üründe de + olarak kalır.

• 7.4

H — 2-(6-asetoksisikloheksa-2,4-dien-1-il)etil asetat:

CC(=O)OCC[C@H]1[C@@H](OC(C)=O)C=CC=C1

C_1 yan zincirine ve C_2 -OAc'ye uzanan + bağları koruyarak konjuge dieni, $C_3 = C_4 - C_5 = C_6$, çiziniz.

• 7.5

I — 2-(8-asetoksi-2,3-dioksabisiklo[2.2.2]okt-5-en-7-il)etil asetat, endoperoksit:

CC(=O)OCC[C@H]1[C@@H](OC(C)=O)[C@H]2C=C[C@@H]1OO2

C_3 ile C_6 arasına, her iki karbon-oksijen bağı - olacak şekilde bir $-O-O^-$ köprüsü çiziniz. Kalan çift bağ $C_4 = C_5$ 'tir.

J — 3-(2-hidroksietil)sikloheks-5-en-1,2,4-triol:

OCC[C@H]1[C@@H](O)[C@H](O)C=C[C@@H]1O

$C_4 = C_5$ olacak şekilde, C_2 -OH'yi +, C_3 -OH'yi - ve C_6 -OH'yi - olarak çiziniz.

K — 2-(2,5,6-triasetoksisikloheks-3-en-1-il)etil asetat:

CC(=O)OCC[C@H]1[C@@H](OC(C)=O)[C@H](OC(C)=O)C=C[C@@H]1OC(C)=O

Bu, tüm konfigürasyonları korunmuş olan J'nin tetraasetatıdır.

L — 2-(2,3,6-triasetoksi-4,5-dihidroksisikloheksil)etil asetat, L diastereomeri:

CC(=O)OCC[C@H]1[C@@H](OC(C)=O)[C@H](OC(C)=O)[C@@H](O)[C@@H](O)[C@@H]1OC(C)=O

M — 2-(2,3,6-triasetoksi-4,5-dihidroksisikloheksil)etil asetat, M diastereomeri:

CC(=O)OCC[C@H]1[C@@H](OC(C)=O)[C@H](OC(C)=O)[C@H](O)[C@H](O)[C@@H]1OC(C)=O

1a — 6-(2-hidroksietil)sikloheksan-1,2,3,4,5-pentol, 1a stereoizomeri:

OCC[C@H]1[C@@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H](O)[C@@H]1O

1b — 6-(2-hidroksietil)sikloheksan-1,2,3,4,5-pentol, 1b stereoizomeri:

OCC[C@H]1[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)[C@H](O)[C@@H]1O

Kesik ve dolu kama çizimlerinin kesin gösterimleri şöyledir:

Bileşik	C_2 süstitüenti	C_3 süstitüenti	C_4 süstitüenti	C_5 süstitüenti	C_6 süstitüenti
L	OAc +	OAc -	OH +	OH +	OAc -
M	OAc +	OAc -	OH -	OH -	OAc -
1a	OH +	OH -	OH +	OH +	OH -
1b	OH +	OH -	OH -	OH -	OH -

Çözüm

İndirgenmeler için aşağıdaki denklemlerde biçimsel indirgeme hidrojeni eşdeğerleri kullanılmıştır: $2 [H]$, denkleştirilmiş bir organik indirgenme yarı tepkimesinde $2 H^+ + 2 e^-$ 'yi temsil eder. Belirtilen indirgen ve tepkime sonrası işlemler bu eşdeğerleri sağlar.

7.1 — A, S, B, C ve D'nin belirlenmesi

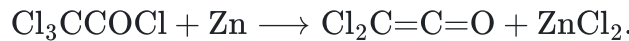
Benzen, c1ccccc1, indirgenerek konjuge olmayan **A** dienine dönüşür:



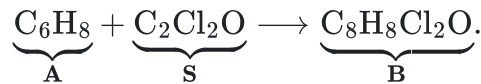
Sikloheksa-1,4-dien, dört eşdeğer alken karbonuna ve iki eşdeğer metilen karbonuna sahiptir. Bu nedenle, gözlenen tam olarak iki farklı karbon ortamını verir:

$$\delta_{\text{alken}} = 124.0 \text{ ppm}, \quad \delta_{\text{metilen}} = 26.0 \text{ ppm}.$$

Trikloroasetil klorür, O=C(Cl)C(Cl)(Cl)Cl, çinko aracılığıyla klor giderilmesine uğrayarak **dikloroketen S**'yi verir:



Ketenin merkez karbonu yaklaşık olarak doğrusal bir geometriye sahiptir. Karbon–karbon çift bağı, **A**'nın bir çift bağıyla [2+2] siklokatılma tepkimesine girerek **B**'nin dört üyeli keton halkasını oluşturur:



Alkenin bağlı konfigürasyonu korunur ve **cis kaynaşmış** bir ürün oluşur. Akiral dienin iki yüzünden herhangi birine gerçekleşen saldırı, iki enantiyomeri eşit miktarlarda oluşturur.

Asetik asit, CC(=O)O, içindeki çinko, her iki klorun yerine hidrojen geçirir:



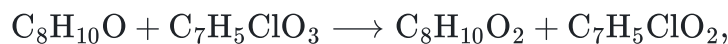
Dolayısıyla **C**, karşılık gelen klor içermeyen bisiklik siklobütanondur. Üç sp^2 sinyalinin ataması şöyledir:

Kimyasal kayma	Atama
210.0 ppm	Keton karbonil karbonu
126.5, 125.3 ppm	Eşdeğer olmayan iki alken karbonu

Bir sonraki reaktif **3-kloroperoksibenzoik asit**, O=C(OO)c1cccc(Cl)c1, bileşiğidir. 210.0 ppm'deki keton karbonilinden 177.0 ppm'deki ester karboniline geçiş ve iki alken sinyalinin korunması, bir **Baeyer–Villiger yükseltgenmesi** gerçekleştiğini gösterir.

Daha fazla sübstitüe olan köprübaşı karbonu, metilen karbonuna göre öncelikli olarak göç eder. Bu nedenle oksijen, köprübaşı ile karbonil karbonu arasına girerek siklobütanon halkasını beş üyeli **D** laktonuna genişletir. Göç sırasında konfigürasyon korunur.

Denkleştirilmiş yükseltgenme tepkimesi şöyledir:

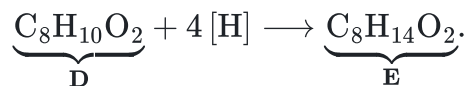


burada asit yan ürünü **3-klorobenzoik asit**, O=C(O)c1cccc(Cl)c1, bileşiğidir.

Alkenin epoksitlenmesi, iki alken karbonu sinyalini ortadan kaldırırken keton karbonilini korurdu; bu durum gözlenen spektrumla uyuşmaz.

7.2 — İndirgenme, asetilleme ve E'nin konfigürasyonları

Lityum alüminyum hidrür, $[Li+].[AlH_4-]$, lakton karbonilini indirger ve lakton halkasını açar:



Açıl-oksijen bağı kırılır. Zaten C_2 'ye bağlı olan oksijen, bu karbonun hidroksil grubuna dönüşürken, eski karbonil karbonu C_1 'deki $-CH_2CH_2OH$ yan zincirinin uç karbonuna dönüşür. Sonuç olarak, iki sübstitüent **cis** olarak kalır.

Seçilen çizimde, her iki sübstitüent bağı dolu kamadır ve her iki stereomerkezdeki hidrojenler okuyucudan uzağa yönelir. CIP öncelikleri şöyledir:

Merkez	Öncelik 1	Öncelik 2	Öncelik 3	Öncelik 4
C_1	C_2 üzerinden ilerleyen halka yolu	Hidroksietil yan zinciri	C_6 üzerinden ilerleyen halka yolu	H
C_2	OH	C_1 üzerinden ilerleyen halka yolu	C_3 üzerinden ilerleyen halka yolu	H

C_1 'de yan zincir, C_6 üzerinden ilerleyen yoldan daha yüksek önceliğe sahiptir; çünkü yan zincirin uç karbonunda oksijenle, rakip halka yoluna göre daha önce karşılaşılır. Belirtilen izdüşümde, H uzağa yönelmişken her iki merkezde de $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ yönü saat yönünün tersinedir. Dolayısıyla,

$$C_1 = S, \quad C_2 = S.$$

Bu merkezler, **E**'nin sistematik adında sırasıyla 6 ve 1 konumlarıdır. Ayna görüntüsünün seçilmesi *R*, *R* sonucunu verirdi.

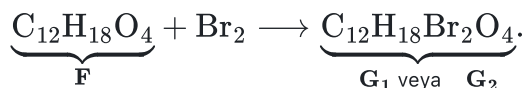
Asetil klorür, $CC(=O)Cl$, her iki alkolü asetiller. Piridin, $n1cccc1$, hidrojen klorürü piridinyum klorür, $[Cl-].[nH+]1cccc1$, olarak tutar:



Asetilleme, stereojenik karbon-oksijen bağlarının hiçbirini kırmadan oksijen üzerindeki sübstitüentleri değiştirir ve konfigürasyonları değişmemiş **F**'yi verir.

7.3 — Bromlama ile G_1 ve G_2 'nin elde edilmesi

Brom, $BrBr$, $C_4 = C_5$ bağına katılır:



Alken, köprülü bir bromonyum ara ürünü oluşturur. Bromür bunu karşı yüzden açar; dolayısıyla katılma **anti**'dir ve iki brom **trans** konumdadır.

F zaten stereomerkezler içerdiğinden, alkenin iki yüzü diastereotopiktir. Bu nedenle farklı yüzlerden katılma, Cevaplar bölümünde listelenen iki diastereomeri verir:

$$G_1 : (C_4-Br, C_5-Br) = (+, -),$$

$$G_2 : (C_4-Br, C_5-Br) = (-, +).$$

7.4 — İki eliminasyonla H'nin elde edilmesi

DBU'nun, **1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-enin**, SMILES gösterimi $C1CCC2=NCCN2CC1$ şeklindedir.

Her iki dibromürün de tepkimeye elverişli bir sandalye konformasyonunda, komşu trans bromlar aksiyal konumlarda bulunabilir. Bu durumda her birinin komşu metilen karbonunda antiperiplanar bir aksiyal hidrojen bulunur. İki E2 eliminasyonunda şunlar uzaklaşır:

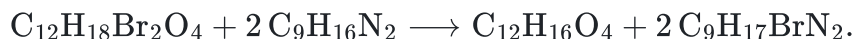
- C_4 'teki brom ve C_3 'teki bir hidrojen;
- C_5 'teki brom ve C_6 'daki bir hidrojen.

Böylece konjuge dien oluşur:



Bromlama sırasında oluşan stereomerkezler üçgen düzlemsel alken karbonlarına dönüştüğünden, her iki dibromür de aynı **H** ürününü verir.

Denkleştirilmiş tepkime şöyledir:

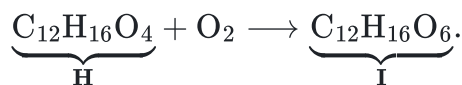


Oluşan tuz **DBU hidrobromür**, $[Br-] \cdot C1CCC2=[NH+]CCCN2CC1$, bileşiğidir. C_1 ve C_2 'deki başlangıç konfigürasyonları korunur.

7.5 — Endoperoksit oluşumu ve karbaşekerlerin sentezinin tamamlanması

I'nın oluşumu. Singlet dioksijenin atomlar arasındaki bağlantıları gösteren SMILES ifadesi $O=O$ şeklindedir; olağan SMILES gösterimi bu durumu kodlamadığından, $^1\Delta_g$ elektronik durumu ayrıca belirtilmelidir.

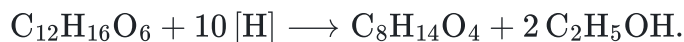
Konjuge dienle $[4+2]$ siklokatılma tepkimesine girer:



İki yeni karbon–oksijen bağı C_3 ve C_6 'da oluşur; kalan çift bağ $C_4 = C_5$ 'tir. Cis konumundaki C_1 ve C_2 sübstitüentleri **+** yüzünde bulunur. Karşı yüzden yaklaşma, belirtilen sterik ve elektronik itmeleri en aza indirir. Dolayısıyla peroksit köprüsünün her iki karbon–oksijen bağı da **–**'dir.

J'nin oluşumu. Aşırı miktarda lityum alüminyum hidrür, peroksit bağı ve her iki asetat grubunu indirger. C_3 ve C_6 'daki karbon–oksijen bağları bozulmadan kalır; bu nedenle oluşan her iki hidroksil grubu da **–** konfigürasyonunu korur.

Her bir asetatın indirgenmesi dört biçimsel hidrojen eşdeğeri gerektirir ve **etanol**, CCO , açığa çıkarır. Peroksit bağının kırılması iki eşdeğer daha gerektirir:

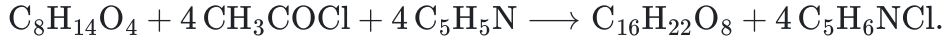


Dolayısıyla üründe şunlar bulunur:

- C_1 'de **+** yönelimli bir hidroksietil yan zinciri;
- C_2 'de **+** yönelimli OH;
- C_3 ve C_6 'da, her ikisi de **–** yönelimli OH;
- bir çift bağ, $C_4 = C_5$.

Böylece belirtilen $C_8H_{14}O_4$ formülü elde edilir. Sekiz karbonun hiçbiri birbirine eşdeğer değildir ve NMR verilerinin gerektirdiği gibi, tam olarak ikisi sp^2 hibritleşmesine sahiptir.

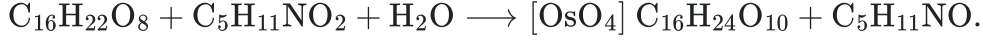
K'nın oluşumu. Dört hidroksil grubunun tamamı asetillenir:



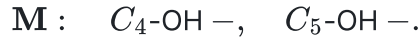
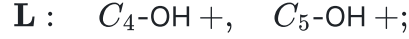
Dolayısıyla **K**, stereokimyası değişmemiş ve aynı $C_4 = C_5$ çift bağı taşıyan **J**'nin tetraasetatıdır.

L ve M'nin oluşumu. Osmiyum tetroksit, $O=[Os](=O)(=O)=O$, halkalı bir osmat esteri üzerinden alkene katılır. Hidroliz, bir **syn visinal diol** oluşturur.

Yardımcı yükseltgen **4-metilmorfolin 4-oksit**, $C[N^+]1([O-])CCOCC1$, bileşiğidir; indirgenmiş ürünü **4-metilmorfolin**, $CN1CCOCC1$, bileşiğidir. Hidrolitik tepkime sonrası işlemler de dahil olmak üzere denkleştirilmiş net dönüşüm şöyledir:

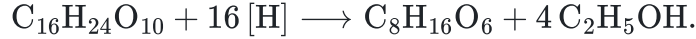


İki yüzden gerçekleşen katılmalar şu ürünleri verir:



Daha önce oluşmuş tüm konfigürasyonlar değişmeden kalır.

1a ve 1b'nin oluşumu. Son olarak aşırı miktarda lityum alüminyum hidrür, dört asetat koruyucu grubunu uzaklaştırır. Her iki diastereomer için de,



Dolayısıyla dönüşümler şöyledir:



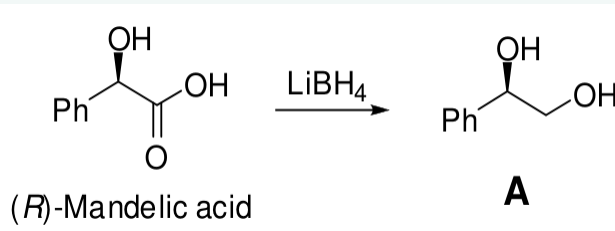
Her bir son ürün, halkada beş hidroksil grubu ve yan zincirin ucunda bir hidroksil grubu içerir. İki karbaşeker, osmiyum aracılı syn dihidroksilleme sırasında oluşan merkezler olan C_4 ve C_5 'te birbirinden farklıdır.

Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 8: Klik kimyası

Klik kimyası, K. B. Sharpless tarafından 2001 yılında ortaya atılan bir kimya kavramıdır ve ılımlı koşullarda molekülleri küçük birimler aracılığıyla birleştirerek maddeleri hızlı, güvenilir ve nicel olarak oluşturan bir dizi kimyasal tepkimeyi tanımlar. Bu yöntem, yakın zamanda bisiklik bileşiklerin aşağıdaki sentezinde temel bir basamak olarak uygulanmıştır.

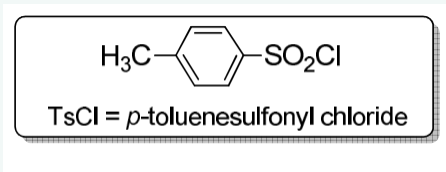
Mandelik asit, çok yönlü bir doğal bileşiktir ve sentezlerde yaygın olarak bir "kiral havuz" olarak kullanılır. (*R*)-mandelik asidin $LiBH_4$ ile indirgenmesi **A** bileşiğini verir.



A bileşiğinin bir eşdeğer *p*-toluensülfonil klorür ile tepkimesi **B** bileşiğini verir (Şema 8.1). **B** bileşiğinin piridin içinde ısıtılması **C** bileşiğini verir. Bu dönüşüm sırasında **B** ve **C** bileşikler mutlak konfigürasyonlarını korur.



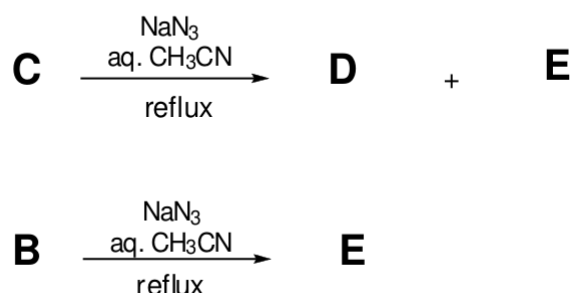
Şema 8.1:



8.1 B ve C bileşiklerinin yapılarını doğru stereokimya ile çiziniz. Bu sorunun tamamında kesikli ve dolu kama bağ gösterimini kullanınız.

C bileşiğinin sulu asetonitril içinde sodyum azür ile tepkimesi, enantiyomerik olarak saf **D** ve **E** rejiyoizomerlerinin 3 : 1 oranındaki karışımını verir (Şema 8.2). Öte yandan, **B** bileşiği aynı koşullarda tek ürün olarak **E** bileşiğini verir.

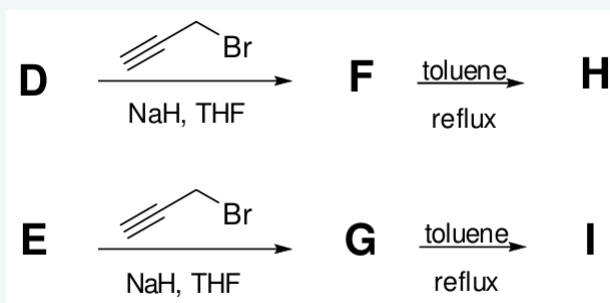
Scheme 8.2:



Şema 8.2:

8.2 D ve E bileşiklerinin yapılarını doğru stereokimya ile çiziniz.

Bölüm I: **D** ve **E** bileşikleri, NaH aracılığıyla 3-bromoprop-1-in ile ayrı ayrı tepkimeye sokularak sırasıyla **F** ve **G** bileşikleri elde edilir (Şema 8.3). **F** ve **G** bileşiklerinin toluen içinde ayrı ayrı ısıtılması, sırasıyla bisiklik **H** ve **I** ürünlerini verir.



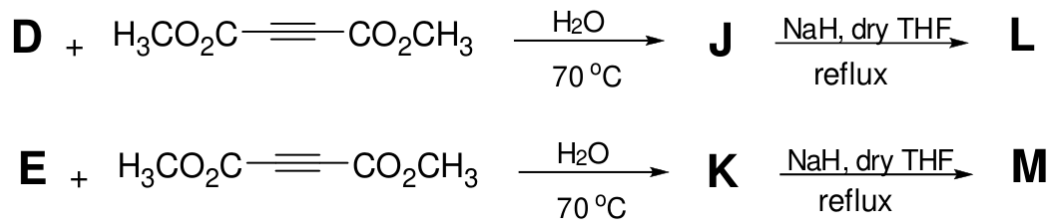
Şema 8.3:

8.3 F, G, H ve I bileşiklerinin yapılarını doğru stereokimya ile çiziniz.

Bölüm II: **D** ve **E** bileşiklerinin dimetil asetilendikarboksilat ile su içinde 70°C sıcaklıkta ayrı ayrı tepkimesi, sırasıyla optikçe aktif monosiklik **J** ve **K** rejiyoizomerlerini oluşturur (Şema 8.4). Ardından **J** ve **K** bileşiklerinin NaH ile muamele edilmesi, sırasıyla her ikisi de $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_4$

formülüne sahip olan bisiklik son ürünler **L** ve **M** bileşiklerini verir.

Scheme 8.4:



Şema 8.4:

8.4 J, K, L ve M bileşiklerinin yapılarını doğru stereokimya ile çiziniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

Aşağıdaki tüm konfigürasyonlar, fenil grubunu taşıyan stereomerkeze aittir. Bisiklik bileşik adları, kaynaşmış heterosiklik çekirdeği açıkça tanımlar.

• 8.1

B: (2*R*)-2-Hidroksi-2-feniletıl 4-metilbenzensülfonat.

SMILES: Cc1ccc(S(=O)(=O)OC[C@H](O)c2ccccc2)cc1

C: (2*R*)-2-Feniloksiran; (*R*)-stiren oksit olarak da adlandırılır.

SMILES: c1ccccc1[C@@H]1CO1

• 8.2

D: (2*S*)-2-Azido-2-feniletan-1-ol, ana ürün.

SMILES: OC[C@H](N=[N+]=[N-])c1ccccc1

E: (1*R*)-2-Azido-1-feniletan-1-ol; **C** bileşiğinden oluşan minör ürün ve **B** bileşiğinden oluşan tek ürün.

SMILES: [N-]=[N+]=NC[C@H](O)c1ccccc1

• 8.3

F: 3-[(2*S*)-2-Azido-2-feniletoksi]prop-1-in.

SMILES: C#CCOC[C@H](N=[N+]=[N-])c1ccccc1

G: 3-[(1*R*)-2-Azido-1-feniletoksi]prop-1-in.

SMILES: C#CCO[C@H](CN=[N+]=[N-])c1ccccc1

H: (2*S*)-2-Fenil-4-oksa-1,8,9-triazabisiklo[4.3.0]nona-6,8-dien.

SMILES: c1nnn2[C@@H](c3ccccc3)COCc12

I: (3*R*)-3-Fenil-4-oksa-1,8,9-triazabisiklo[4.3.0]nona-6,8-dien.

SMILES: c1nnn2C[C@H](c3ccccc3)OCc12

• 8.4

J: Dimetil 1-[(1*S*)-2-hidroksi-1-feniletıl]-1*H*-1,2,3-triazol-4,5-dikarboksilat.

SMILES: COC(=O)c1nnn([C@H](CO)c2ccccc2)c1C(=O)OC

K: Dimetil 1-[(2*R*)-2-hidroksi-2-feniletıl]-1*H*-1,2,3-triazol-4,5-dikarboksilat.

SMILES: COC(=O)c1nnn([C@@H](CO)c2ccccc2)c1C(=O)OC

L: Metil (2*S*)-5-okso-2-fenil-4-oksa-1,8,9-triazabisiklo[4.3.0]nona-6,8-dien-7-karboksilat.

SMILES: COC(=O)c1nnn2[C@@H](c3ccccc3)COC(=O)c12

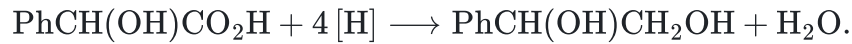
M: Metil (3*R*)-5-okso-3-fenil-4-oksa-1,8,9-triazabisiklo[4.3.0]nona-6,8-dien-7-karboksilat.

SMILES: COC(=O)c1nnn2C[C@@H](c3ccccc3)OC(=O)c12

Çözüm

Burada Ph fenili, Me metili ve Ts *p*-toluensülfonili gösterir.

Başlangıç maddesi (*R*)-mandelik asittir: O=C(O)[C@H](O)c1ccccc1. İndirgenme sonucunda **A**, yani (1*R*)-1-feniletan-1,2-diol, OC[C@H](O)c1ccccc1, elde edilir. Biçimsel organik indirgenme denklemi şöyledir:



Burada [*H*], lityum borohidrür, [Li+].[BH4-], tarafından sağlanan indirgeme eşdeğerlerini ve ardından tepkime sonrası işlemler sırasında gerçekleşen protonlanmayı temsil eder; suyun SMILES gösterimi o şeklindedir. Mevcut stereomerkez korunur.

Kama–kesikli kama çizim kuralı. Her ürün için, **A** bileşiğinin çizimindeki gibi normal bağlar kullanarak fenil grubunu stereomerkezin sol altına, karbon yan zincirini ise sağ altına yerleştiriniz. Doğrudan bağlı oksijen veya azot atomunu bu karbonun üstüne yerleştiriniz:

- **B, C, E, G, I, K ve M** için bu heteroatom bağı **dolu kama** olarak çiziniz; hidrojen gözlemciden uzağa yönelsin.
- **D, F, H, J ve L** için bu bağı **kesikli kama** olarak çiziniz; hidrojen gözlemciye doğru yönelsin.

Bu yönelimde bunlar sırasıyla *R* ve *S* konfigürasyonlarıdır. Halka bağlantıları aşağıda belirtilmiştir; çizimler, esnek halkaların sabit bir konformasyonda olduğunu ifade etmez.

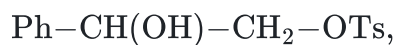
8.1 — B ve C bileşiklerinin belirlenmesi

Bir eşdeğer *p*-toluensülfonil klorür, Cc1ccc(S(=O)(=O)Cl)cc1, **A** bileşiğinin sterik engeli daha az olan birincil hidroksil grubunu bir tosilata dönüştürür:



Trietilamin, CCN(CC)CC, protonu alarak trietilamonyum klorürü, CC[NH+](CC)CC.[Cl-], oluşturur.

Dolayısıyla **B** bileşiğinin bağlanma düzeni şöyledir:



ve başlangıçtaki *R* stereomerkezi korunmuştur.

Isıtıldığında, geriye kalan hidroksil oksijeni tosilat grubunu taşıyan birincil karbona saldırır. Molekül içi yer değiştirme, üç üyeli epoksit halkasını kapatırken piridin hidroksil protonunu alır:



Piridin n1ccccc1; piridinyum c1cc[nH+]cc1; *p*-toluensülfonat ise Cc1ccc(S(=O)(=O)[O-])cc1 şeklindedir.

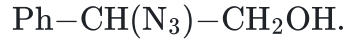
Yer değiştirme, uçtaki stereojenik olmayan karbondaki gerçekleşir. Benzilik karbon–oksijen bağı bozulmadan kalır; dolayısıyla **C**, (*R*)-2-feniloksirandır.

C bileşiğini çizmek için başlangıçtaki **A** iskeletinin hidroksil oksijenini bitişindeki uç karbona bağlayarak oksijen, fenil grubunu taşıyan karbon ve CH₂ içeren üçgeni oluşturunuz. Belirtilen konfigürasyon korunması, benzilik stereomerkezde yer değiştirme içeren bir yolu da dışlar.

8.2 — D ve E bileşiklerinin belirlenmesi

Sodyum azür, [Na+].[N-]=[N+]=[N-], azür iyonunu, [N-]=[N+]=[N-], sağlar. Arkadan saldırı, **C** bileşiğinin halkasını her iki karbondan birinde açabilir.

1. **Benzilik karbona saldırı:** Benzilik karbon–oksijen bağı kopar ve bu stereomerkezde konfigürasyon tersine döner. Başlangıçtaki epoksit oksijeni uç karbondaki kalır ve protonlanır. Böylece *S* konfigürasyonlu azido alkol olan **D** elde edilir:



2. **Uç karbona saldırı:** Uç karbon–oksijen bağı koparken benzilik karbon–oksijen bağı korunur. Böylece *R* konfigürasyonlu azido alkol olan **E** elde edilir:

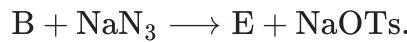


Ayrı ayrı denkleştirilmiş halka açılma yolları şöyledir:



Sodyum hidroksit [Na+].[OH-] şeklindedir. Verilen ürün oranı **D : E = 3 : 1** şeklindedir.

B bileşiğinin tepkimesi, **E** bileşiğinin kimliğini bağımsız olarak ortaya koyar. Azür, uçtaki tosilatın doğrudan yerini alır:



Sodyum *p*-toluensülfonat [Na+].Cc1ccc(S(=O)(=O)[O-])cc1 şeklindedir. Bu yer değiştirme stereomerkezde gerçekleşmediğinden, stereomerkezin *R* konfigürasyonu korunur.

8.3 — F, G, H ve I bileşiklerinin belirlenmesi

Sodyum hidrür, [Na+].[H-], alkol protonunu uzaklaştırır. Oluşan oksijen nükleofili, 3-bromoprop-1-inin, diğer adıyla propargil bromürün, C#CCBr, bromürünü yerinden çıkarır. Bu Williamson eter sentezleri şu ürünleri verir:



Sodyum bromür [Na+].[Br-], hidrojen ise [H][H] şeklindedir.

Sonuç olarak:

- **F**, Ph-CH(N_3)-CH_2-O-CH_2-C\equiv CH bağlanma düzenine sahiptir ve *S* konfigürasyonunu korur.
- **G**, Ph-CH(OCH_2C\equiv CH)-CH_2N_3 bağlanma düzenine sahiptir ve *R* konfigürasyonunu korur.

Isıtma, bir **molekül içi azür-alkin** $[3 + 2]$ **siklokatalmasına** yol açar:



Azürün üç azot atomunun tamamı ve alkinin her iki karbon atomu, bir 1,2,3-triazolün beş atomunu oluşturur; hiçbir atom ayrılmaz.

Aşağıdaki çizim yönergeleri için triazolü, N1 başlangıçta karbon zincirine bağlı olan azot olmak üzere, sırasıyla **N1–N2–N3–C4–C5–N1** şeklinde numaralandırınız. Bunlar triazol konumlarıdır ve yukarıdaki adlarda kullanılan bisiklik numaralandırmadan farklıdır.

Bağlayıcı zincir, altı üyeli ikinci bir halkanın kapanmasını elverişli kılar. CH_2O bağlayıcı zincirini taşıyan alkin karbonu, N1'e komşu olan **C5** konumuna dönüşür; başlangıçtaki uç alkin karbonu ise hidrojen taşıyan **C4** konumuna dönüşür.

Kaynaşmış halkaların kesin bağlantıları şöyledir:

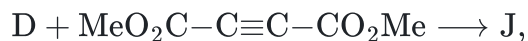
- **H**: N1'den başlayarak altı üyeli halkayı önce *S* konfigürasyonlu, fenil grubunu taşıyan karbon, ardından $\text{CH}_2\text{—O—CH}_2$, sonra C5 üzerinden izleyip N1'e geri dönünüz.
- **I**: N1'den başlayarak altı üyeli halkayı önce CH_2 , ardından *R* konfigürasyonlu, fenil grubunu taşıyan karbon, sonra O—CH_2 , ardından C5 üzerinden izleyip N1'e geri dönünüz.

Dolayısıyla her iki üründe de triazol ve altı üyeli eter halkaları **N1–C5 bağı**nı ortak kullanır. Geçerli bir Kekulé çiziminde N2 ile N3 arasında ve C4 ile C5 arasında çift bağ bulunur.

Siklokatalmaların hiçbirisi stereomerkezdeki bir bağı değiştirmez. Bu nedenle **H**, *S* konfigürasyonunu; **I** ise *R* konfigürasyonunu korur. Formülleri, **F** ve **G** bileşiklerinininkiyle aynı olan $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$ olarak kalır.

8.4 — J, K, L ve M bileşiklerinin belirlenmesi

Dimetil asetilendikarboksilat, $\text{COC}(=\text{O})\text{C}\equiv\text{CC}(=\text{O})\text{OC}$, her bir azido alkol ile moleküller arası azür-alkin siklokatalmasına girer:



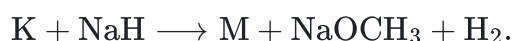
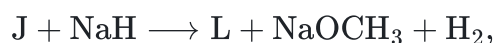
Alkin simetrik olduğundan, triazolün her iki karbon atomu da bir metil ester grubu taşır. Yukarıda tanımlanan triazol numaralandırması kullanıldığında:

- **J**, *S* konfigürasyonlu benzilik karbonu üzerinden N1'e bağlı bir $\text{CH}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{OH}$ süstitüentine sahiptir; hem C4 hem de C5 konumunda CO_2Me bulunur.
- **K**, uçtaki CH_2 grubu üzerinden N1'e bağlı bir $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{Ph}$ süstitüentine sahiptir; yine hem C4 hem de C5 konumunda CO_2Me bulunur. Benzilik merkezi *R* olarak kalır.

J ile **K** arasındaki rejyioizomerlik, **D** ve **E** bileşiklerinin farklı bağlanma düzenlerinden kaynaklanır.

Ardından sodyum hidrür, kalan alkol protonunu uzaklaştırır. Oksijen nükleofili, **C5 konumundaki ester**in karbonil karbonuna saldırarak altı üyeli bir halkalı ester oluşturur. Dörtüzlü ara ürünün çökmesiyle metoksit ayrılır. **C4 konumundaki metil ester bozulmadan kalır**.

Bazik koşullardaki denkleştirilmiş tepkimeler şöyledir:



Sodyum metoksit $[\text{Na}^+] \cdot \text{C}[\text{O}^-]$ şeklindedir.

Ürünlerin tam ve doğru çizimleri için:

- **L:** Triazolün N1 atomundan başlayarak yeni altı üyeli halkayı önce *S* konfigürasyonlu, fenil grubunu taşıyan karbon, ardından $\text{CH}_2\text{—O—C(=O)}$, sonra triazolün C5 atomu üzerinden izleyip N1'e geri dönünüz.
- **M:** Triazolün N1 atomundan başlayarak yeni altı üyeli halkayı önce CH_2 , ardından *R* konfigürasyonlu, fenil grubunu taşıyan karbon, sonra O—C(=O) , ardından triazolün C5 atomu üzerinden izleyip N1'e geri dönünüz.

Her iki çizimde de triazolün C4 konumundaki CO_2Me süstitüentini koruyunuz. Stereomerkezde yer değiştirme gerçekleşmediğinden, **L**, *S* olarak; **M** ise *R* olarak kalır.

Formül kontrolü şöyledir:



Halkalaşma, organik molekülden metanolün, CO , bileşimine karşılık gelen atomları uzaklaştırır:



bu da hem **L** hem de **M** için belirtilen formülle uyumludur.

Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi.