

IChO 2014

Teorik sorular ve çözümler · Hanoi, Vietnam · 9 teori sorusu, tam çözümleriyle

eulersolve.org/icho/2014/

Soru 1: Kutudaki parçacıklar: polienler

Kuantum mekaniğinde, konjuge karbon atomlarından oluşan nötr bir zincir boyunca π elektronlarının hareketi, 'kutudaki parçacık' yöntemi kullanılarak modellenenebilir. π elektronlarının enerjisi aşağıdaki denklemle verilir:

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

Burada n kuantum sayısıdır ($n = 1, 2, 3, \dots$), h Planck sabiti, m elektronun kütlesi ve L kutunun uzunluğudur; bu uzunluk yaklaşık olarak $L = (k + 2) \times 1.40 \text{ Å}$ alınabilir (k , moleküldeki karbon zinciri boyunca bulunan konjuge çift bağların sayısıdır). Uygun dalga boyuna, λ , sahip bir foton, bir π elektronunu en yüksek enerjili dolu molekül orbitalinden (HOMO) en düşük enerjili boş molekül orbitaline (LUMO) uyarabilir. Bu modele dayanan ve dalga boyu λ ile çift bağ sayısı k ve B sabiti arasında ilişki kuran yaklaşık bir yarı ampirik formül şöyledir:

$$\lambda(\text{nm}) = B \times \frac{(k + 2)^2}{(2k + 1)} \quad \text{Denklem 1}$$

1.1 Bu yarı ampirik formülü $B = 65.01 \text{ nm}$ ile kullanarak oktatetraen ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) için dalga boyu λ (nm) değerini hesaplayınız.

1.2 Denklem 1'i (bir elektronun HOMO'dan LUMO'ya geçişine karşılık gelen dalga boyu λ (nm) ifadesini), k ve temel sabitler cinsinden türetiniz ve buradan $B_{\text{calc.}}$ sabitinin teorik değerini hesaplayınız.

1.3 Bir π elektronunun HOMO'dan LUMO'ya uyarılması için 600 nm 'ye yakın bir dalga boyunda soğurma gerektiren doğrusal bir polien sentezlemek istiyoruz. 2. bölümde elde ettiğiniz ifadeyi kullanarak bu poliendeki konjuge çift bağ sayısını (k) belirleyiniz ve yapısını veriniz. [Bölüm 2'yi çözemediyseniz, Bölüm 3'ü tamamlamak için yarı ampirik Denklem 1'i $B = 65.01 \text{ nm}$ ile kullanınız.]

1.4 Bölüm 3'te bulunan polien molekülü için HOMO ile LUMO arasındaki enerji farkını, ΔE , (kJ mol^{-1}) hesaplayınız.

Bölüm 3 çözülmediyse, bu soruyu çözmek için $k = 5$ alınız.

Tek boyutlu bir kutudaki parçacık modeli, boyutları L_x , L_y ve L_z olan üç boyutlu dikdörtgenler prizması biçimindeki bir kutuya genişletilebilir; böylece izin verilen enerji düzeyleri için aşağıdaki ifade elde edilir:

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right)$$

Uyarılma enerjisi şöyledir:

$$\begin{aligned}\Delta E &= E_{k+1} - E_k \\ &= \frac{h^2}{8mL^2} [(k+1)^2 - k^2] \\ &= \frac{h^2(2k+1)}{8mL^2}.\end{aligned}$$

Bu enerji foton enerjisine eşitlendiğinde,

$$\frac{hc}{\lambda} = \frac{h^2(2k+1)}{8mL^2},$$

şu ifade elde edilir:

$$\lambda = \frac{8mcL^2}{h(2k+1)}.$$

$a = 1.40 \text{ Å} = 1.40 \times 10^{-10} \text{ m}$ olsun. $L = (k+2)a$ yerine konulduğunda,

$$\lambda = \underbrace{\frac{8mca^2}{h}}_{B_{\text{calc}}} \frac{(k+2)^2}{2k+1}.$$

Soruda temel sabitlerin değerleri tablo hâlinde verilmemiştir. Standart değerler olan

$h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}$, $m = 9.1093837 \times 10^{-31} \text{ kg}$, $c = 2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$,
kullanılarak şu sonuç elde edilir:

$$B_{\text{calc}} = \frac{8mca^2}{h} = 6.46249 \times 10^{-8} \text{ m} = 64.6249 \text{ nm}.$$

Dolayısıyla, üç anlamlı basamakla,

$$B_{\text{calc}} = 64.6 \text{ nm}.$$

1.3

Teorik sabit kullanılıp hesaplama sırasında ek basamaklar korunduğunda,

$$600 = 64.6249 \frac{(k+2)^2}{2k+1}.$$

$r = 600/64.6249$ olarak tanımlansın. Yeniden düzenlendiğinde,

$$k^2 + (4 - 2r)k + (4 - r) = 0.$$

Pozitif kök şöyledir:

$$k = r - 2 + \sqrt{r(r-3)} \approx 14.923.$$

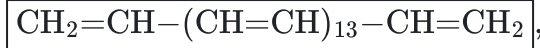
Çift bağ sayısı bir tam sayı olmalıdır. Yakın değerler kontrol edildiğinde,

$$\lambda(14) = 570.5 \text{ nm}, \quad \lambda(15) = 602.5 \text{ nm}, \quad \lambda(16) = 634.5 \text{ nm}.$$

Buna göre,

$$k = 15.$$

Yapı şöyledir:



Bu yapı, 15 almasıık çift bağ içeren, 30 karbon atomundan oluşan dallanmamış bir zincirdir ve moleköl formölü $\text{C}_{30}\text{H}_{32}$ şeklindedir.

Adı **triakonta-1,3,5,7,9,11,13,15,17,19,21,23,25,27,29-pentadekaendir**.

SMILES: $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$

Model, konjuge zinciri yaklaşık olarak tek boyutlu kabul eder. Çift bağ stereokimyasını belirtmediğinden, SMILES gösteriminde E/Z konfigürasyonları belirtilmemiştir.

1.4

$k = 15$ için HOMO ve LUMO sırasıyla $n = 15$ ve $n = 16$ kuantum sayılarına sahiptir ve

$$L = (15 + 2)(1.40 \text{ Å}) = 23.8 \text{ Å} = 2.38 \times 10^{-9} \text{ m}.$$

Moleköl başına enerji farkı şöyledir:

$$\begin{aligned}\Delta E_{\text{molecule}} &= \frac{h^2(16^2 - 15^2)}{8mL^2} \\ &= \frac{31h^2}{8m(2.38 \times 10^{-9} \text{ m})^2} \\ &= 3.29717 \times 10^{-19} \text{ J}.\end{aligned}$$

$N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ kullanıldığında,

$$\begin{aligned}\Delta E_{\text{molar}} &= N_A \Delta E_{\text{molecule}} \\ &= 1.98560 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1} \\ &= 198.560 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Dolayısıyla,

$$\boxed{\Delta E \approx 1.99 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

Hedef dalga boyu tam olarak 600 nm alındığında, yakın bir yaklaşık değer olan $199.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ elde edilir; yukarıdaki hesaplamada ise modelin $k = 15$ için öngördüğü gerçek değer kullanılmıştır.

1.5

Kübik bir kutu için $L_x = L_y = L_z = L$ olduğundan,

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{h^2}{8mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2).$$

Kuantum sayıları pozitif tam sayılardır: sıfır, izin verilen bir durum yerine özdeş olarak sıfır olan bir dalga fonksiyonu verir. En küçük üç farklı kareler toplamı şunlardır:

$$1^2 + 1^2 + 1^2 = 3, \quad 2^2 + 1^2 + 1^2 = 6, \quad 2^2 + 2^2 + 1^2 = 9.$$

Sonuç olarak,

$$E_{1,1,1} = \frac{3h^2}{8mL^2},$$

$$E_{2,1,1} = E_{1,2,1} = E_{1,1,2} = \frac{6h^2}{8mL^2},$$

$$E_{2,2,1} = E_{2,1,2} = E_{1,2,2} = \frac{9h^2}{8mL^2}.$$

1.6

$A = h^2/(8mL^2)$ olsun. Her kuantum sayısının 1 veya 2 ile sınırlandırılması $2^3 = 8$ uzaysal durum verir:

Enerji	Kuantum sayısı üçlülere (n_x, n_y, n_z)	Uzaysal dejenerasyon derecesi
$12A$	(2, 2, 2)	1
$9A$	(2, 2, 1), (2, 1, 2), (1, 2, 2)	3
$6A$	(2, 1, 1), (1, 2, 1), (1, 1, 2)	3
$3A$	(1, 1, 1)	1

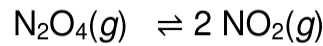
Şemada yukarı yönlü bir enerji ekseni ve $3A$, $6A$, $9A$ ve $12A$ değerlerinde eşit aralıklı dört yükseklik bulunur. Aşağıdan yukarıya doğru sırasıyla bir, üç, üç ve bir yatay düzey çizgisi vardır. Dejenere çizgiler aynı yükseklikte yan yana yer alır ve her biri tablodaki kuantum sayısı üçlüsüyle etiketlenir.

Bu dejenerasyon dereceleri uzaysal durumları sayar; elektron spinini hesaba katılmamıştır.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 2: Ayırışan gaz çevrimi

Diazot tetraoksit, azot dioksit ile bir denge karışımı oluşturur:



1.00 mol N_2O_4 , hacmi sabit ve 24.44 dm^3 olan boş bir kaba konulmuştur. 298 K 'de denge gaz basıncı 1.190 bar olarak bulunmuştur. 348 K 'ye ısıtıldığında gaz basıncı, denge değeri olan 1.886 bar 'a yükselmiştir.

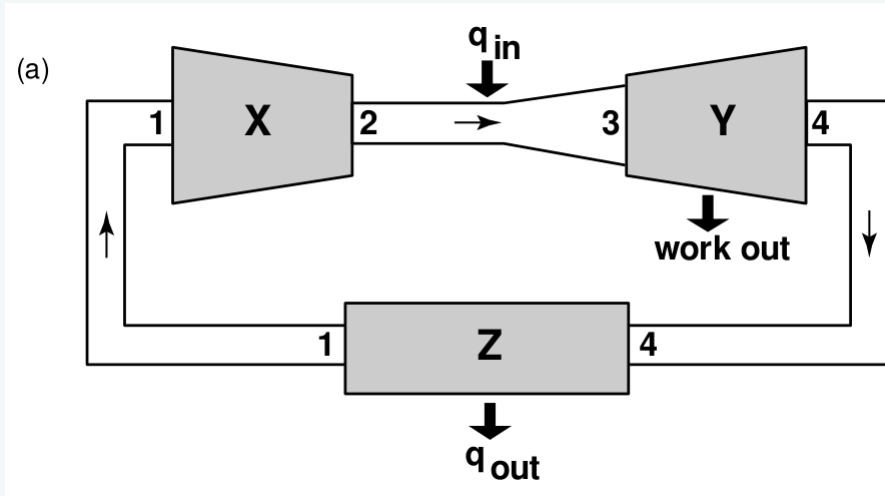
2.1 Gazların ideal olduğunu varsayarak tepkimenin 298 K 'deki ΔG^0 değerini hesaplayınız.

2.2 Sıcaklıkla önemli ölçüde değişmediklerini varsayarak tepkimenin ΔH^0 ve ΔS^0 değerlerini hesaplayınız.

Not: ΔH^0 değerini hesaplayamazsanız, sonraki hesaplamalarda $\Delta H^0 = 30.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ değerini kullanınız.

N_2O_4 'ün tersinir olarak NO_2 'ye ayrışma eğilimi, gelişmiş güç üretim sistemlerinde kullanılabilmesine olanak sağlar. Böyle bir sistemin basitleştirilmiş şeması aşağıda Şekil (a)'da gösterilmiştir. Başlangıçta, "soğuk" N_2O_4 bir kompresörde (X) sıkıştırılır ($1 \rightarrow 2$) ve ısıtılır ($2 \rightarrow 3$). N_2O_4 'ün bir kısmı NO_2 'ye ayrışır. Sıcak karışım bir türbinden (Y) geçirilerek genleştirilir ($3 \rightarrow 4$); bunun sonucunda hem sıcaklık hem de basınç azalır. Ardından karışım, N_2O_4 'ün yeniden

oluşumunu desteklemek için bir ısı alıcısında (Z) daha da soğutulur ($4 \rightarrow 1$). Bu yeniden birleşme basıncı düşürür ve böylece yeni bir çevrimi başlatmak üzere N_2O_4 'ün sıkıştırılmasını kolaylaştırır. Tüm bu süreçlerin tersinir olarak gerçekleştiği varsayılmaktadır.



N_2O_4 gibi tersinir olarak ayrışan gazların kullanılmasının yararlarını anlamak için $3 \rightarrow 4$ adımına odaklanacağız ve 1 mol hava ile çalışan ideal bir gaz türbinini ele alacağız (havanın inert, ayrışmayan bir gaz olduğunu varsayıyoruz). Türbindeki tersinir adyabatik genleşme sırasında ısı alışverişi olmaz.

2.3 $3 \rightarrow 4$ aşamasında 1 mol havanın tersinir adyabatik genleşmesi sırasında sistemin yaptığı işi, $w(\text{air})$, hesaplamak için kullanılacak denklemi veriniz. $C_{v,m}(\text{air})$ 'nin (havanın sabit hacimdeki molar ısı kapasitesinin) sabit olduğunu ve sıcaklığın T_3 'ten T_4 'e değiştiğini varsayınız.

2.4 $w_{\text{N}_2\text{O}_4}/w(\text{air})$ oranını yaklaşık olarak hesaplayınız; burada $w_{\text{N}_2\text{O}_4}$, 1 mol N_2O_4 ile çalışan çevrimde $3 \rightarrow 4$ tersinir adyabatik genleşme sürecinde gazın yaptığı iştir; T_3 ve T_4 , kısım 2'deki ile aynıdır. 3. aşamadaki koşulları $T_3 = 440 \text{ K}$ ve $p_3 = 12.156 \text{ bar}$ olarak alınız ve şunları varsayınız:

- (i) gaz, 3. aşamada denge bileşimindedir;
- (ii) gazın $C_{v,m}$ değeri havaninkiyile aynıdır;
- (iii) türbindeki adyabatik genleşme, genleşme tamamlanana kadar gaz karışımının ($\text{N}_2\text{O}_4 + \text{NO}_2$) bileşimi değişmeyecek şekilde gerçekleşir.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **2.1:** $\Delta G_{298}^\circ = +4.73 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- **2.2:** $\Delta H^\circ = +57.2 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\circ = +176 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.
- **2.3:** Kapalı sistemde genleşme işi yorumuna göre,

$$w(\text{air}) = (1.00 \text{ mol}) C_{v,m}(\text{air})(T_3 - T_4),$$

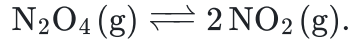
gazın yaptığı iş pozitifdir.

- 2.4: $w(\text{N}_2\text{O}_4)/w(\text{air}) \approx 1.92$.

Çözüm

2.1 — Standart ayrışma Gibbs enerjisi

Denkleştirilmiş tepkime şöyledir:



Kimyasal türler diazot tetraoksit, $\text{O}=[\text{N}^+](\text{O}^-)[\text{N}^+](=\text{O})(\text{O}^-)$, ve azot dioksittir, $\text{O}=[\text{N}^+](\text{O}^-)$. Azot dioksit, tek sayıda elektron içeren bir radikaldir; SMILES gösterimi bir Lewis yapısını temsil eder ve rezonans delokalizasyonunu göstermez.

Şu değerleri kullanalım:

$$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 0.08314 \text{ bar dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad p^\circ = 1 \text{ bar}.$$

Başlangıçtaki $n_0 = 1.00 \text{ mol}$ N_2O_4 'ün ayrışan kesri α olsun. Denge,

$$n(\text{N}_2\text{O}_4) = n_0(1 - \alpha), \quad n(\text{NO}_2) = 2n_0\alpha,$$

dolayısıyla

$$n_{\text{tot}} = n_0(1 + \alpha).$$

Böylece ideal gaz denklemi şu sonucu verir:

$$\alpha = \frac{pV}{n_0RT} - 1.$$

298 K'de,

$$\alpha_{298} = \frac{(1.190 \text{ bar})(24.44 \text{ dm}^3)}{(1.00 \text{ mol})(0.08314 \text{ bar dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298 \text{ K})} - 1 = 0.173875.$$

Kısmi basınçlar şöyledir:

$$p(\text{NO}_2) = \frac{2\alpha}{1 + \alpha}p = 0.352527 \text{ bar},$$

$$p(\text{N}_2\text{O}_4) = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}p = 0.837473 \text{ bar}.$$

Boyutsuz denge sabiti şöyledir:

$$K_p = \frac{[p(\text{NO}_2)/p^\circ]^2}{p(\text{N}_2\text{O}_4)/p^\circ} = \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2} \frac{p}{p^\circ}.$$

Böylece,

$$K_p(298) = \frac{(0.352527)^2}{0.837473} = 0.148393.$$

Sonuç olarak,

$$\Delta G_{298}^\circ = -RT \ln K_p(298) = -(8.314)(298) \ln(0.148393) \text{ J mol}^{-1},$$

$$\boxed{\Delta G_{298}^\circ = +4.73 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

2.2 — Standart ayrışma entalpisi ve entropisi

348 K'de aynı hesaplama şu sonucu verir:

$$\alpha_{348} = \frac{(1.886)(24.44)}{(1.00)(0.08314)(348)} - 1 = 0.593139,$$

ve buradan

$$K_p(348) = \frac{4(0.593139)^2}{1 - (0.593139)^2} \frac{1.886 \text{ bar}}{1 \text{ bar}} = 4.09463.$$

Sıcaklıktan bağımsız ΔH° için, integrali alınmış van 't Hoff denklemi şöyledir:

$$\ln \frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Dolayısıyla,

$$\Delta H^\circ = \frac{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \ln(4.09463/0.148393)}{\frac{1}{298 \text{ K}} - \frac{1}{348 \text{ K}}} = 57207.8 \text{ J mol}^{-1},$$

$\Delta H^\circ = +57.2 \text{ kJ mol}^{-1}.$

$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ bağıntısı kullanılarak,

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G_{298}^\circ}{298 \text{ K}} = \frac{(57207.8 - 4726.93) \text{ J mol}^{-1}}{298 \text{ K}},$$

$\Delta S^\circ = +176 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$

Ayrışma endotermiktir ve entropiyi artırır; bu, bir gaz molekülünün iki gaz molekülüne dönüşmesiyle tutarlıdır.

2.3 — Adyabatik genişleme işi

Gazın yaptığı iş için $w > 0$ alalım. Kapalı bir sistem için birinci yasa şöyledir:

$$\Delta U = q - w.$$

Genleşme adyabatik olduğundan $q = 0$, dolayısıyla $w = -\Delta U$ olur. Molar ısı kapasitesi sabit olan, sabit miktardaki ideal bir gaz için,

$$\Delta U = nC_{v,m}(T_4 - T_3).$$

$n = 1.00 \text{ mol}$ hava için,

$w(\text{air}) = (1.00 \text{ mol}) C_{v,m}(\text{air})(T_3 - T_4).$

Genleşme sırasında sıcaklık azaldığından bu iş pozitifdir.

2.4 — Ayrışan gaz için iş oranı

Önce 3. aşamadaki denge sabitini hesaplayalım:

$$\ln \frac{K_p(440)}{K_p(298)} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{298 \text{ K}} - \frac{1}{440 \text{ K}} \right).$$

Yukarıdaki yuvarlanmamış sonuçlar kullanılarak,

$$K_p(440) = 0.148393 \exp \left[\frac{57207.8}{8.314} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{440} \right) \right] = 255.690.$$

$p_3 = 12.156$ bar basıncındaki ayrışma kesri α_3 olsun. 2.1'de türetilen denge ifadesinden,

$$K_p(440) = \frac{4\alpha_3^2}{1 - \alpha_3^2} \frac{p_3}{p^\circ}.$$

Çözüldüğünde,

$$\alpha_3 = \sqrt{\frac{K_p(440)}{K_p(440) + 4p_3/p^\circ}} = \sqrt{\frac{255.690}{255.690 + 4(12.156)}} = 0.916634.$$

Böylece, 1.00 mol N_2O_4 ile başladığında 3. aşamadaki karışımın içerdiği miktarlar şöyledir:

$$n(\text{N}_2\text{O}_4) = 0.083366 \text{ mol}, \quad n(\text{NO}_2) = 1.833268 \text{ mol},$$

ve

$$n_3 = (1.00 \text{ mol})(1 + \alpha_3) = 1.916634 \text{ mol}.$$

Genleşme sırasında bileşim değişmediğinden, 3 $\rightarrow$ 4 sırasındaki iç enerji değişimine tepkimenin bir katkısı yoktur. Molar ısı kapasitesi ve sıcaklık değişimi havanınkiyle aynı olduğunda,

$$w(\text{N}_2\text{O}_4) = n_3 C_{v,m}(\text{air})(T_3 - T_4).$$

Dolayısıyla,

$$\frac{w(\text{N}_2\text{O}_4)}{w(\text{air})} = \frac{n_3}{1.00 \text{ mol}} = 1 + \alpha_3,$$

$$\boxed{\frac{w(\text{N}_2\text{O}_4)}{w(\text{air})} = 1.916634 \approx 1.92}.$$

İşteki artış, ayrışmanın gaz moleküllerinin sayısını artırmasından kaynaklanır.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 3: Yüksek değerlikli gümüş bileşikleri

Gümüş kimyasında Ag(I) bileşikler baskındır. Gümüşün daha yüksek yükseltgenme basamaklarındaki (+2 ile +5 arasındaki) bileşikler, indirgenmeye karşı kararsız olmaları nedeniyle çok yaygın değildir. Yüksek değerlikli gümüş bileşikler çok reaktiftir ve Ag(I) bileşiklerinden elektrokimyasal yükseltgenme yoluyla veya güçlü yükseltgenler kullanılarak kimyasal yükseltgenme yoluyla sentezlenebilir.

Ag^+ ile katalizlenen bazı peroksidisülfat ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) yükseltgenmelerinde, bileşimi AgO olan siyah bir katı (**A**) izole edilebilir.

3.1 A, $\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}$ biçiminde bulunuyorsa uygun manyetik davranışını seçiniz.

Tek kristal X ışını çalışmaları, **A**'nın örgüsünde (eşit oranlarda) eşdeğer olmayan iki Ag atomu konumu bulunduğunu ortaya koymaktadır; bunlardan biri Ag1 , diğeri Ag2 olarak adlandırılmıştır. Ag1 , doğrusal bir O atomu koordinasyonu ($\text{O}-\text{Ag}-\text{O}$) gösterirken Ag2 , kare düzlemsel bir O

atomu koordinasyonu gösterir. Yapıdaki tüm O atomları eşdeğer çevrelere sahiptir. Bu nedenle **A**, $\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}$ yerine $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ olarak tanımlanmalıdır.

3.2. Ag1 ve Ag2'nin yükseltgenme sayılarını belirleyiniz.

3.3 **A**'nın örgüsündeki O atomlarının koordinasyon sayısı kaçtır?

3.4 **A**'nın örgüsünde bir O atomuna kaç tane Ag^{I} ve Ag^{III} bağlanır?

3.5 **A**'nın manyetik davranışını öngörünüz. Aşağıdaki uygun kutuyu işaretleyiniz.

3.6 **A** bileşiği, bir Ag^+ çözeltisinin peroksidisülfat ile ısıtılmasıyla da oluşturulabilir. **A**'nın oluşum denklemini yazınız.

Kristalografik olarak karakterize edilmiş gümüş oksitler arasında belki de en şaşırtıcı olan, **A** bileşiğinin bir $\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}$ olmamasıdır. Termokimyasal çevrimler bu olguyu anlamak için yararlıdır. Bazı standart entalpi değişimleri (298 K'de) aşağıda verilmiştir:

Atom	Standart oluşum entalpisi (kJ mol^{-1})	1. iyonlaşma (kJ mol^{-1})	2. iyonlaşma (kJ mol^{-1})	3. iyonlaşma (kJ mol^{-1})	1. elektron ilgisi (kJ mol^{-1})	2. elektron ilgisi (kJ mol^{-1})
Cu (g)	337.4	751.7	1964.1	3560.2		
Ag (g)	284.9	737.2	2080.2	3367.2		
O (g)	249.0				-141.0	844.0

Bileşikler	ΔH_f° (kJ mol^{-1})
$\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ (s)	-24.3
$\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}$ (s)	-157.3

Tek atomlu iyonlardan oluşan örgüler için örgü ayrışma enerjisi (U_{lat}) ile örgü ayrışma entalpisi (ΔH_{lat}) arasındaki ilişki şöyledir: $\Delta H_{\text{lat}} = U_{\text{lat}} + nRT$; burada n , formül birimindeki iyon sayısıdır.

3.7 $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ ve $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}$ için 298 K'deki U_{lat} değerlerini hesaplayınız. Bunların iyonik bileşikler olduğunu varsayınız.

Çeşitli bileşiklerin örgü ayrışma enerjileri şu basit formül kullanılarak tahmin edilebilir:

$$U_{\text{lat}} = C \times \left(\frac{1}{V_m} \right)^{1/3}$$

Burada V_m (nm^3), formül biriminin hacmidir ve C (kJ nm mol^{-1}), belirli yüklere sahip iyonlardan oluşan her örgü türü için kendine özgü bir değeri olan deneysel bir sabittir.

Bazı oksitlerin formül birimi hacimleri, kristalografik verilerden birim hücre hacminin birim hücredeki formül birimi sayısına oranı olarak hesaplanmış ve aşağıda listelenmiştir:

Oksitler	V_m (nm^3)
$\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}$	0.02030
$\text{Ag}^{\text{III}}_2\text{O}_3$	0.06182
$\text{Ag}^{\text{II}}\text{Ag}^{\text{III}}_2\text{O}_4$	0.08985

3.8 Varsayımsal $\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}$ bileşiği için U_{lat} değerini hesaplayınız. $\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}$ ve $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}$ 'nun aynı örgü türüne sahip olduğunu ve $V_m(\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}) = V_m(\text{Ag}^{\text{II}}\text{Ag}^{\text{III}}_2\text{O}_4) - V_m(\text{Ag}^{\text{III}}_2\text{O}_3)$ olduğunu varsayınız.

3.9 Uygun bir termodinamik çevrim kurarak veya başka bir yöntemle, $\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}$ 'nun 1 mol $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ 'ye katı hâlde dönüşümünün entalpi değişimini tahmin ediniz.

Not: $U_{\text{lat}}(\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}) = 3180.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ve $U_{\text{lat}}(\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2) = 8310.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ değerlerini, Bölüm 3.8)'de $U_{\text{lat}}(\text{Ag}^{\text{II}}\text{O})$ değerini hesaplayamazsanız kullanınız.

3.10 Hangi bileşiğin ($\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}$ veya $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$) termodinamik olarak daha kararlı olduğunu belirtiniz.

(İlgili kutuyu işaretleyiniz.)

3.11 $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$, sulu HClO_4 çözeltisinde çözüldüğünde önce paramanyetik bir bileşik (**B**) oluşur; bu bileşik daha sonra yavaşça bozunarak diyamanyetik bir bileşik (**C**) oluşturur. **B** ve **C**'nin bu tepkimelerde oluşan gümüş içeren tek bileşikler olduğu verildiğine göre, **B** ve **C**'nin oluşum denklemlerini yazınız.

Ag^+ 'nın uygun ligandların varlığında güçlü yükseltgenlerle yükseltgenmesi, yüksek değerlikli gümüş komplekslerinin oluşumuyla sonuçlanabilir. Bir **Z** kompleksi aşağıdaki işlemlerle sentezlenmekte ve analiz edilmektedir:

0.500 g AgNO_3 ve 2 cm^3 piridin ($d = 0.982 \text{ g cm}^{-3}$) içeren sulu bir çözelti, 5.000 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ içeren, karıştırılmakta olan buz soğukluğundaki sulu çözeltiye eklenir. Tepkime karışımı sarıya döner, ardından kurutulduğunda kütlesi 1.719 g olan turuncu bir katı (**Z**) oluşur.

Z'nin element analizi, C, H, N elementlerinin kütlece yüzdelerinin sırasıyla %38.96, %3.28, %9.09 olduğunu göstermektedir.

0.6164 g **Z**, sulu NH_3 'e eklenir. Süspansiyon, berrak bir çözelti oluşuncaya kadar kaynatılır; bu aşamada kompleks tamamen parçalanır. Çözelti, fazla miktarda sulu HCl ile asitlendirilir ve oluşan süspansiyon süzülür, yıkanır ve (karanlıkta) kurutularak 0.1433 g beyaz katı (**D**) elde edilir. Süzüntü toplanır ve fazla miktarda BaCl_2 çözeltisiyle işleme sokularak (kurutulduğunda) 0.4668 g beyaz çökelek (**E**) elde edilir.

3.12 **Z**'nin basit formülünü belirleyiniz ve sentezin yüzde verimini hesaplayınız.

3.13 Ag (IV) ve Ag (V) bileşikleri son derece kararsızdır ve yalnızca birkaç florürde bulunur. Bu nedenle suda organik ligandlarla kompleks oluşturmaları göz ardı edilebilir. **Z**'deki gümüşün yükseltgenme sayısını doğrulamak için **Z**'nin etkin manyetik momenti (μ_{eff}) belirlenmiş ve 1.78 BM olarak bulunmuştur. Yalnızca spin katkısını içeren formülü kullanarak **Z**'deki eşleşmemiş elektron sayısını ve **Z**'nin molekül formülünü belirleyiniz. (**Z**, yalnızca tek bir Ag türü içeren ve ligand küresinde yalnızca tek bir ligand türü bulunan tek çekirdekli bir kompleks içerir.)

3.14 **Z**'nin sentezi ve analizi için tüm kimyasal denklemleri yazınız.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

Adlar ve SMILES gösterimleri çözümde verilmiştir.

- **3.1:** Her Ag^{II} başına bir eşleşmemiş elektronla **paramanyetik**, $4d^9$.
- **3.2:** Ag1: **+1**; Ag2: **+3**.
- **3.3:** Oksijenin koordinasyon sayısı: **3**.
- **3.4:** Her oksijen **bir** Ag^{I} ve **iki** Ag^{III} iyonuna bağlıdır.
- **3.5:** **Diyamanyetik**.
- **3.6:**



- **3.7:**

$$U_{\text{lat}}(\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2) = 9410.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$U_{\text{lat}}(\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}) = 4157.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- **3.8:**

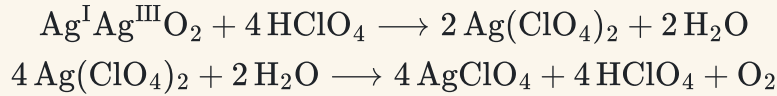
$$U_{\text{lat}}(\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}) = 3733.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- **3.9:** $2 \text{Ag}^{\text{II}}\text{O}(\text{s}) \longrightarrow \text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2(\text{s})$ için,

$$\Delta H = -655.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

ürünün molü başına bulunur. Kullanılmasına izin verilen alternatif değerlerle $-663.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ elde edilir.

- **3.10:** Termodinamik olarak tercih edilen katı $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ 'dir.
- **3.11:** **B**, gümüş(II) perklorat, $\text{Ag}(\text{ClO}_4)_2$; **C**, gümüş(I) perklorat, AgClO_4 'tır:

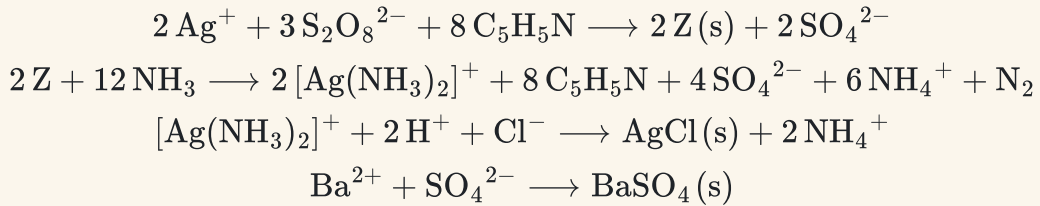


- **3.12:** Basit formül: $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{AgN}_4\text{O}_8\text{S}_2$. Yüzde verim: **%94.7**.
- **3.13:** **Bir eşleşmemiş elektron**; gümüşün yükseltgenme sayısı **+2**'dir:

$$Z = [\text{Ag}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]\text{S}_2\text{O}_8$$

tetrakis(piridin)gümüş(II) peroksidisülfat.

- **3.14:** Başlıca sentez ve analiz denklemleri şöyledir:

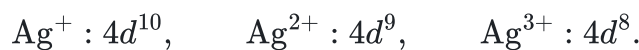


Fazla amonyak ve açığa çıkan piridin de asitlendirme sırasında protonlanır.

Çözüm

3.1 — Varsayımsal gümüş(II) oksit

Nötr gümüşün elektron dizilimi $[\text{Kr}] 4d^{10}5s^1$ şeklindedir. Dolayısıyla ilgili iyonlarının elektron dizilimleri şöyledir:



Bir d^9 iyonunun zorunlu olarak bir eşleşmemiş elektronu vardır. Bu nedenle varsayımsal gümüş(II) oksit **paramanyetiktir**. Cevap kâğıdında paramanyetik seçeneğini işaretleyiniz.

Yalıtılmış bir d^9 merkezi için yalnızca spin katkısından kaynaklanan moment şöyle olur:

$$\mu_{so} = \sqrt{1(1+2)} = \sqrt{3} = 1.73 \text{ BM.}$$

3.2 — İki gümüş konumunun yükseltgenme basamakları

Doğrusal, iki koordinasyonlu konum d^{10} gümüş(I) için karakteristiktir; kare düzlemsel koordinasyon ise d^8 gümüş(III)'ü kararlı kılar. Dolayısıyla,

$$\boxed{\text{Ag1} = +1, \quad \text{Ag2} = +3.}$$

Yük dengesi bu atamayı doğrular:

$$(+1) + (+3) + 2(-2) = 0.$$

3.3 — Oksijenin koordinasyon sayısı

Bir $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ formül birimi, bir adet iki koordinasyonlu gümüş(I) ve bir adet dört koordinasyonlu gümüş(III) içerir. Dolayısıyla iki eşdeğer oksijen atomuna dağılmış

$$2 + 4 = 6$$

gümüş–oksijen teması içerir. Böylece

$$\boxed{\text{CN}(\text{O}) = \frac{6}{2} = 3.}$$

3.4 — Oksijenin çevresindeki gümüş komşularının türleri

Formül birimi başına iki gümüş(I)–oksijen teması, oksijen başına

$$\frac{2}{2} = 1$$

gümüş(I) komşusu verir. Dört gümüş(III)–oksijen teması ise oksijen başına

$$\frac{4}{2} = 2$$

gümüş(III) komşusu verir.

Böylece her oksijen **bir gümüş(I) ve iki gümüş(III) merkezine** bağlıdır. Verilen bilgiler bu komşu sayılarını belirler, ancak oksijen merkezli bağ açılarını belirtmez.

3.5 — Gerçek oksidin manyetizması

Gümüş(I), tüm elektronları eşleşmiş olan $4d^{10}$ dizilimine sahiptir. Kare düzlemsel gümüş(III) ise $4d^8$ dizilimine sahiptir: düşük enerjili dört d orbitalinin her biri iki elektronla doludur ve en yüksek enerjili $d_{x^2-y^2}$ orbitali boştur.

Bu nedenle her iki konum da diyamanyetiktir; dolayısıyla **A diyamanyetiktir**. Diyamanyetik kutusunu işaretleyiniz.

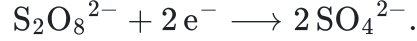
Yapısı, oksijen atomları üzerinden birbirine bağlanan doğrusal $\text{O}—\text{Ag}^{\text{I}}—\text{O}$ birimleri ve kare düzlemsel $\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_4$ koordinasyon birimleri içeren, uzanımlı bir örgü olarak tanımlanır.

3.6 — A'nın peroksidisülfat ile oluşumu

Bir formül biriminin oluşumu, iki gümüş(I) iyonundan birini gümüş(III)'e yükseltger ve iki elektron açığa çıkarır:



Peroksidisülfat bu elektronları alır:



Yarı tepkimelerin toplanmasıyla şu denklem elde edilir:



3.7 — Örgü ayrışma enerjileri

Bir Born–Haber çevrimi kullanılır:

$$\Delta H_f^\circ(\text{kati}) = \Delta H^\circ(\text{elementler} \rightarrow \text{gaz hâlindeki iyonlar}) - \Delta H_{\text{lat}}.$$

Standart hâlindeki oksijenden gaz hâlinde bir oksit iyonu oluşturmak için gereken enerji,



toplam entalpiyle verilir:

$$249.0 - 141.0 + 844.0 = 952.0 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

$R = 8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ kullanıldığında,

$$RT = 2.4776 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{sıcaklık: } 298 \text{ K}.$$

$\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ için gaz hâlindeki iyonlar Ag^+ , Ag^{3+} ve iki O^{2-} iyonudur. Bunların oluşumu için gereken entalpi şöyledir:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{ions}}^\circ &= 2(284.9) + [737.2 + (737.2 + 2080.2 + 3367.2)] + 2(952.0) \\ &= 9395.6 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Dolayısıyla,

$$\Delta H_{\text{lat}} = 9395.6 - (-24.3) = 9419.9 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Formül birimi başına dört iyon vardır; bu nedenle

$$U_{\text{lat}} = 9419.9 - 4RT = 9410.0 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

$\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}$ için gaz hâlindeki Cu^{2+} ve O^{2-} iyonlarının oluşumu için gereken entalpi şöyledir:

$$337.4 + 751.7 + 1964.1 + 952.0 = 4005.2 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Böylece,

$$\Delta H_{\text{lat}} = 4005.2 - (-157.3) = 4162.5 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Formül birimi başına iki iyon vardır:

$$U_{\text{lat}}(\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}) = 4162.5 - 2RT = 4157.5 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Bunlar pozitif ayrışma enerjileridir; örgü oluşumu ters işaretlidir.

3.8 — Varsayımsal gümüş(II) oksidin tahmini örgü enerjisi

Verilen hacim farkından şu değer elde edilir:

$$V_m(\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}) = 0.08985 - 0.06182 = 0.02803 \text{ nm}^3.$$

İki $2 + / 2 -$ oksidin aynı örgü türüne sahip olduğu varsayıldığından, C sabitleri aynıdır. Dolayısıyla,

$$\frac{U_{\text{lat}}(\text{Ag}^{\text{II}}\text{O})}{U_{\text{lat}}(\text{Cu}^{\text{II}}\text{O})} = \left[\frac{V_m(\text{Cu}^{\text{II}}\text{O})}{V_m(\text{Ag}^{\text{II}}\text{O})} \right]^{1/3}.$$

Değerler yerine konulduğunda,

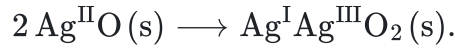
$$U_{\text{lat}}(\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}) = 4157.5449 \left(\frac{0.02030}{0.02803} \right)^{1/3} \\ = \boxed{3733.6 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

Buna karşılık gelen deneysel sabit yaklaşık olarak şöyledir:

$$C = 1134.1 \text{ kJ nm mol}^{-1}.$$

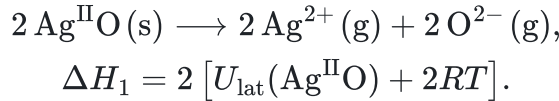
3.9 — Katı hâlde disproporsiyonlaşma entalpisi

Bir mol A üreten denkleştirilmiş dönüşüm şöyledir:



Aşağıdaki çevrim kurulur.

Önce varsayımsal oksidin iki formül birimi ayrıştırılır:



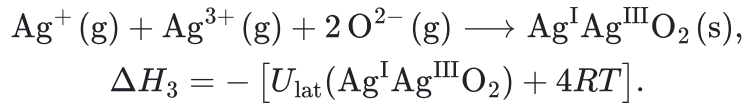
Ardından gaz hâlindeki gümüş(II) iyonları disproporsiyonlaşır:



Bir iyon, ikinci iyonlaşmanın tersine bir elektron alır; diğeri üçüncü iyonlaşmada bir elektron kaybeder. Böylece

$$\Delta H_2 = I_3 - I_2 = 3367.2 - 2080.2 = 1287.0 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Son olarak karma değerlikli örgü oluşturulur:



RT terimleri birbirini götürür:

$$\Delta H = 2U_{\text{lat}}(\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}) + (I_3 - I_2) - U_{\text{lat}}(\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2) \\ = 2(3733.6009) + 1287.0 - 9409.9897 \\ = \boxed{-655.8 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

Dolayısıyla karma değerlikli örgünün sağladığı ek kararlılık, gaz iyonlarının disproporsiyonlaşmasının enerji maliyetinden daha büyüktür.

Bunun yerine kullanılmasına izin verilen alternatif değerler kullanılırsa,

$$\Delta H = 2(3180.0) + 1287.0 - 8310.0 = \boxed{-663.0 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

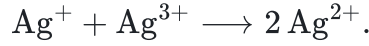
3.10 — Göreli kararlılık

$\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ seçeneğini işaretleyiniz.

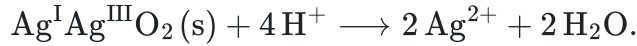
Varsayımsal $\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}$ 'nun iki formül biriminden oluşumu kuvvetle ekzotermiktir. Termokimyasal karşılaştırmayla ulaşılması amaçlanan kararlılık sonucu budur. Tam anlamıyla bir Gibbs enerjisi karşılaştırması için entropi değişimi de gereklidir; bu sonuç, katı hâl entropi etkilerinin bu büyük entalpi avantajını tersine çevirmediğini varsayar.

3.11 — Perklorik asitte oluşan gümüş bileşikler

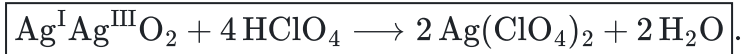
Çözünme, gümüş(I) ve gümüş(III)'ün komproporsiyonlaşarak gümüş(II) oluşturmaya olanak verir:



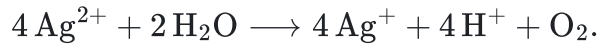
Aynı anda oksit iyonları protonlanarak suya dönüşür. Toplam iyonik denklem şöyledir:



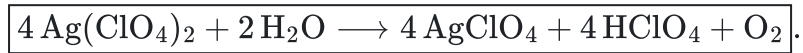
Böylece **B, gümüş(II) perklorattır**, $\text{Ag}(\text{ClO}_4)_2$; paramanyetik $4d^9$ gümüş içerir:



Gümüş(II) daha sonra suyu yükseltger ve diyamanyetik $4d^{10}$ gümüş(I)'e indirgenir:



Dolayısıyla **C, gümüş(I) perklorattır**, AgClO_4 :



Bu formüller, gümüş iyonlarına belirli bir hidrasyon sayısı atamadan sulu çözeltideki tuzları tanımlar.

3.12 — Basit formül ve yüzde verim

Beyaz klorür çökeleği **D**, gümüş(I) klorürdür, AgCl . Dolayısıyla,

$$n(\text{Ag}) = n(\text{AgCl}) = \frac{0.1433}{143.32} = 9.9986 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Beyaz baryum çökeleği **E**, baryum sülfattır, BaSO_4 . Numunenin tamamen parçalanması kükürdün sülfata dönüştürür; dolayısıyla

$$n(\text{S}) = n(\text{BaSO}_4) = \frac{0.4668}{233.40} = 2.0000 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

0.6164 g numune için element analizi şu değerleri verir:

$$\begin{aligned} n(\text{C}) &= \frac{0.6164(0.3896)}{12.01} = 1.9996 \times 10^{-2} \text{ mol}, \\ n(\text{H}) &= \frac{0.6164(0.0328)}{1.008} = 2.0057 \times 10^{-2} \text{ mol}, \\ n(\text{N}) &= \frac{0.6164(0.0909)}{14.01} = 3.9993 \times 10^{-3} \text{ mol}. \end{aligned}$$

Gümüş ve kükürdün kütleleri şöyledir:

$$\begin{aligned} m(\text{Ag}) &= (9.9986 \times 10^{-4})(107.87) = 0.107855 \text{ g}, \\ m(\text{S}) &= (2.0000 \times 10^{-3})(32.07) = 0.064140 \text{ g}. \end{aligned}$$

Geriye kalan kütle oksijene atandığında,

$$\begin{aligned} m(\text{O}) &= 0.6164 - 0.6164(0.3896 + 0.0328 + 0.0909) \\ &\quad - 0.107855 - 0.064140 \\ &= 0.128007 \text{ g}, \end{aligned}$$

böylece

$$n(\text{O}) = \frac{0.128007}{16.00} = 8.0004 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Sonuç olarak oranlar şöyledir:

Element	Numunedeki miktar (mmol)	Gümüşe oranı	Atanan tam sayı
C	19.996	19.999	20
H	20.057	20.060	20
Ag	0.99986	1	1
N	3.9993	3.9999	4
O	8.0004	8.0015	8
S	2.0000	2.0003	2

Böylece,

$$\text{Z'nin basit formülü: } \text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{AgN}_4\text{O}_8\text{S}_2.$$

Formül kütlesi yaklaşık 616.4 g mol^{-1} 'dir.

Başlangıçtaki gümüş miktarı şöyledir:

$$n_0(\text{Ag}) = \frac{0.500}{169.88} = 2.9433 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

3.13–3.14 bölümlerinde belirlendiği üzere, her formül birimi dört piridin ve toplamda $3/2$ peroksidisülfat gerektirir. Mevcut miktarlar şöyledir:

$$n_0(\text{piridin}) = \frac{2(0.982)}{79.10} = 0.02483 \text{ mol,}$$
$$n_0(\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8) = \frac{5.000}{270.34} = 0.01850 \text{ mol.}$$

Bu miktarlar, sırasıyla gereken 0.01177 ve 0.004415 mol miktarlarını aşar. Bu nedenle sınırlayıcı reaktif gümüş nitrattır.

Teorik ürün kütlesi şöyledir:

$$m_{\text{theor}} = (2.9433 \times 10^{-3})(616.4) = 1.814 \text{ g.}$$

Böylece,

$$\text{Verim} = \frac{1.719}{1.814} \times 100 = 94.7\%.$$

3.13 — Manyetik moment ve koordinasyon formülü

n eşleşmemiş elektron için yalnızca spin katkısını içeren formül şöyledir:

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{n(n+2)} \text{ BM.}$$

Ölçülen momentten şu sonuç elde edilir:

$$n(n+2) = 1.78^2 = 3.1684.$$

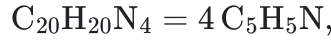
Fiziksel olarak uygun tam sayı,

$$n = 1,$$

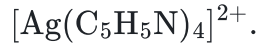
olup bunun için yalnızca spin katkısına dayanan öngörü 1.73 BM'dir; bu değer gözlenen 1.78 BM'ye yakındır.

İlgili gümüş yükseltgenme basamakları arasında gümüş(I) d^{10} , gümüş(II) d^9 ve gümüş(III) d^8 dizilimine sahiptir. Bir eşleşmemiş elektron, **gümüş(II)**'yi belirler.

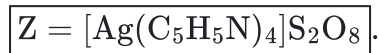
Basit formülün organik kısmı şöyledir:



bu da dört nötr piridin ligandına karşılık gelir. Dolayısıyla kompleks katyonu şöyledir:



Geriye kalan bileşim S_2O_8 'dir. İki sülfat iyonu $4+$ yüklü bir katyon gerektirirken, bir peroksidisülfat iyonu gereken $2-$ yüküne sahiptir. Böylece,



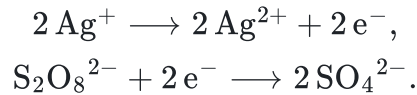
Adı **tetrakis(piridin)gümüş(II) peroksidisülfattır**. Bir koordinasyon SMILES gösterimi şöyledir:

[Ag+2](<-n1cccc1)(<-n2cccc2)(<-n3cccc3)<-n4cccc4.[O-]S(=O)(=O)OOS(=O)(=O)[O-]

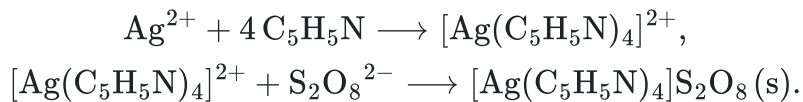
Dört piridin, azot atomları üzerinden bağlanır. Peroksidisülfat karşı iyonu bir S—O—O—S bağlantısı içerir. Bu SMILES, koordinasyon bağlantılarını ve formal yükleri kaydeder; metal merkezli geometriyi belirlemez. Verilen veriler kesin bağ açılarını bağımsız olarak belirlemez.

3.14 — Sentez ve analiz denklemleri

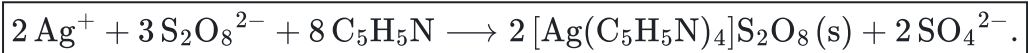
Sentezde, iki gümüş(I) iyonunun yükseltgenmesi, bir peroksidisülfatın tükettiği iki elektronu sağlar:



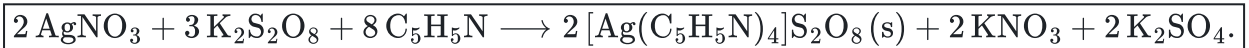
Koordinasyon ve tuz oluşumu şu denklemlerle gösterilir:



Dolayısıyla toplam sentez denklemi şöyledir:

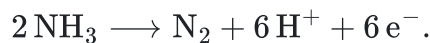


Reaktiflerin karşı iyonları da dâhil edildiğinde şu denklem elde edilir:



Sıcak amonyaklı ortamda parçalama sırasında gümüş(II), gümüş(I)'e; peroksidisülfat ise sülfata indirgenir ve piridin yerinden çıkarılır. Parçalama yolunun amonyağın azota yükseltgenmesi olduğu kabul edildiğinde, her formül birimi üç elektron alır: biri gümüşte, ikisi peroksidisülfatta.

Amonyağın yükseltgenme yarı tepkimesi şöyledir:



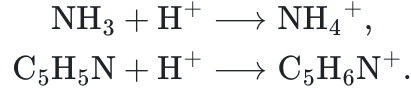
Bu, iki formül birimi için gereken altı elektronu tam olarak sağlar. İlave amonyak gümüş(I)'e koordine olur ve açığa çıkan protonları alır. Birleştirilmiş denklem şöyledir:



Asitlendirme sırasında protonlanma, amonyağı gümüş kompleksinden uzaklaştırır ve klorür, gümüş(I)'i çöktürür:



Ek asit–baz tepkimeleri şöyledir:



Son olarak baryum klorür eklenmesi sülfatı çöktürür:



Bu denklemler, analitik çökeleklerin neden Z'nin her formül birimi başına bir gümüş atomunu ve iki kükürt atomunu ölçtüğünü açıklar.

Kullanılan türlerin adları ve SMILES gösterimleri

İyonik katılar için aşağıda noktalarla ayrılmış SMILES gösterimleri, uzanımlı kristal yapılarını değil, iyonik formül birimlerini belirtir. SMILES, manyetik spin durumlarını kodlamaz. Koordinatif bağ okları, donörden metale koordinasyonu gösterir.

Tür veya ad	SMILES
Gümüş(I), gümüş(II) ve gümüş(III) iyonları	[Ag+], [Ag+2], [Ag+3]
Bakır(II) iyonu	[Cu+2]
Oksit iyonu	[O-2]
Tek yüklü atomik oksijen anyonu, O ⁻	[O-]
Proton, klorür iyonu	[H+], [Cl-]
Potasyum iyonu, baryum iyonu	[K+], [Ba+2]
A , gümüş(I,III) oksit	[Ag+] . [Ag+3] . [O-2] . [O-2]
Varsayımsal gümüş(II) oksit	[Ag+2] . [O-2]
Bakır(II) oksit	[Cu+2] . [O-2]
Sülfat iyonu	[O-]S(=O)(=O)[O-]
Peroksidisülfat iyonu	[O-]S(=O)(=O)OOS(=O)(=O)[O-]
Perklorat iyonu	[O-]Cl(=O)(=O)=O
Nitrat iyonu	[O-][N+](=O)[O-]
B , gümüş(II) perklorat	[Ag+2] . [O-]Cl(=O)(=O)=O . [O-]Cl(=O)(=O)=O
C , gümüş(I) perklorat	[Ag+] . [O-]Cl(=O)(=O)=O
D , gümüş(I) klorür	[Ag+] . [Cl-]
E , baryum sülfat	[Ba+2] . [O-]S(=O)(=O)[O-]
Gümüş nitrat	[Ag+] . [O-][N+](=O)[O-]
Potasyum peroksidisülfat	[K+] . [K+] . [O-]S(=O)(=O)OOS(=O)(=O)[O-]
Potasyum nitrat	[K+] . [O-][N+](=O)[O-]

Tür veya ad	SMILES
Potasyum sülfat	[K+] . [K+] . [O-] S(=O) (=O) [O-]
Baryum klorür	[Ba+2] . [Cl-] . [Cl-]
Piridin	n1ccccc1
Piridinyum iyonu	[nH+] 1ccccc1
Amonyak, amonyum iyonu	N, [NH4+]
Diamingümüş(II) iyonu	N->[Ag+]<-N
Su	O
Dioksijen	O=O
Diazot	N#N
Perklorik asit	OC1(=O)(=O)=O
Hidrojen klorür	Cl

Diamingümüş(II) iyonu doğrusal N—Ag—N koordinasyonuna sahiptir. Benzer şekilde, A için belirtilen doğrusal ve kare düzlemsel geometriler de iyonik SMILES gösteriminin yanında sözcüklerle verilmelidir.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 4: Zeise tuzu

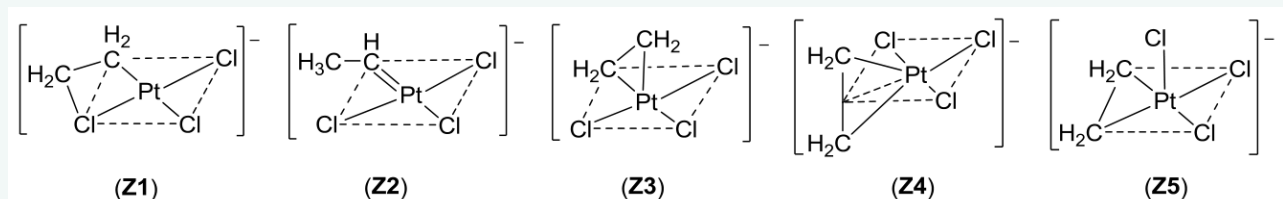
Zeise tuzu, $K[PtCl_3C_2H_4]$, bildirilen ilk organometalik bileşiklerden biridir. Kopenhag Üniversitesinde profesör olan W. C. Zeise, bu bileşiği 1827 yılında $PtCl_4$ 'ü kaynayan etanol ile tepkimeye sokup ardından potasyum klorür ekleyerek hazırlamıştır (Yöntem 1). Bu bileşik, $K_2[PtCl_6]$ ve etanol karışımının geri soğutucu altında kaynatılmasıyla da hazırlanabilir (Yöntem 2). Ticari olarak temin edilebilen Zeise tuzu genellikle $K_2[PtCl_4]$ ve etilenden hazırlanır (Yöntem 3).

4.1 1 ve 2 numaralı yöntemlerde 1 mol Zeise tuzu oluşumu için 2 mol etanol tüketildiği bilgisine dayanarak, yukarıda belirtilen Zeise tuzu hazırlama yöntemlerinin her biri için denkleştirilmiş tepkime denklemlerini yazınız.

4.2 $[PtCl_3C_2H_4]^-$ anyonunun kütle spektrometrisinde, kütle numaraları 325-337 *au* olan ve farklı şiddetlere sahip bir pik grubu görülür. Doğal bolluğu en yüksek izotoplardan oluşan anyonun kütle numarasını hesaplayınız (aşağıda verilen verileri kullanınız).

İzotop	$^{192}_{78}Pt$	$^{194}_{78}Pt$	$^{195}_{78}Pt$	$^{196}_{78}Pt$	$^{198}_{78}Pt$	$^{35}_{17}Cl$	$^{37}_{17}Cl$	$^{12}_6C$	$^{13}_6C$	^1_1H
Doğal bolluk, %	0.8	32.9	33.8	25.3	7.2	75.8	24.2	98.9	1.1	99.99

Zeise tuzu anyonu için ilk dönemlerde önerilen yapılardan bazıları şunlardır:



Z1, Z2 ve Z5 yapılarında her iki karbon da kesikli çizgilerle gösterilen kare ile aynı düzlemindedir.

[Bu yapıların iki veya daha fazla konumun yer değiştirdiği herhangi bir flüksiyonel süreç geçirmediğini varsaymalısınız.]

NMR spektroskopisi, Zeise tuzunun yapısının **Z4** olarak belirlenmesini sağlamıştır.

4.3 Z1 – Z5 yapılarının her biri için farklı çevrelerde kaç hidrojen atomu bulunduğunu, hidrojen atomlarının kaç farklı çevreye sahip olduğunu ve karbon atomlarının kaç farklı çevreye sahip olduğunu aşağıdaki tabloda belirtiniz.

Yapı	Hidrojenin farklı çevrelerinin sayısı	Karbonun farklı çevrelerinin sayısı
Z1		
Z2		
Z3		
Z4		
Z5		

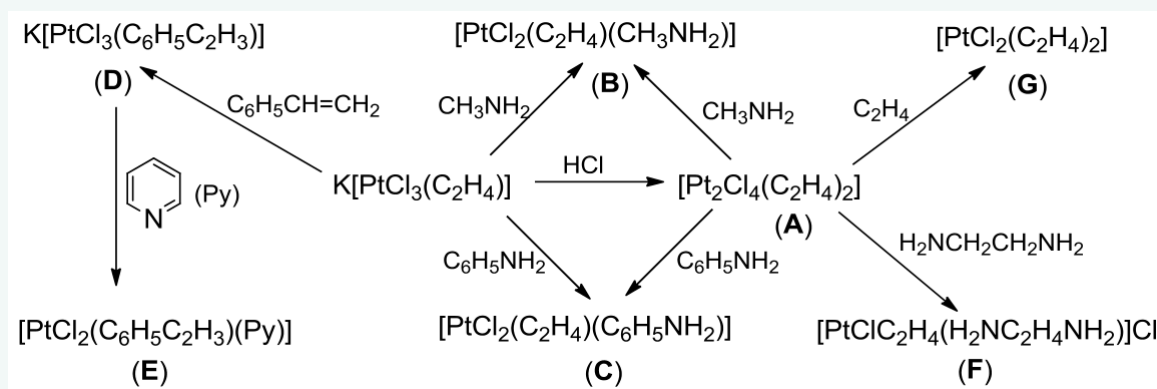
Kare düzlemsel platin(II) komplekslerinin yer değiştirme tepkimelerinde ligandlar, kendilerine göre *trans* konumdaki yer değiştirmeyi kolaylaştırma eğilimlerine (*trans etkisi*) göre sıralanabilir.

Ligandların sıralaması şöyledir:

$\text{CO}, \text{CN}^-, \text{C}_2\text{H}_4 > \text{PR}_3, \text{H}^- > \text{CH}_3^-, \text{C}_6\text{H}_5^-, \text{I}^-, \text{SCN}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{Py} > \text{NH}_3 > \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$

Yukarıdaki sıralamada soldaki bir ligandın *trans etkisi*, sağdaki ligandından daha güçlüdür.

Zeise tuzunun ve $[\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ kompleksinin bazı tepkimeleri aşağıda verilmiştir.



4.4 Bu kompleksin molekülünün bir simetri merkezine sahip olduğu, Pt-Pt bağı ve köprü oluşturan alken içermediği bilgisine dayanarak **A**'nın yapısını çiziniz.

4.5 B, C, D, E, F ve G'nin yapılarını çiziniz.

4.6 Aşağıdaki ifadelerden birini veya birkaçını seçerek **D** ve **F**'nin oluşumunun itici kuvvetini veya kuvvetlerini öneriniz (örneğin, i ve ii):

- i) gaz oluşumu,
- ii) sıvı oluşumu,
- iii) *trans* etkisi,
- iv) şelat etkisi.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

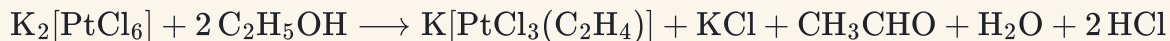
Cevaplar

• 4.1

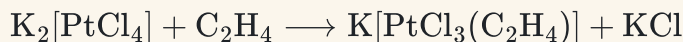
Yöntem 1:



Yöntem 2:



Yöntem 3:



- **4.2** İzotoplar ^{195}Pt , ^{35}Cl , ^{12}C ve ^1H 'dir. **Kütle numarası** 328 olup bu, 328 u nominal kütleyle karşılık gelir.

• 4.3

Yapı	H çevrelerinin sayısı	Her bir çevredeki H atomları	C çevrelerinin sayısı
Z1	2	2 + 2	2
Z2	2	3 + 1	2
Z3	2	2 + 2	2
Z4	1	4	1
Z5	2	2 + 2	1

- **4.4 A, Zeise dimeridir**, $[\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$: iki klorür köprüsü Pt atomlarını birbirine bağlar. Her Pt ayrıca bir uç klorür ve bir uç η^2 -eten taşır. İki yarı, inversiyon yoluyla birbiriyle ilişkilidir; Pt–Pt bağı yoktur.
- **4.5** Tüm Pt merkezlerinde dört ligand konumu kare düzlemsel bir düzenlenmeye sahiptir. Her alken, çift bağı üzerinden η^2 biçiminde koordine olur.

Ürün	Formül	Gerekli düzenlenme
B	$[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CH}_3\text{NH}_2)]$	Metilamin etene göre trans; klorürler birbirlerine göre trans
C	$[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)]$	Anilin etene göre trans; klorürler birbirlerine göre trans
D	$\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2)]$	Stiren, Zeise tuzundaki alken konumunu işgal eder
E	$[\text{PtCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{Py})]$	Piridin stirene göre trans; klorürler birbirlerine göre trans
F	$[\text{PtCl}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)]\text{Cl}$	İki N donörü birbirlerine göre cis; eten ve koordine klorür birbirlerine göre cis
G	$[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$	Etenler birbirlerine göre trans; klorürler birbirlerine göre trans

Adlar ve SMILES gösterimleri aşağıdaki yapısal açıklamalarla birlikte verilmiştir.

• 4.6 D: yalnızca i. F: iii ve iv.

Çözüm

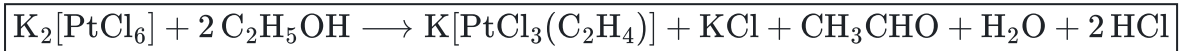
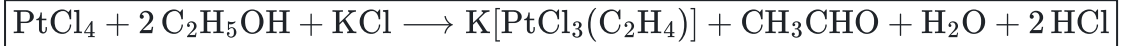
Aşağıdaki koordinasyon SMILES gösterimlerinde datif bağ uzantısı $\rightarrow$ veya $\leftarrow$ kullanılır. Karbondan Pt'ye yönelen iki datif bağ, **bir ligand konumunu** işgal eden bir η^2 -alkeni temsil eder. Bu dizgeler gerekli koordinasyon geometrisini kodlamadığından, geometri sözel olarak belirtilmiştir. İnorganik bileşiklerin formül birimi SMILES gösterimleri, bu bileşiklerin kristal yapılarını belirtmez.

4.1 — Zeise tuzunun hazırlanması

1 ve 2 numaralı yöntemlerde platin, +4 yükseltgenme basamağından +2 yükseltgenme basamağına indirgenir. Tüketilen iki etanol molekülünden:

- Biri etanale yükseltgenerek bu indirgenme için gereken iki elektronu sağlar.
- Biri su kaybederek eten sağlar.

Buna göre denkleştirilmiş toplam tepkime denklemleri şöyledir:



Her denklemde Zeise tuzunun formül birimi başına tam olarak iki etanol molekülü tüketilir. Örneğin, etanoldeki on iki hidrojen atomunun dördü koordine etende, dördü etanalde, ikisi suda ve ikisi hidrojen klorürde yer alır.

Yöntem 3, platinin yükseltgenme basamağı değişmeden gerçekleşen bir ligand yer değiştirmesidir: eten, koordine klorürlerden birinin yerini alır.



Bu denklemlerde kullanılan türler şunlardır:

Tür	Ad	SMILES
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Etanol	CCO
C_2H_4	Eten veya etilen	C=C
CH_3CHO	Etanal veya asetaldehit	CC=O
H_2O	Su	O
HCl	Hidrojen klorür	Cl
KCl	Potasyum klorür	[K+] . [Cl-]
PtCl_4	Platin(IV) klorür	[Cl-] -> [Pt+4] (<- [Cl-]) (<- [Cl-]) <- [Cl-]
$\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$	Potasyum heksakloridoplatinat(IV)	[K+] . [K+] . [Cl-] -> [Pt+4] (<- [Cl-]) (<- [Cl-]) (<- [Cl-]) (<- [Cl-]) (<- [Cl-]) <- [Cl-]
$\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$	Potasyum tetrakloridoplatinat(II)	[K+] . [K+] . [Cl-] -> [Pt+2] (<- [Cl-]) (<- [Cl-]) <- [Cl-]
$\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$	Potasyum triklorido(η^2 -eten)platinat(II), Zeise tuzu	[K+] . Cl=C -> [Pt+2] (<- [Cl-]) (<- [Cl-]) (<- [Cl-]) <- 1

4.2 — İzotopik kütle numarası

Bolluklarla ağırlıklandırılmış atom kütlelerini kullanmak yerine **her bir elementin** en bol izotopunu seçiniz:

Element	Seçilen izotop	Verilen bolluk
Pt	^{195}Pt	33.8%
Cl	^{35}Cl	75.8%
C	^{12}C	98.9%
H	^1H	99.99%

Kütle numaralarının toplamı

$$A = 195 + 3(35) + 2(12) + 4(1) = \boxed{328}.$$

Kütle numarası boyutsuzdur; buna karşılık gelen nominal iyon kütlesi 328 u'dur. Kesin izotopik kütle, yalnızca kütle numaralarından hesaplanamaz.

Seçilen **triklorido(η^2 -eten)platinat(II) izotopolog anyonunun**, izotopları açıkça etiketlenmiş SMILES gösterimi şöyledir:

$[^1\text{H}][^{12}\text{C}]1([^1\text{H}])=[^{12}\text{C}]([^1\text{H}])([^1\text{H}])\rightarrow[^{195}\text{Pt}+2](\text{--}[^{35}\text{Cl}]) (\text{--}[^{35}\text{Cl}]) (\text{--}[^{35}\text{Cl}]) <-1$

4.3 — NMR çevreleri

Spin–spin eşleşmesinden kaynaklanan tek tek çizgileri değil, kimyasal olarak farklı çevreleri sayınız. Simetriyle ilişkili çekirdekler, olağan akiral NMR ortamında aynı kimyasal kaymaya sahiptir.

Başvuru amacıyla, önerilen yapıların bağlanma düzenleri aşağıda açıklanmıştır. Z1–Z3 ve Z5 için verilen kovalent SMILES gösterimlerinde Pt'nin formal yükü, SMILES yük hesabının bir parçasıdır; yükseltgenme basamağını belirtmez.

Yapı	Ad veya yapısal açıklama	SMILES
Z1	Karbon ve klor üzerinden şelat oluşturan, önerilmiş diklorido(2-kloroetil)platinat anyonu	$\text{C1CC1}\rightarrow[\text{Pt-}]1(\text{Cl})\text{Cl}$
Z2	$\text{Pt}=\text{CHCH}_3$ grubu içeren, önerilmiş triklorido(etiliden)platin anyonu	$\text{CC}=[\text{Pt-}](\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$
Z3	Önerilmiş triklorido(etan-1,2-diil)platinat anyonu; bir karbonu taban konumunda, diğeri tepe konumunda olan bir platinasiklopropan	$\text{C1C}[\text{Pt-}]1(\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$
Z4	Triklorido(η^2 -eten)platinat(II), Zeise anyonu	$\text{Cl}=\text{C}\rightarrow[\text{Pt}+2](\text{--}[\text{Cl-}])(\text{--}[\text{Cl-}])(\text{--}[\text{Cl-}])<-1$
Z5	Önerilmiş triklorido(etan-1,2-diil)platinat anyonu; her iki karbon taban konumunda ve bir klorür tepe konumundadır	$\text{C1C}[\text{Pt-}]1(\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$

Z3 ile Z5 arasındaki fark geometriktir; dolayısıyla aynı bağlanma düzenini gösteren özdeş SMILES dizgeleriyle ifade edilmez.

- Z1:** İki karbonun bağlanma düzeni farklıdır: biri doğrudan Pt'ye bağlıyken diğeri koordine olan klora bağlıdır. Bu nedenle **iki karbon çevresi** verirler. Ağır atom iskeletinin düzlemine göre yansıma, her metilen grubundaki iki hidrojeni birbiriyle değiştirir ve **2 + 2 biçiminde iki hidrojen**

çevresi verir.

- **Z2:** Metil karbonu ile Pt'ye bağlı metin karbonu farklıdır. Metil hidrojenleri, olağan eşdeğer üç protonlu kümeyi oluştururken metin hidrojeni farklıdır. Dolayısıyla **3 + 1 biçiminde iki hidrojen çevresi** ve **iki karbon çevresi** vardır. Burada metil grubunun olağan ortalamalanması kullanılır; farklı koordinasyon konumları birbirleriyle yer değiştirmez.
- **Z3:** Bir karbon taban konumunu, diğeri ise tepe konumunu işgal ettiğinden karbonlar eşdeğer değildir. Pt'den ve iki karbondan geçen bir ayna düzlemi, her karbondaki iki hidrojeni birbiriyle değiştirir. Dolayısıyla **2 + 2 biçiminde iki hidrojen çevresi** ve **iki karbon çevresi** vardır.
- **Z4:** Etenin C–C eksenine kare koordinasyon düzlemine diktir. Simetri işlemleri iki karbonu ve her karbondaki iki hidrojeni birbiriyle değiştirir. Sonuç olarak **dört hidrojenin tümü eşdeğerdir** ve **iki karbon da eşdeğerdir**.
- **Z5:** Bir simetri düzlemi, iki karbon konumunu birbiriyle değiştirir; bu nedenle **bir karbon çevresi** vardır. Ancak tepe konumundaki klorür, taban düzleminin iki tarafını birbirinden farklı kılar. Karşı taraflardaki hidrojenler eşdeğer değildir ve **2 + 2 biçiminde iki hidrojen çevresi** verir.

Dolayısıyla:

Yapı	H çevreleri	Çevre başına H atomları	C çevreleri
Z1	2	2 + 2	2
Z2	2	3 + 1	2
Z3	2	2 + 2	2
Z4	1	4	1
Z5	2	2 + 2	1

4.4 — A'nın yapısı

Her kare düzlemsel Pt merkezi bir eten ligandı içerdiğinden üç klorür bağlantısına ihtiyaç duyar. İki Pt merkezi için toplam altı Pt–Cl bağlantısı gerekir, ancak A yalnızca dört klorür atomu içerir.

Köprü oluşturan klorürlerin sayısı b , uç klorürlerin sayısı ise t olsun. Bu durumda

$$b + t = 4, \quad 2b + t = 6,$$

dolayısıyla

$$b = 2, \quad t = 2.$$

Böylece **A, di- μ -klorido-bis[klorido(η^2 -eten)platin(II)]'dir**; yaygın olarak **Zeise dimeri** adıyla bilinir.

SMILES:



Yapıyı tam olarak çizmek için:

1. Ardışık köşeleri Pt_1 , köprü oluşturan Cl_a , Pt_2 ve köprü oluşturan Cl_b olan dört üyeli bir halka çizin.
2. Her Pt'ye bir uç klorür ve bir uç η^2 -eten bağlayınız.
3. Pt_1 'de eteni Cl_a 'ya göre trans, uç klorürü ise Cl_b 'ye göre trans konuma yerleştiriniz.
4. Pt_2 'de eteni Cl_b 'ye göre trans, uç klorürü ise Cl_a 'ya göre trans konuma yerleştiriniz.

Böylece halkanın merkezi bir inversiyon merkezi olur. İki eten uç konumdadır ve iki uç klorür gibi birbirleriyle inversiyon yoluyla ilişkilidir. **Pt–Pt bağı çizmeyiniz.**

Denkleştirilmiş net oluşum tepkimesi şöyledir:



Burada HCl, belirtilen tepkime koşuludur ve net denklemde tüketilmez.

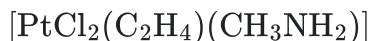
4.5 — B–G'nin yapıları

Etenin trans etkisi klorürünkünden daha güçlüdür. Bu nedenle yer değiştirme, tercihen **etene göre trans** konumdaki klorür konumunda gerçekleşir. A'da bu, köprü oluşturan bir Pt–Cl bağıdır; bu bağı kopması, gelen ligandın o konumu işgal etmesini sağlar.

Gelen moleküler ligandlar şunlardır:

Ligand	Ad	SMILES
CH_3NH_2	Metilamin	CN
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	Anilin	Nc1ccccc1
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$	Stiren veya etenilbenzen	C=Cc1ccccc1
Py, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	Piridin	n1ccccc1
$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	Etan-1,2-diamin veya etilendiamin	NCCN

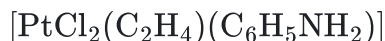
B — trans-Diklorido(η^2 -eten)(metilamin)platin(II)



SMILES: CN->[Pt+2]1(<-[Cl-])(<-[Cl-])<-C=C->1

Metilamini N üzerinden **etene göre trans** konumda koordine olacak şekilde çiziniz. İki klorür, geriye kalan ve birbirlerine göre trans olan konumları işgal eder.

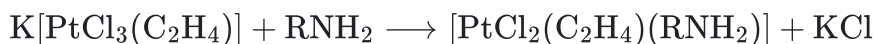
C — trans-Diklorido(η^2 -eten)(anilin)platin(II)



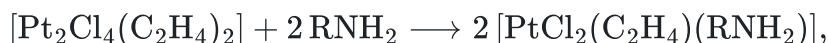
SMILES: c1ccccc1N->[Pt+2]2(<-[Cl-])(<-[Cl-])<-C=C->2

Anilini amino grubundaki N üzerinden **etene göre trans** konumda koordine olacak ve iki klorür birbirlerine göre trans konumda bulunacak şekilde çiziniz.

B ve C'nin her iki hazırlanma yolu da şu denkleştirilmiş denklemlerle gösterilir:



ve



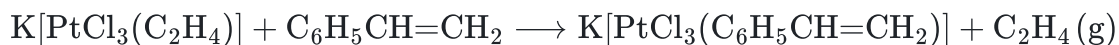
burada $R = \text{CH}_3$ için B, $R = \text{C}_6\text{H}_5$ için C elde edilir.

D — Potasyum triklorido(η^2 -stiren)platinat(II)

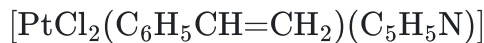


SMILES: [K+] . c1ccccc1C2=C->[Pt+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])(<-[Cl-])<-2

Zeise tuzundaki etenin yerine, **vinil çift bağının** iki karbonu üzerinden koordine olan stireni yerleştiriniz. Koordine olan grup fenil halkası değildir. Diğer üç ligand konumu klorürler tarafından işgal edilmeye devam eder.

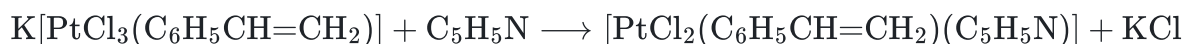


E — trans-Diklorido(η^2 -stiren)platin(II)



SMILES: c1ccccc1C2=C->[Pt+2]<-2(<-[Cl-])(<-[Cl-])<-n3ccccc3

Piridin, N üzerinden **stirene göre trans** konumdaki klorürün yerine koordine olur. Geriye kalan klorürler birbirlerine göre trans konumdadır.



F — Klorido(η^2 -eten)(etan-1,2-diamin- $\kappa^2 N, N'$)platin(II) klorür



SMILES: [Cl-].C1=C->[Pt+2]2<-1(<-[Cl-])<-NCCN->2

Bir etilendiaminin her iki azot atomunu **Pt'nin komşu koordinasyon konumlarına** koordine olacak ve beş üyeli bir Pt–N–C–C–N şelat halkası oluşturacak şekilde çiziniz. Eten ve koordine klorür, diğer iki komşu konumu işgal eder.

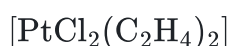
Buna göre:

- Bir N donörü etene göre trans konumdadır.
- Diğer N donörü koordine klorüre göre trans konumdadır.
- Kompleks iyonunun yükü +1'dir ve koordinasyon küresi dışında bir klorür karşı iyonu bulunur.

Denkleştirilmiş tepkime şöyledir:



G — trans-Dikloridobis(η^2 -eten)platin(II)



SMILES: C1=C->[Pt+2]2<-1(<-[Cl-])(<-[Cl-])<-C=C->2

Gelen eten, başlangıçtaki etene göre trans konumdaki köprü klorür bağlantısının yerini alır. Dolayısıyla **iki eten ligandı birbirlerine göre trans konumdadır** ve iki klorür de birbirlerine göre trans konumdadır.



4.6 — İtici kuvvetler

D'nin oluşumu: yalnızca i — gaz oluşumu.

Stiren, koordine etenin yerini alarak $C_2H_4(g)$ açığa çıkarır. Etenin tepkime karışımından uzaklaşması D'nin oluşumunu destekler. Dolayısıyla bu alken değişim tepkimesi için yalnızca **i** geçerlidir.

F'nin oluşumu: iii ve iv — trans etkisi ve şelat etkisi.

Koordine etenin güçlü trans etkisi, kendisine göre trans konumdaki Pt–Cl köprüsünün kopmasını kolaylaştırır. Etilendiaminin bir azotu bu konuma bağlanır. Ardından ikinci azot, başka bir klorür bağlantısının yerini alarak komşu bir konuma bağlanır ve beş üyeli şelat halkasını kapatır.

Böylece **trans etkisi yer değiştirmeyi yönlendirir** ve **şelat etkisi aynı ligandın her iki N donörünün bağlanmasını destekler**. Soruda kullanılan anlamıyla hem **iii hem de iv** geçerlidir.

Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 5: Suda asit-baz dengeleri

Bir çözelti (**X**), iki zayıf monoprotik asit (*bir* asidik protonu olan asitler) içerir: asit ayrışma sabiti $K_{HA} = 1.74 \times 10^{-7}$ olan HA ve asit ayrışma sabiti $K_{HB} = 1.34 \times 10^{-7}$ olan HB. **X** çözeltisinin pH değeri 3.75'tir.

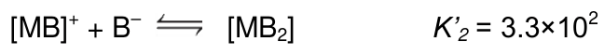
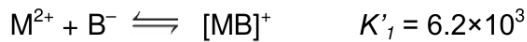
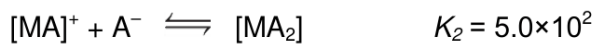
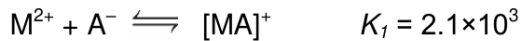
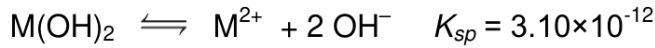
5.1 **X** çözeltisinin 100 cm^3 hacmindeki bir örneğinin titrasyonunun tamamlanması için 100 cm^3 NaOH çözeltisi ($c = 0.220 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) gereklidir. **X** çözeltisindeki her bir asidin başlangıç (toplam) derişimini ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) hesaplayınız.

Uygun yerlerde makul yaklaşımlar kullanınız. [298 K'de $K_w = 1.00 \times 10^{-14}$]

5.2 Başlangıçtaki NaA derişimi $6.00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ve NaB derişimi $4.00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ olan **Y** çözeltisinin pH değerini hesaplayınız.

5.3 **X** çözeltisine çok miktarda damıtılmış su eklenmesiyle, asitlerin toplam derişimlerinin sıfıra yakın olduğu çok (sonsuz) seyreltik bir çözelti elde edilir. Bu seyreltik çözeltide her bir asidin ayrışma yüzdesini hesaplayınız.

5.4. pH değerini 10.0'da sabit tutmak için **Y** çözeltisine bir tampon çözelti eklenir. Oluşan **Z** çözeltisinin hacminin değişmediğini varsayınız. A^- ve B^- anyonlarının M^{2+} ile kompleks oluşturabildiğini dikkate alarak, $M(OH)_2$ maddesinin **Z** içindeki çözünürlüğünü ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ cinsinden) hesaplayınız:



Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 5.1:** Dengeye ilişkin tüm bilanço denklemleri kullanıldığında,

$$C_{HA} \approx 5.42 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}, \quad C_{HB} \approx 1.66 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}.$$

İzin verilen düşük ayrışma yaklaşımı, sırasıyla 5.36×10^{-2} ve $1.66 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ sonuçlarını verir.

- 5.2:** $\boxed{\text{pH} = 9.90}$.

- 5.3:** $\boxed{\text{HA} : 63.5\%, \quad \text{HB} : 57.3\%}$.

- 5.4: $s(\text{M}(\text{OH})_2) \approx 5.1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$.

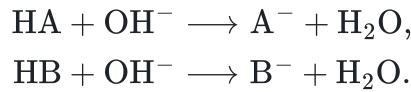
Çözüm

Asitler, eşlenik bazlar, tuzlar ve metal kompleksleri yalnızca genel simgelerle belirtilmiştir. Bunların kimyasal kimlikleri, benzersiz SMILES gösterimleri ve koordinasyon geometrileri çıkarılamaz. Aşağıda kullanılan ve kimliği açıkça belirtilen türler su O , hidronyum iyonu $[\text{OH}_3^+]$, hidroksit iyonu $[\text{OH}^-]$, sodyum iyonu $[\text{Na}^+]$ ve sodyum hidroksittir $[\text{Na}^+] \cdot [\text{OH}^-]$.

$K_A = K_{\text{HA}}$, $K_B = K_{\text{HB}}$ ve $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$ olarak yazalım.

5.1 — Başlangıçtaki toplam derişimler

Her iki asit de monoprotik olduğundan, nötralleşme tepkimeleri şöyledir:



Dolayısıyla, gereken hidroksit miktarı iki asidin toplam miktarına eşittir:

$$n_{\text{asitler}} = (0.100 \text{ dm}^3)(0.220 \text{ mol dm}^{-3}) = 0.0220 \text{ mol}.$$

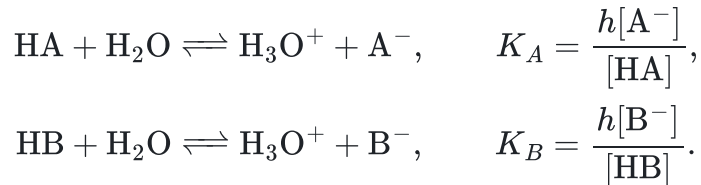
Analitik derişimleri şöyle tanımlayalım:

$$C_A = [\text{HA}] + [\text{A}^-], \quad C_B = [\text{HB}] + [\text{B}^-].$$

Başlangıçtaki örnek hacmi 0.100 dm^3 olduğundan,

$$C_A + C_B = 0.220 \text{ mol dm}^{-3}. \quad (1)$$

Asit dengeleri şöyledir:



Verilen pH değerinden,

$$h = 10^{-3.75} = 1.77828 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Her bir ayrışma dengesi, ilgili madde bilançosuyla birleştirildiğinde,

$$[\text{A}^-] = \frac{K_A C_A}{h + K_A}, \quad [\text{B}^-] = \frac{K_B C_B}{h + K_B}.$$

Elektriksel nötrlük koşulu,

$$h = [\text{A}^-] + [\text{B}^-] + [\text{OH}^-],$$

oldüğundan,

$$h - \frac{K_w}{h} = \frac{K_A C_A}{h + K_A} + \frac{K_B C_B}{h + K_B}. \quad (2)$$

(1) ve (2) birlikte çözüldüğünde,

$$C_A = 0.0542179 \text{ mol dm}^{-3}, \quad C_B = 0.1657821 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Dolayısıyla,

$$C_{\text{HA}} \approx 5.42 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3},$$

$$C_{\text{HB}} \approx 1.66 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}.$$

İzin verilen yaklaşımda $h \gg K_A, K_B$ olduğundan, her iki asit de yalnızca çok az ayrışır ve hidroksit ihmal edilebilir. Bu durumda (2) denklemi şu hâle gelir:

$$h^2 \approx K_A C_A + K_B C_B.$$

$C_B = 0.220 - C_A$ kullanılarak,

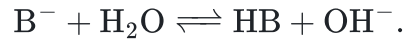
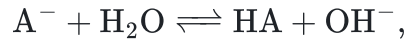
$$C_A \approx \frac{10^{-7.50} - (1.34 \times 10^{-7})(0.220)}{1.74 \times 10^{-7} - 1.34 \times 10^{-7}} = 0.0535694 \text{ mol dm}^{-3},$$

$$C_B \approx 0.166431 \text{ mol dm}^{-3}.$$

İki asidin ayrışma sabitleri birbirine yakın olduğundan, tam hesaplamaya göre oluşan küçük fark büyür.

5.2 — Y çözeltisinin pH değeri

Anyonlar baz hidrolizine uğrar:



Baz ayrışma sabitleri şöyledir:

$$K_{b,A} = \frac{K_w}{K_A} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{1.74 \times 10^{-7}} = 5.7471 \times 10^{-8},$$

$$K_{b,B} = \frac{K_w}{K_B} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{1.34 \times 10^{-7}} = 7.4627 \times 10^{-8}.$$

$x = [\text{OH}^-]$ olsun. Hidroliz çok az gerçekleştiğinden,

$$[\text{A}^-] \approx 0.0600 \text{ mol dm}^{-3}, \quad [\text{B}^-] \approx 0.0400 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Her iki hidroliz tepkimesi için de hidroksit derişimi aynıdır:

$$[\text{HA}] \approx \frac{K_{b,A}(0.0600)}{x}, \quad [\text{HB}] \approx \frac{K_{b,B}(0.0400)}{x}.$$

Madde ve yük bilançolarından,

$$x = [\text{HA}] + [\text{HB}] + h \approx [\text{HA}] + [\text{HB}],$$

dolayısıyla,

$$x^2 \approx K_{b,A}(0.0600) + K_{b,B}(0.0400).$$

Böylece,

$$x = \sqrt{(5.7471 \times 10^{-8})(0.0600) + (7.4627 \times 10^{-8})(0.0400)} = 8.0208 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Dolayısıyla,

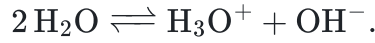
$$\text{pOH} = 4.0958, \quad \text{pH} = 14.0000 - 4.0958 = 9.9042,$$

$$\boxed{\text{pH} = 9.90}.$$

Her iki anyonun da 0.1%'inden daha azı protonlandığından, kullanılan yaklaşım geçerlidir.

5.3 — Sonsuz seyreltmede ayrışma

Su otoiyonlaşmaya uğrar:



Her iki asidin derişimi sıfıra yaklaşıırken, yük bilançosuna katkıları ortadan kalkar. Dolayısıyla,

$$h \longrightarrow \sqrt{K_w} = 1.00 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Her bir asit için ayrıışan kesir şöyledir:

$$\alpha = \frac{[\text{eşlenik baz}]}{[\text{asit}] + [\text{eşlenik baz}]} = \frac{K_a}{K_a + h}.$$

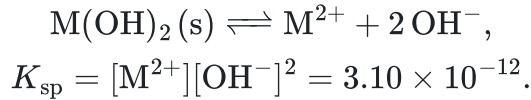
Buna göre,

$$100\alpha_A = 100 \frac{1.74 \times 10^{-7}}{1.74 \times 10^{-7} + 1.00 \times 10^{-7}} = \boxed{63.5\%},$$
$$100\alpha_B = 100 \frac{1.34 \times 10^{-7}}{1.34 \times 10^{-7} + 1.00 \times 10^{-7}} = \boxed{57.3\%}.$$

Bu sınır yüzdelerinin hiçbirisi 100% değildir; çünkü su, verilen asit ayrışma sabitleriyle karşılaştırılabilir büyüklükte, sıfırdan farklı bir hidronyum derişimi sağlar.

5.4 — Tamponlanmış Z çözeltisinde çözünürlük

Çözünme dengesi şöyledir:



pH değeri 10.0'da sabit tutulduğunda,

$$h = 1.00 \times 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}, \quad [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{h} = 1.00 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Dolayısıyla, serbest metal iyonu derişimi sabittir:

$$m = [\text{M}^{2+}] = \frac{3.10 \times 10^{-12}}{(1.00 \times 10^{-4})^2} = 3.10 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}. \quad (3)$$

Kompleks oluşum dengeleri şöyledir:

Tepkime	Basamaklı oluşum sabiti
$\text{M}^{2+} + \text{A}^- \rightleftharpoons [\text{MA}]^+$	$K_1 = 2.1 \times 10^3$
$[\text{MA}]^+ + \text{A}^- \rightleftharpoons [\text{MA}_2]$	$K_2 = 5.0 \times 10^2$
$\text{M}^{2+} + \text{B}^- \rightleftharpoons [\text{MB}]^+$	$K'_1 = 6.2 \times 10^3$
$[\text{MB}]^+ + \text{B}^- \rightleftharpoons [\text{MB}_2]$	$K'_2 = 3.3 \times 10^2$

$a = [\text{A}^-]$ ve $b = [\text{B}^-]$ olsun. Bu durumda,

$$[\text{MA}]^+ = K_1 m a, \quad [[\text{MA}_2]] = K_1 K_2 m a^2,$$
$$[\text{MB}]^+ = K'_1 m b, \quad [[\text{MB}_2]] = K'_1 K'_2 m b^2.$$

Kompleks oluşumu her iki ligandı da önemli miktarda tüketir; bu nedenle serbest derişimleri madde bilançolarından elde edilmelidir. Hacim değişmediğinden,

$$0.0600 = a + [\text{HA}] + [[\text{MA}]^+] + 2[[\text{MA}_2]],$$

$$0.0400 = b + [\text{HB}] + [[\text{MB}]^+] + 2[[\text{MB}_2]].$$

İki çarpanları, her bir nötr kompleksteki iki ligandı hesaba katar.

$$[\text{HA}] = \frac{h}{K_A}a, \quad [\text{HB}] = \frac{h}{K_B}b,$$

olduğundan, bilançolar şu hâle gelir:

$$2K_1K_2ma^2 + \left(1 + \frac{h}{K_A} + K_1m\right)a = 0.0600,$$

$$2K'_1K'_2mb^2 + \left(1 + \frac{h}{K_B} + K'_1m\right)b = 0.0400.$$

Derişimler mol dm^{-3} cinsinden yerine konulduğunda sayısal olarak,

$$651.0a^2 + 1.651575a - 0.0600 = 0,$$

$$1268.52b^2 + 2.922746b - 0.0400 = 0.$$

Pozitif kökler şöyledir:

$$a = 8.41526 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}, \quad b = 4.58033 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Bu değerler oluşum ifadelerinde yerine konulduğunda, aşağıdaki çözünmüş metal derişimleri elde edilir; toplama işlemi için ek basamaklar korunmuştur.

Metal içeren tür	Derişim (mol dm^{-3})
M^{2+}	0.000310000
$[\text{MA}]^+$	0.00547833
$[\text{MA}_2]$	0.0230508
$[\text{MB}]^+$	0.00880340
$[\text{MB}_2]$	0.0133064

Her tür bir metal atomu içerir. Dolayısıyla çözünürlük şöyledir:

$$\begin{aligned} s &= [\text{M}^{2+}] + [[\text{MA}]^+] + [[\text{MA}_2]] \\ &\quad + [[\text{MB}]^+] + [[\text{MB}_2]] \\ &= 0.0509489 \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

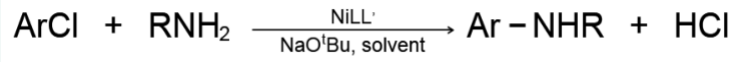
Dolayısıyla,

$$s(\text{M}(\text{OH})_2) \approx 5.1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}.$$

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

Soru 6: Kimyasal kinetik

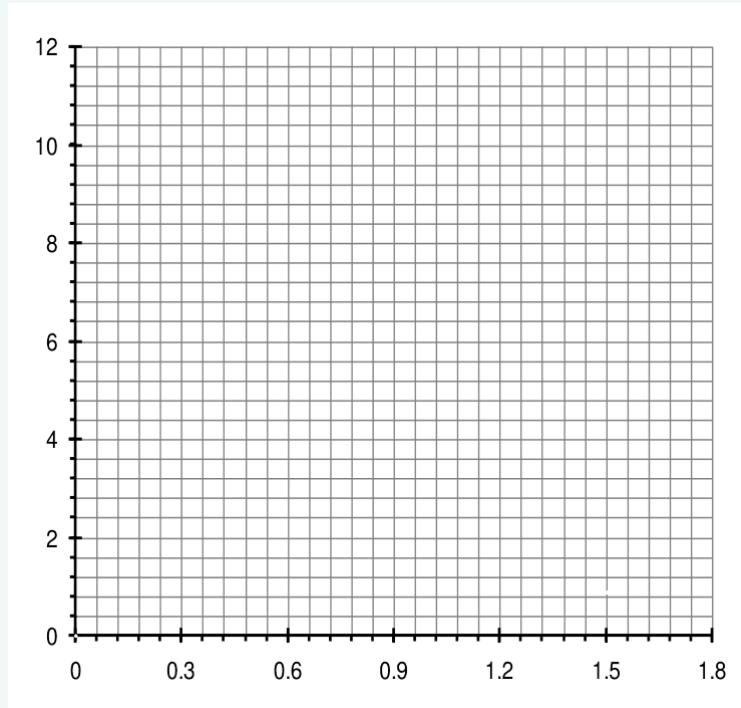
Aril halojenürlerin geçiş metali katalizli aminasyonu, arilaminlerin sentezi için en güçlü yöntemlerden biri hâline gelmiştir. Aril klorürün bazik koşullarda nikel katalizli aminasyonunun toplam tepkimesi şöyledir:



Burada NiLL' , nikel kompleksi katalizördür. Tepkime, katalizörün, reaktanların ve çözücünün elementer basamaklara katılabildiği birkaç basamak üzerinden ilerler.

Her bir reaktana göre tepkime derecesini belirlemek için, diğer tüm reaktifler büyük miktarda fazlalıkta bulunurken tepkimenin başlangıç hızının her bir reaktifin derişimine bağımlılığı incelenmiştir. 298 K'deki bazı kinetik veriler aşağıdaki tablolarda gösterilmiştir. (İsterseniz kareli alanları kullanın.)

$[\text{ArCl}] \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}$	0.1	0.2	0.4	0.6
Başlangıç hızı ($\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$)	1.88×10^{-5}	4.13×10^{-5}	9.42×10^{-5}	1.50×10^{-4}

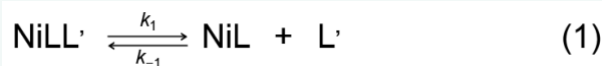


$[\text{NiLL}'] \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}$	6×10^{-3}	9×10^{-3}	1.2×10^{-2}	1.5×10^{-2}
Başlangıç hızı ($\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$)	4.12×10^{-5}	6.01×10^{-5}	7.80×10^{-5}	1.10×10^{-4}

$[\text{L}'] \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}$	0.06	0.09	0.12	0.15
Başlangıç hızı ($\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$)	5.8×10^{-5}	4.3×10^{-5}	3.4×10^{-5}	2.8×10^{-5}

6.1 Reaktiflere göre tepkime derecelerini, bunların tam sayı olduğunu varsayarak belirleyin.

Bu tepkimenin mekanizmasını incelemek amacıyla, çözeltideki başlıca geçiş metali komplekslerini tanımlamak için ^1H , ^{31}P , ^{19}F ve ^{13}C NMR spektroskopisi kullanılmış ve başlangıç hızları tepkime kalorimetrisiyle ölçülmüştür. Bir ara ürün olan $\text{NiL}(\text{Ar})\text{Cl}$, oda sıcaklığında izole edilebilir. Toplam tepkimenin ilk iki basamağı, 50°C 'de NiLL' 'den bir ligandın ayrışmasını (basamak 1) ve ardından oda sıcaklığında (rt) aril klorürün NiL' 'ye yükseltgen katılmasını (basamak 2) içerir:



6.2 Kararlı hâl yaklaşımını kullanarak $[\text{NiL}(\text{Ar})\text{Cl}]$ oluşumunun hız denklemi için bir ifade türetin.

Toplam tepkimenin sonraki basamaklarına amin (RNH_2) ve $^t\text{BuONa}$ katılır. RNH_2 ve $^t\text{BuONa}$ 'ya göre tepkime derecelerini belirlemek için, diğer reaktifler büyük miktarda fazlalıkta bulunurken tepkimenin başlangıç hızlarının bu iki reaktifin derişimlerine bağımlılığı incelenmiştir. Bazı sonuçlar aşağıdaki tablolarda gösterilmiştir.

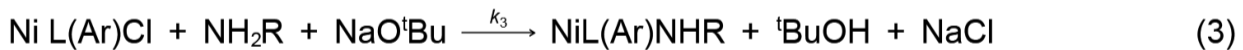
$[\text{NaO}^t\text{Bu}] \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}$	0.2	0.6	0.9	0.12
Başlangıç hızı ($\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$)	4.16×10^{-5}	4.12×10^{-5}	4.24×10^{-5}	4.20×10^{-5}

$[\text{RNH}_2] \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}$	0.3	0.6	0.9	1.2
Başlangıç hızı ($\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$)	4.12×10^{-5}	4.26×10^{-5}	4.21×10^{-5}	4.23×10^{-5}

6.3 Bu reaktiflerin her birine göre tepkime derecesini, her birinin tam sayı olduğunu varsayarak belirleyin.

(İsterseniz kareli alanları kullanın)

Bir katalitik çevrim sırasında, katalizörü içeren bir dizi farklı yapı yer alabilir. Çevrimdeki bir basamak hız belirleyici olacaktır. Aril halojenürlerin aminlerle nikel katalizli kenetlenmesi için önerilen bir çevrim aşağıdaki gibidir:



6.4 Yukarıdaki mekanizma için $d[\text{ArNHR}]/dt$ hız yasasını, kararlı hâl yaklaşımını ve madde denklığı denklemini kullanarak, katalizörün başlangıç derişimi $[\text{NiLL}']_0$ ile $[\text{ArCl}]$, $[\text{NH}_2\text{R}]$, $[\text{NaO}^t\text{Bu}]$ ve $[\text{L}']$ derişimleri cinsinden türetin.

6.5 k_1 'in çok küçük olduğunu varsayarak 6.4'teki hız denkleminin sadeleştirilmiş biçimini verin.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **6.1:** ArCl 'ye göre birinci dereceden, NiLL' 'ye göre birinci dereceden ve L' 'ye göre -1 derecedendir.

- **6.2:**

$$\frac{d[\text{NiL}(\text{Ar})\text{Cl}]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\text{NiLL}'] [\text{ArCl}]}{k_{-1} [\text{L}'] + k_2 [\text{ArCl}]}$$

- **6.3:** Hem RNH_2 'ye hem de NaO^tBu 'ya göre sıfırıncı derecedendir.

• 6.4:

$$\frac{d[\text{ArNHR}]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\text{NiLL}']_0 [\text{ArCl}]}{k_{-1} [\text{L}'] + k_1 \left(1 + \frac{k_2 [\text{ArCl}]}{k_3 [\text{NH}_2\text{R}] [\text{NaO}^t\text{Bu}]} + \frac{k_2 [\text{ArCl}]}{k_4} \right)}$$

- 6.5: k_1 , paydada $k_{-1} [\text{L}']$ teriminin baskın olacağı kadar küçük olduğunda,

$$\frac{d[\text{ArNHR}]}{dt} \simeq \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \frac{[\text{NiLL}']_0 [\text{ArCl}]}{[\text{L}']}$$

Çözüm

Ar, R, L ve L' grupları belirtilmemiştir; dolayısıyla tekil molekül yapıları ve eksiksiz moleküler SMILES gösterimleri atanamaz. Aşağıdaki joker atom şablonları, aşağıda kullanılan türleri tanımlar. Eşleme numarası verilmiş [*:1], [*:2], [*:3] ve [*:4] joker atomları, sırasıyla belirtilmemiş aril, organik grup, L ligandı ve L' ligandı parçalarını temsil eder.

Tür	Ad veya açıklama	SMILES veya şematik SMILES şablonu
ArCl	Aril klorür	[*:1]Cl
RNH ₂ , NH ₂ R olarak da yazılır	Birincil amin	[*:2]N
ArNHR	N-sübstitüe arilamin	[*:1]N[*:2]
L, L'	Belirtilmemiş ligandlar	[*:3], [*:4]
NiLL'	Her iki ligandı da taşıyan nikel katalizör	[*:3]->[Ni]<-[*:4]
NiL	Ligand ayrışmasından sonraki nikel kompleksi	[*:3]->[Ni]
NiL(Ar)Cl	L taşıyan aril-klorido nikel ara ürünü	[*:3]->[Ni]([*:1])Cl
NiL(Ar)NHR	L taşıyan aril-amido nikel ara ürünü	[*:3]->[Ni]([*:1])N[*:2]
NaO ^t Bu	Sodyum tert-bütoksit	[Na+].[O-]C(C)(C)C
^t BuOH	tert-Bütanol veya 2-metilpropan-2-ol	CC(C)(C)O
NaCl	Sodyum klorür	[Na+].[Cl-]
HCl	Hidrojen klorür	[H]Cl

Nikel şablonları yalnızca şematik bağlanmayı gösterir. Ligandların dış sayısını, metalin yükseltgenme basamaklarını, konformasyonu veya koordinasyon geometrisini belirlemezler. Tek tek SMILES gösterimleri de mekanizmanın elektron akışını betimlemez.

6.1 — Aril klorüre, katalizöre ve serbest liganda göre tepkime dereceleri

Diğer tüm derişimler sabitken başlangıç hızını şöyle yazalım:

$$r = Kc^n.$$

İki ölçüm için,

$$n = \frac{\ln(r_2/r_1)}{\ln(c_2/c_1)}.$$

Her tablodaki ilk ve son ölçümler kullanıldığında şu sonuçlar elde edilir:

Değişimi değiştirilen reaktif	Değişim oranı c_2/c_1	Hız oranı r_2/r_1	Hesaplanan n	Atanan tam sayı değeri
ArCl	6.00	7.98	1.16	+1
NiLL'	2.50	2.67	1.07	+1
L'	2.50	0.483	-0.795	-1

Örneğin,

$$n_{\text{ArCl}} = \frac{\ln[(1.50 \times 10^{-4})/(1.88 \times 10^{-5})]}{\ln(0.6/0.1)} = 1.16.$$

Ölçümler, tam sayı üsleri olan kuvvet yasalarına tam olarak uymaz; ancak belirtilen tam sayı derecesi varsayımı altında şu sonuçları verir:

$$n_{\text{ArCl}} = 1, \quad n_{\text{NiLL}'} = 1, \quad n_{\text{L}'} = -1.$$

Dolayısıyla, ölçümlerin yapıldığı koşullarda,

$$r \propto \frac{[\text{NiLL}'][\text{ArCl}]}{[\text{L}']}.$$

Negatif derece, serbest ligand eklenmesinin tepkimeyi yavaşlattığı anlamına gelir.

6.2 — İlk iki basamağın kararlı hâl yaklaşımıyla incelenmesi

Şu tanımları yapalım:

$$c = [\text{NiLL}'], \quad x = [\text{NiL}], \quad a = [\text{ArCl}], \quad \ell = [\text{L}'].$$

NiL ara ürünü ligand ayrışmasıyla oluşur ve ligandın yeniden bağlanmasıyla ve yükseltgen katılmayla tüketilir. Bu nedenle,

$$\frac{dx}{dt} = k_1c - k_{-1}x\ell - k_2xa.$$

NiL'ye kararlı hâl yaklaşımı uygulandığında,

$$0 \simeq k_1c - (k_{-1}\ell + k_2a)x,$$

böylece

$$x \simeq \frac{k_1c}{k_{-1}\ell + k_2a}.$$

Aril-klorido nikel ara ürününün oluşum hızı, (2) numaralı basamağın hızıdır:

$$\frac{d[\text{NiL}(\text{Ar})\text{Cl}]}{dt} = k_2xa.$$

Sonuç olarak,

$$\frac{d[\text{NiL}(\text{Ar})\text{Cl}]}{dt} = \frac{k_1k_2[\text{NiLL}'][\text{ArCl}]}{k_{-1}[\text{L}'] + k_2[\text{ArCl}]}.$$

Burada $[\text{NiLL}']$, söz konusu katalizör türünün derişimidir; henüz korunan toplam nikel derişimiyle değiştirilmemiştir.

6.3 — Amine ve baza göre tepkime dereceleri

Baz derişiminin listelenen değerler arasında değıştirilmesi, hızı yalnızca 4.12×10^{-5} değerinden $4.24 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ değerine değıştirir; bu, yaklaşık 3%'lük bir değışimdir.

Benzer şekilde, amin derişiminin dört katına çıkarılması hızı yaklaşık olarak değıştirmez:

$$r \simeq 4.2 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}.$$

Dolayısıyla, ölçülen aralıklarda hızın bu reaktiflerden herhangi birinin derişimine kayda değer bir bağımlılığı yoktur. Tam sayı dereceleri şöyledir:

$$n_{\text{RNH}_2} = 0, \quad n_{\text{NaO}^t\text{Bu}} = 0.$$

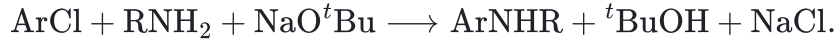
Sıfırıncı derece, bu reaktiflerin mekanizmada yer almadığı anlamına gelmez; bu kinetik rejimde derişimleri hızı belirlemez.

6.4 — Tam katalitik çevrimin hız yasası

Yukarıdaki gösterime ek olarak şu tanımları yapalım:

$$\begin{aligned} y &= [\text{NiL}(\text{Ar})\text{Cl}], & z &= [\text{NiL}(\text{Ar})\text{NHR}], \\ n &= [\text{NH}_2\text{R}], & b &= [\text{NaO}^t\text{Bu}], & C_T &= [\text{NiLL}']_0. \end{aligned}$$

(2)–(4) numaralı basamakların toplanmasıyla elde edilen denkleştirilmiş net tepkime şöyledir:



Tam çevrim için, üç ara ürünün kararlı hâl denklikleri şöyledir:

$$\begin{aligned} 0 &\simeq \frac{dx}{dt} = k_1c - k_{-1}\ell x - k_2ax + k_4z, \\ 0 &\simeq \frac{dy}{dt} = k_2ax - k_3nby, \\ 0 &\simeq \frac{dz}{dt} = k_3nby - k_4z. \end{aligned}$$

İlk denklemdeki $+k_4z$ terimi zorunludur: (4) numaralı basamak NiL' 'yi yeniden oluşturur.

Son iki denklem, (2), (3) ve (4) numaralı basamaklardaki ileri yönlü akıların eşit olduğunu gösterir:

$$r = \frac{d[\text{ArNHR}]}{dt} = k_4z = k_3nby = k_2ax.$$

Buradan,

$$y = \frac{k_2a}{k_3nb} x, \quad z = \frac{k_2a}{k_4} x.$$

İlk kararlı hâl denkleminde $k_4z = k_2ax$ yerine konduğunda,

$$k_1c = k_{-1}\ell x, \quad c = \frac{k_{-1}\ell}{k_1} x.$$

Her katalizör türü bir nikel atomu içerir; dolayısıyla nikelin korunumu şu sonucu verir:

$$C_T = c + x + y + z.$$

Yerine koyma işlemiyle,

$$C_T = x \left(\frac{k_{-1}\ell}{k_1} + 1 + \frac{k_2a}{k_3nb} + \frac{k_2a}{k_4} \right).$$

x için çözülüp $r = k_2 a x$ kullanıldığında,

$$r = \frac{k_1 k_2 a C_T}{k_{-1} \ell + k_1 \left(1 + \frac{k_2 a}{k_3 n b} + \frac{k_2 a}{k_4} \right)}.$$

Dolayısıyla,

$$\frac{d[\text{ArNHR}]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\text{NiLL}']_0 [\text{ArCl}]}{k_{-1} [\text{L}'] + k_1 \left(1 + \frac{k_2 [\text{ArCl}]}{k_3 [\text{NH}_2\text{R}] [\text{NaO}^t\text{Bu}]} + \frac{k_2 [\text{ArCl}]}{k_4} \right)}.$$

Elementer basamakların yazıldığı biçimiyle hız sabitlerinin birimleri şöyledir:

$$\begin{aligned} &= [k_4] = \text{s}^{-1}, \\ [k_{-1}] &= [k_2] = \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}, \\ [k_3] &= \text{dm}^6 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}. \end{aligned}$$

Bu nedenle paydadaki her terimin birimi s^{-1} , elde edilen hızın birimi ise $\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$ 'dir.

6.5 — Küçük k_1 limiti

Sabit ve sıfırdan farklı bir serbest ligand derişiminde gerekli yaklaşım şöyledir:

$$k_1 \left(1 + \frac{k_2 a}{k_3 n b} + \frac{k_2 a}{k_4} \right) \ll k_{-1} \ell.$$

Bu durumda 6.4'teki payda $k_{-1} \ell$ 'ye indirgenir ve şu sonuç elde edilir:

$$r \simeq \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \frac{[\text{NiLL}']_0 [\text{ArCl}]}{[\text{L}']}.$$

Bu limitte nikelin büyük bölümü NiLL' olarak kalır ve

$$[\text{NiL}] \simeq \frac{k_1}{k_{-1}} \frac{[\text{NiLL}']_0}{[\text{L}']}.$$

Sadeleştirilmiş hız yasası, atanan deneysel dereceleri tam olarak öngörür:

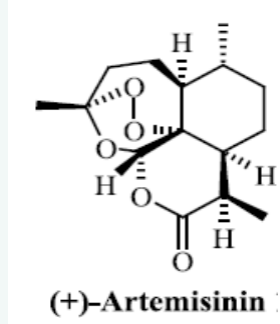
Reaktif	Öngörülen derece
Aril klorür	+1
Toplam nikel katalizör	+1
Serbest ligand	-1
Amin	0
Sodyum tert-bütoksit	0

Etkin $k_1 k_2 / k_{-1}$ katsayısının birimi s^{-1} 'dir.

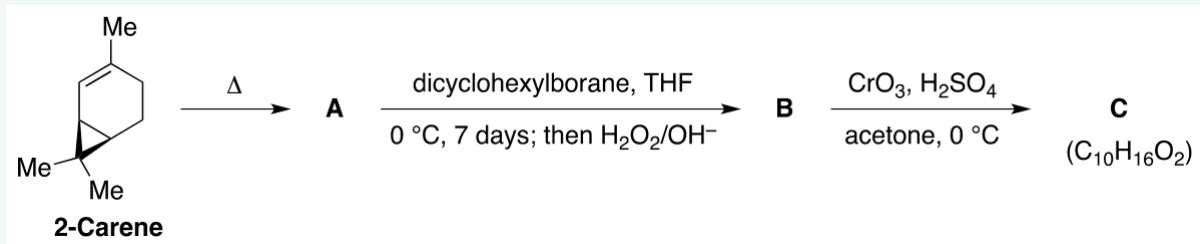
Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 7: Artemisinin sentezi

Artemisia annua L. (Qinghao, *Compositae*) bitkisinden izole edilen (+)-artemisinin, dirençli *Plasmodium* suşlarına karşı etkili, güçlü bir antimalaryal ilaçtır. Artemisinin sentezi için basit bir yol aşağıda özetlenmiştir.

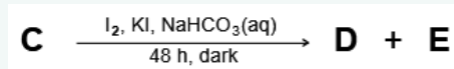


İlk olarak, (+)-2-karenin pirolizi siklopropan halkasını açarak diğer ürünlerin yanı sıra (1R)-(+)-*trans*-izolimonen **A** ($C_{10}H_{16}$) bileşiğini oluşturmuştur. Ardından bu bileşiğe disikloheksilboran kullanılarak bölge seçici hidroborasyon uygulanmış ve istenen alkol **B**, diastereoizomerlerin bir karışımı olarak %82 verimle elde edilmiştir. Bir sonraki adımda **B**, Jones yükseltgemesiyle %80 verimle karşılık gelen γ , δ -doymamış asit **C** bileşiğine dönüştürülmüştür.



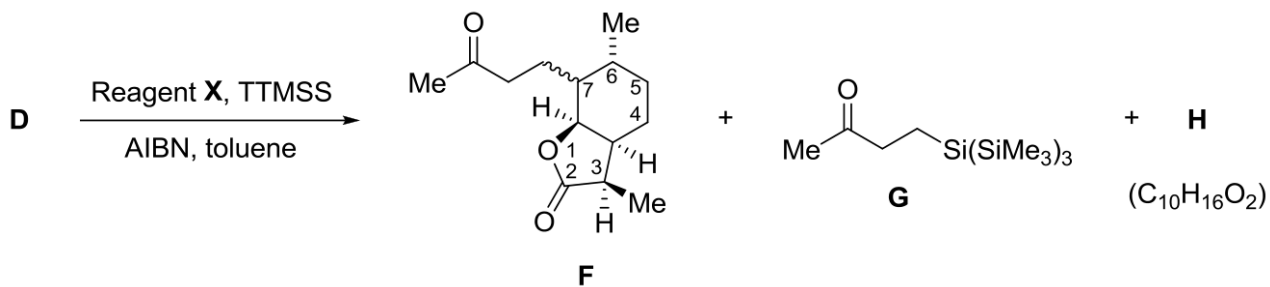
7.1 A - C bileşiklerinin yapılarını (stereokimyalarıyla birlikte) çiziniz.

Asit **C**, sulu NaHCO_3 çözeltisinde KI , I_2 kullanılarak iyodolaktonlaştırılmış ve yalnızca C_3 'teki stereokimyaları bakımından farklı olan diastereomerik iyodolaktonlar **D** ve **E**, %70 verimle elde edilmiştir.



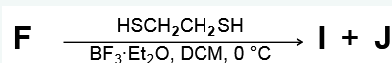
7.2 D ve **E** bileşiklerinin yapılarını (stereokimyalarıyla birlikte) çiziniz.

İyodolakton **D**, tris(trimetilsilil)silan (TTMSS) ve katalitik miktarda AIBN (azobisisobütironitril) kullanılarak toluen içinde geri soğutucu altında kaynatılarak keton **X** ile moleküller arası bir radikal tepkimesine sokulmuştur. Böylece karşılık gelen alkillenmiş lakton **F**, yalnızca C_7 'deki stereokimyaları bakımından farklı diastereoizomerlerin bir karışımı olarak %72 verimle, **G** bileşiği (~%10) ve indirgenmiş ürün **H**, $C_{10}H_{16}O_2$ (<%5) ile birlikte elde edilmiştir.



7.3 **H** bileşiğinin ve **X** reaktifinin yapılarını (stereokimyalarıyla birlikte) çiziniz.

F bileşiğinin keto grubu, diklorometan (DCM) içinde 0°C 'de etanditiyol ve $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ile tepkimeye girerek iki diastereomer olan tiyoketal laktonlar **I** ve **J**'yi neredeyse nicel verimle (%98) vermiştir. Tiyoketalleştirme, tiyoketal grubunun komşu metil grubuna göre halkanın karşı yüzünde bulunduğu ana izomer **J**'nin ayrılmasını kolaylaştırmıştır.



7.4 **I** ve **J** bileşiklerinin yapılarını (stereokimyalarıyla birlikte) çiziniz.

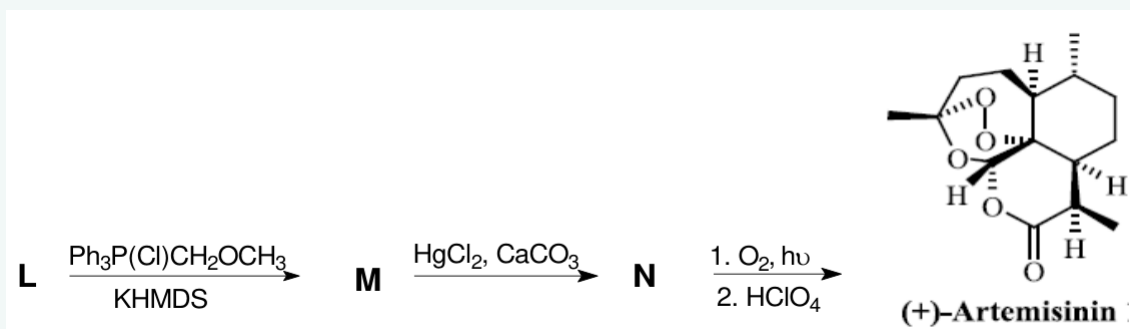
İzomer **J**, daha sonra bazik hidrolize ve ardından diazometanla esterleştirmeye tabi tutularak %50 verimle hidroksi metil ester **K** elde edilmiştir. Hidroksi metil ester **K**, diklorometan (DCM) içinde yükseltgen madde olarak PCC (piridinyum klorokromat) kullanılarak keto ester **L**'ye dönüştürülmüştür.

L bileşiği üzerinde yapılan iki boyutlu NMR incelemesi, yeni oluşan karbonil grubuna komşu iki protonun birbirine göre *cis* konumunda olduğunu ortaya koymuş ve **L**'nin yapısını doğrulamıştır.



7.5 **K** ve **L** bileşiklerinin yapılarını (stereokimyalarıyla birlikte) çiziniz.

Keton **L**, metoksimetil trifenilfosfonyum klorür ve KHMDS (potasyum heksametildisilazid — güçlü, nükleofilik olmayan bir baz) ile Wittig tepkimesine sokularak istenen metil vinil eter **M**, %45 verimle elde edilmiştir. HgCl_2 , CaCO_3 kullanılarak tiyoketal koruyucu grubunun uzaklaştırılması, kilit ara ürün **N**'yi vermiştir (%80). Son olarak **N** bileşiği, fotoyükseltgeme ve ardından %70'lik HClO_4 ile asit hidrolizi yoluyla hedef molekül artemisinine dönüştürülmüştür.



7.6 **M** ve **N** bileşiklerinin yapılarını (stereokimyalarıyla birlikte) çiziniz.

Cevaplar

Aşağıdaki lakton adlarında, **F'**'de gösterilen benzofuran numaralandırması kullanılmıştır. Belirtilen tüm stereomerkezler SMILES gösterimlerinde kodlanmıştır.

• 7.1 — A, B ve C

A: (1R,4R)-*trans*-izolimonen veya (1R,4R)-*p*-menta-2,8-dien.

C[C@H]1C=C[C@H](C(=C)C)CC1

B: 2-[(1R,4R)-4-metilsikloheks-2-en-1-il]propan-1-olün (2S) ve (2R) biçimlerinin bir karışımı.

(2S): C[C@H]1C=C[C@H]([C@H](C)CO)CC1

(2R): C[C@H]1C=C[C@H]([C@@H](C)CO)CC1

C: 2-[(1R,4R)-4-metilsikloheks-2-en-1-il]propanoik asidin (2S) ve (2R) biçimlerinin bir karışımı.

(2S): C[C@H]1C=C[C@H]([C@H](C)C(=O)O)CC1

(2R): C[C@H]1C=C[C@H]([C@@H](C)C(=O)O)CC1

• 7.2 — D ve E

D: (3R,3aS,6R,7R,7aR)-7-iyodo-3,6-dimetilheksahidrobenzofuran-2(3H)-on.

C[C@H]1[C@@H](I)[C@@H]2OC(=O)[C@H](C)[C@@H]2CC1

E: (3S,3aS,6R,7R,7aR)-7-iyodo-3,6-dimetilheksahidrobenzofuran-2(3H)-on.

C[C@H]1[C@@H](I)[C@@H]2OC(=O)[C@@H](C)[C@@H]2CC1

• 7.3 — H ve X

H: (3R,3aS,6R,7aS)-3,6-Dimetilheksahidrobenzofuran-2(3H)-on.

C[C@H]1C[C@@H]2OC(=O)[C@H](C)[C@@H]2CC1

X: Metil vinil keton veya büt-3-en-2-on.

C=CC(C)=O

• 7.4 — I ve J

I: (3R,3aS,6R,7R,7aS)-3,6-Dimetil-7-[2-(2-metil-1,3-ditiyolan-2-il)etil]heksahidrobenzofuran-2(3H)-on. Yan zinciri ile C₆ metil grubu birbirine göre **cis** konumundadır.

C[C@H]1[C@@H](CCC3(C)SCCS3)[C@@H]2OC(=O)[C@H](C)[C@@H]2CC1

J: (3R,3aS,6R,7S,7aS)-3,6-Dimetil-7-[2-(2-metil-1,3-ditiyolan-2-il)etil]heksahidrobenzofuran-2(3H)-on. Yan zinciri ile C₆ metil grubu birbirine göre **trans** konumundadır.

C[C@H]1[C@H](CCC3(C)SCCS3)[C@@H]2OC(=O)[C@H](C)[C@@H]2CC1

• 7.5 — K ve L

K: Metil (2R)-2-[(1S,2S,3S,4R)-2-hidroksi-4-metil-3-[2-(2-metil-1,3-ditiyolan-2-il)etil]sikloheksil]propanoat.

C[C@H]1[C@@H](CCC2(C)SCCS2)[C@H](O)[C@H]([C@@H](C)C(=O)OC)CC1

L: Metil (2R)-2-[(1S,3S,4R)-4-metil-3-[2-(2-metil-1,3-ditiyolan-2-il)etil]-2-oksosikloheksil]propanoat.

C[C@H]1[C@@H](CCC2(C)SCCS2)C(=O)[C@H]([C@@H](C)C(=O)OC)CC1

• 7.6 — M ve N

M: Metil (2R)-2-[(1S,3S,4R)-2-(metoksimetiliden)-4-metil-3-[2-(2-metil-1,3-ditiyolan-2-il)etil]sikloheksil]propanoat.

C[C@H]1[C@@H](CCC2(C)SCCS2)C(=COC)[C@H]([C@@H](C)C(=O)OC)CC1

N: Metil (2R)-2-[(1S,3S,4R)-2-(metoksimetiliden)-4-metil-3-(3-oksobütil)sikloheksil]propanoat.

C[C@H]1[C@@H](CCC(C)=O)C(=COC)[C@H]([C@@H](C)C(=O)OC)CC1

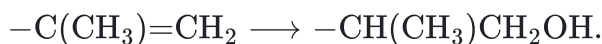
Çözüm

7.1 — Halka açılması, seçici hidroborasyon ve yükseltgeme

Siklopropan halkasının açılması, halka içi bir sikloheksen çift bağı ve bir izopropenil sübstitüenti içeren **A**'nın *p*-mentan iskeletini verir. Belirtilen *trans* ilişkisi, halkadaki metil ve izopropenil gruplarını karşı yüzlere yerleştirir. Bu durum, verilen *1R* konfigürasyonu ile birlikte, yukarıda listelenen (**1R,4R**) yapısını verir.

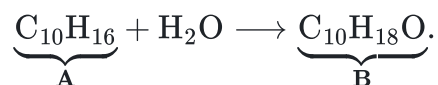
A'yı çizmek için **F**'deki sikloheksan yönelimini kullanın: metil grubunu üstte, sayfa düzleminin arkasına; izopropenil grubunu ise karşı halka karbonunda, öne yerleştirin. Halka içi çift bağ, sonraki lakton numaralandırmasında $C_7 = C_{7a}$ 'ya karşılık gelen, halkanın sol tarafındaki bağda bulunur.

Disikloheksilboran, sterik engeli daha az olan uç çift bağı tercihli olarak hidroborasyona uğratır. Bor, bu bağın uç karbonuna bağlanır ve yükseltgen işleme sırasında C–B bağının yerini, konfigürasyon korunarak C–O bağı alır. Böylece yan zincirdeki dönüşüm şöyledir:



Hidrojen ve bor **syn** katılır; ancak katılma, yeni yan zincir stereomerkezinde her iki konfigürasyondan birini oluşturabilir. Dolayısıyla **B**, belirtilen iki diastereomerin karışımıdır; mevcut halka stereomerkezleri değişmeden kalır.

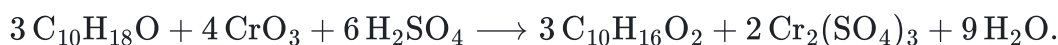
Biçimsel net hidratasyon denklemi şöyledir:



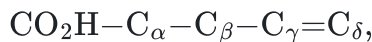
Jones reaktifi, birincil alkolü karboksilik aside yükseltger:



Verilen krom reaktifi kullanılarak yazılan denkleştirilmiş denklem şöyledir:



Bu işlem, iki yan zincir konfigürasyonunu koruyarak **C'**'yi verir. Karboksil karbonundan dışarı doğru sayıldığında şu sıra elde edilir:



dolayısıyla geriye kalan halka alkeni gerçekten γ, δ -doymamıştır.

7.2 — İyodolaktonlaştırma

Karboksilat, iyotla etkinleştirilmiş halka çift bağının daha yakın karbonuna saldırır. Böylece oksijenin önceki γ -karbonuna, iyodun ise önceki δ -karbonuna bağlandığı **beş üyeli bir γ -lakton** oluşur.

İyot köprüsünün açılması karşı yüzden gerçekleştiğinden, yeni C–O ve C–I bağları **anti** konumundadır. Yan zincir, molekül içi oksijen saldırısının gerçekleşeceği yüzü zaten belirler.

F''nin yönelimi kullanıldığında, istenen çizimde şunlar bulunur:

- C_6 metil grubu sayfa düzleminin arkasındadır.
- C_{3a} ve C_{7a} 'daki her iki köprübaşı hidrojeni de sayfa düzleminin arkasındadır: halka kaynaşması **cis** biçimindedir.
- C_{7a} 'daki lakton C–O bağı gözlemciye doğrudur.
- C_7 'deki iyot sayfa düzleminin arkasındadır.
- C_3 metil grubu **D'**'de gözlemciye doğru, **E'**'de ise sayfa düzleminin arkasındadır.

D''nin kimliği, daha sonra **F'**'de gösterilen C_3 stereokimyasıyla belirlenir. Dolayısıyla **D**, $3R$ izomeri; **E** ise $3S$ izomeridir.

Her iki epimer için de denkleştirilmiş net tepkime şöyledir:



7.3 — Radikal eşleşmesi ve indirgenme

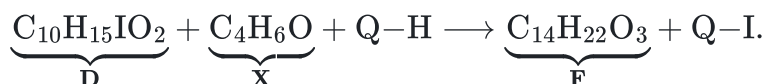
F''de çizilen yan zincir şöyledir:



Bu zincir, lakton radikalının **metil vinil keton**, **X**, $\text{C}=\text{CC}(\text{C})=\text{O}$ bileşiğinin uç karbonuna katılmasıyla oluşur.

Bir silil radikali, **D'**'den iyot kopararak C_7 'de bir radikal oluşturur. **X**'e katılma, onun karbonil grubuna komşu bir radikal oluşturur; ardından TTMSS'den hidrojen atomu aktarımı **F'**'yi verir. Yaklaşık düzlemsel olan C_7 radikali, bu karbondan neden her iki konfigürasyonun da elde edildiğini açıklar.

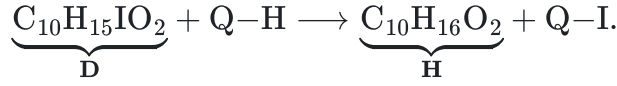
$\text{Q} = (\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}$ olarak yazıldığında, denkleştirilmiş eşleşme tepkimesi şöyledir:



F''nin iki biçimi, (3R,3aS,6R,7aS)-3,6-dimetil-7-(3-oksobütil)heksahidrobenzofuran-2(3H)-onun $7R$ ve $7S$ epimerleridir:

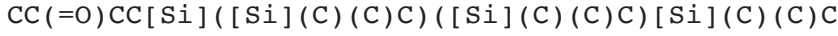
- $7R$: $\text{C}[\text{C}@\text{H}]1[\text{C}@@\text{H}](\text{CCC}(\text{C})=\text{O})[\text{C}@@\text{H}]2\text{OC}(=\text{O})[\text{C}@\text{H}](\text{C})[\text{C}@@\text{H}]2\text{CC}1$
- $7S$: $\text{C}[\text{C}@\text{H}]1[\text{C}@\text{H}](\text{CCC}(\text{C})=\text{O})[\text{C}@@\text{H}]2\text{OC}(=\text{O})[\text{C}@\text{H}](\text{C})[\text{C}@@\text{H}]2\text{CC}1$

Bunun yerine lakton radikaline doğrudan hidrojen atomu aktarılması **H'**'yi oluşturur:

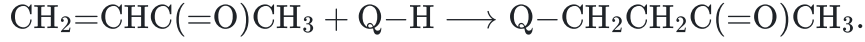


Dolayısıyla **H**, yalnızca **D'deki iyodun hidrojenle yer değiştirmiş hâlidir**. C_7 karbonu bir metilen grubuna dönüşür ve diğer tüm stereomerkezler uzaysal konfigürasyonlarını korur.

Yan ürün **G**, **X**'i bağımsız olarak doğrular: bu ürün 4-[tris(trimetilsilil)silil]büten-2-ondur,



ve silanın çift bağa net katılmasıyla oluşur:



D'deki 7aR belirtiminin **H'de 7aS'**ye dönüşmesi, iyot uzaklaştırıldıktan sonra CIP önceliklerinin değişmesini yansıtır; **bu stereomerkezde bir inversiyon gerçekleşmez**.

7.4 — Tiyoketal oluşumu

Etan-1,2-ditiyol, SCCS, yan zincirdeki ketonu halkalı bir **1,3-ditiyolana** dönüştürür. Karbonilin Lewis asidiyle etkinleştirilmesi kükürdün saldırmasına olanak tanır; bunu halka kapanması ve su ayrılması izler.

Yan zincirdeki değişim şöyledir:



burada üründeki her iki kükürt atomu da önceki karbonil karbonuna bağlanarak beş üyeli halkayı kapatır.

Denkleştirilmiş kondenzasyon tepkimesi şöyledir:



Süstitüe olmamış ditiyolan halkasında iki yönde izlenen yollar eşdeğer olduğundan, tiyoketal karbonu yeni bir stereomerkez değildir. Bu nedenle **I** ve **J**, **F**'de zaten mevcut olan C_7 epimerliğini korur.

Belirtilen ilişki **J**'yi tanımlar:

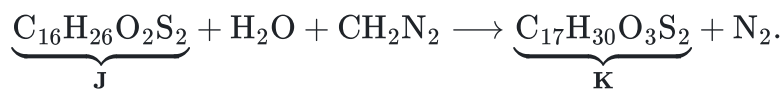
- **J**'de, C_7 'deki korunmuş yan zinciri, arkaya dönük C_6 metil grubunun karşı tarafında, gözlemciye doğru çizin.
- **I**'de, bu yan zinciri C_6 metil grubuyla aynı yüzde, sayfa düzleminin arkasına çizin.

Bunlar, cevaplarda verilen sırasıyla **7S** ve **7R** yapılarıdır.

7.5 — Lakton halkasının açılması ve yükseltgeme

Bazik hidroliz, laktonun **açıl-oksijen bağı**nı koparır. Dolayısıyla oksijen ile stereojenik halka karbonu arasındaki bağı koparmadan bir hidroksi karboksilat verir.

Asitlendirmeden sonra diazometan, $\text{C}=[\text{N}^+]=[\text{N}^-]$, karboksilik asidi metil esterine dönüştürür. Net organik madde dengesi şöyledir:

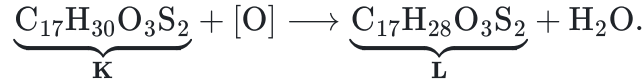


K'yi çizmek için **J**'nin beş üyeli lakton halkasını açın:

- Önceki C_{7a} 'daki lakton oksijeni bağlantısını, **gözlemciye doğru yönelmiş bir OH grubuyla** değiştirin.

- Laktonun karbonil ucunu CO_2Me ile değiştirin.
- Komşu metil taşıyan yan zincir karbonunun ve tüm halka stereomerkezlerinin konfigürasyonunu koruyun.

PCC, bu ikincil alkolü bir halka ketonuna yükseltgeyerek **L**'yi verir. Yükseltgenin sağladığı bir biçimsel oksijen atomu eşdeğeri için $[\text{O}]$ kullanıldığında,

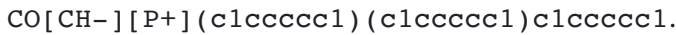


Yalnızca OH taşıyan stereomerkez ortadan kalkar.

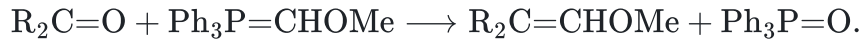
Yeni karbonilin iki yanındaki karbonlarda —önceki C_{3a} ve C_7 'de— bulunan hidrojenlerin ikisi de sayfa düzleminin arkasına yönelmiştir. Bu nedenle, tam da NMR gözleminin gerektirdiği gibi, birbirlerine göre **cis** konumundadırlar. Sonucu açıklamak için epimerleşme gerekmez.

7.6 — Wittig tepkimesi ve tiyoketal koruyucu grubunun uzaklaştırılması

KHMDS, metoksimetilfosfonyum tuzundan bir proton kopararak (**metoksimetilen**)trifenilfosforan oluşturur; bu bileşiğin yükleri ayrılmış biçimi şöyle gösterilir:



Bu bileşiğin karbonu, **L**'nin halka ketonuna saldırır. Wittig ara ürününün parçalanması, karbonil oksijeninin yerine $=\text{CHOMe}$ getirerek **M**'yi oluşturur:



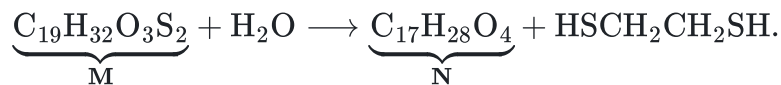
Fosfor içeren ürün **trifenilfosfin oksit**, $\text{O}=\text{P}(\text{c1ccccc1})(\text{c1ccccc1})\text{c1ccccc1}$ bileşiğidir.

Dolayısıyla **M**'yi çizerken, **L**'nin yalnızca halkadaki $\text{C}=\text{O}$ grubunu halka dışı bir $\text{C}=\text{CH}-\text{OCH}_3$ grubuyla değiştirin. Metil ester, korunmuş yan zincir ketonu ve mevcut stereomerkezler **L**'de gösterildiği gibi kalır.

Ardından cıva(II) yardımıyla koruyucu grubun uzaklaştırılması, yan zincir ketonunu yeniden oluşturur:



Bu işlem **N**'yi verir. Cıvanın kükürt içeren ürüne bağlanması hesaba katılmadan önceki biçimsel hidroliz denklemi şöyledir:



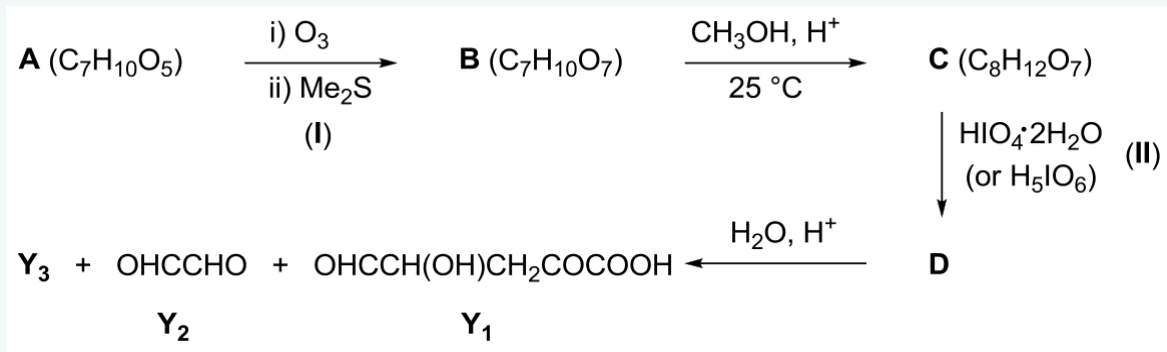
Halka dışı enol eter ve metil ester, son fotoyükseltgeme ve asitle işlem adımlarına hazır olacak şekilde **N**'de korunur.

Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 8: Yıldız anason

Yaygın olarak *yıldız anason* adıyla bilinen *Illicium verum*, Vietnam'ın kuzeydoğusunda yetiştirilen, bu bölgeye özgü, küçük ve her dem yeşil bir ağaçtır. *Yıldız anason* meyvesi geleneksel Vietnam tıbbında kullanılır. Ayrıca Vietnam'ın sevilen çorbalarından 'phở'ya lezzet veren başlıca

malzemelerden biridir. **A** asidi, *yıldız anason* meyvesinden izole edilir. **A**'nın yapı formülü aşağıdaki tepkime dizisinden çıkarılmıştır:

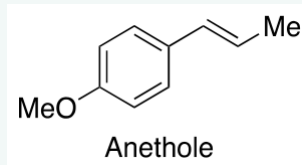


(I): bu işlem bir bütün olarak alkenin C=C bağından parçalanmasıyla sonuçlanır; bu bağdaki karbon atomlarının her biri bir oksijen atomuna çift bağla bağlanır.

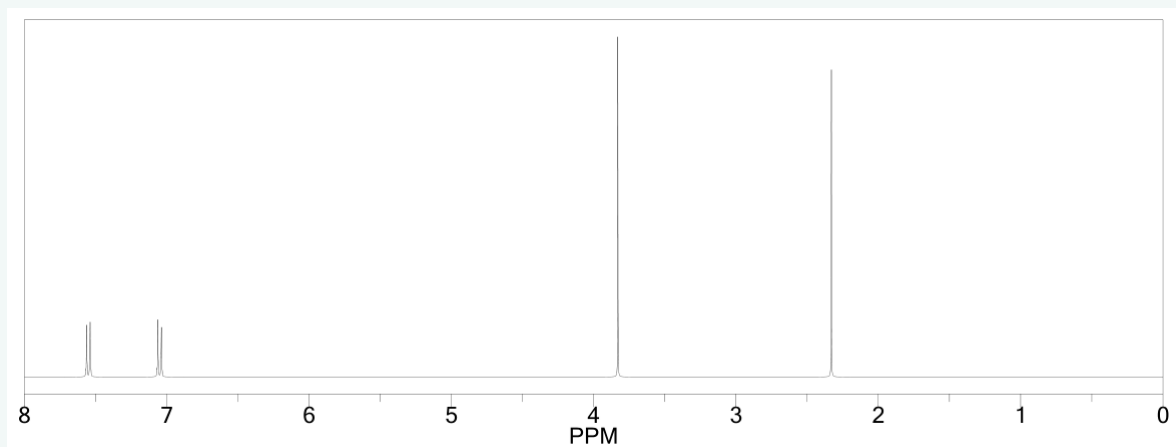
(II): 1,2-diollerin bu yükseltgenerek parçalanma işlemi, C(OH)–C(OH) bağını koparır ve karşılık gelen karbonil bileşiklerini oluşturur.

8.1 **A**'da yalnızca bir etilenik hidrojen atomu bulunduğunu göz önünde bulundurarak **Y**₁ ve **Y**₂ bileşiklerinin yapılarını çizin ve buradan **Y**₃ ile **A**, **B**, **C**, **D**'nin yapılarını belirleyiniz.

Yıldız anason yağının ana bileşenlerinden biri olan anetol, birçok farmasötik ilacın üretiminde kullanılan ucuz bir kimyasal öncüdür.



Anetolün asetik asit içinde sodyum nitrit ile tepkimeye sokulması, kristal bir katı olan **E**'yi (C₁₀H₁₀N₂O₃) verir. **E**'nin IR spektrumu, aromatik olmayan bir C=C çift bağının bulunmadığını göstermektedir. **E**'nin ¹H NMR spektrumu aşağıda verilmiştir.



8.2 ¹H NMR verilerinden **E** ile anetolün yapıları arasında **hangi farklılıklar** çıkarılabilir? Aşağıdaki ifadelerden birini seçiniz.

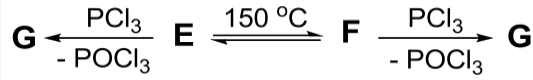
- E**, *cis*-C=C etilenik bağı içerirken anetoldeki bağı *trans*tır.
- E**, aromatik olmayan bir C=C bağı içeremez.

iii) **E**, anetol ile N_2O_2 'nin katılma ürünüdür.

iv) **E**, anetol ile N_2O_3 'ün katılma ürünüdür.

v) **E**, anetolde olduğu gibi iki *trans* etilenik proton içermez.

150 °C'de birkaç saat ısıtıldığında **E**, kısmen **F**'ye izomerleşir. Aynı koşullarda **F**, **E**'den elde edilenle aynı denge karışımını verir. Fosfor triklorür ile ısıtıldıklarında hem **E** hem de **F** bir oksijen atomu kaybederek **G** bileşiğini verir. **E** ve **F** bileşikleri aynı fonksiyonel gruplara sahiptir.



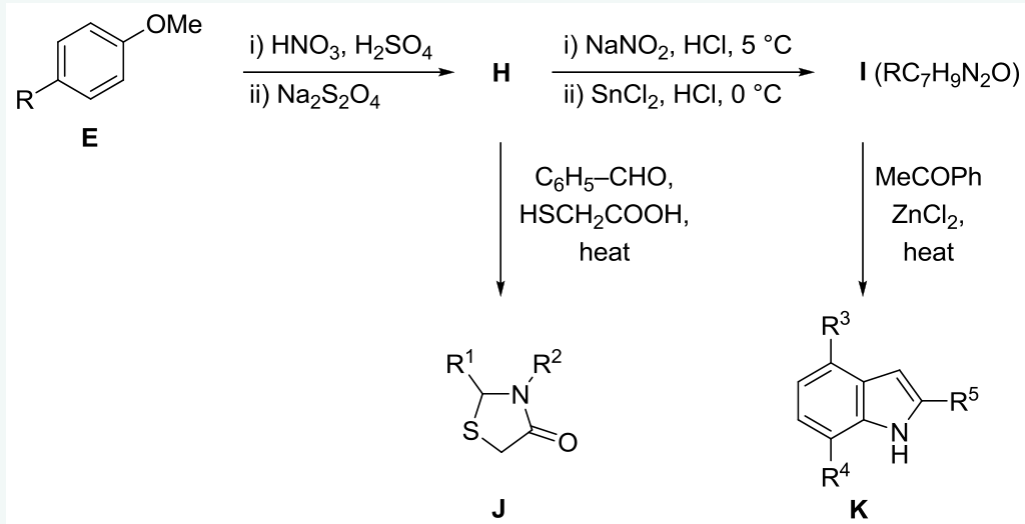
E, **F** ve **G**'deki metil protonlarının kimyasal kaymaları aşağıda verilmiştir.

	E	F	G
$\text{CH}_3\text{—O}$	3.8 ppm	3.8 ppm	3.8 ppm
$\text{CH}_3\text{—C}$	2.3 ppm	2.6 ppm	2.6 ppm

8.3 Üç üyeli halkalar İÇERMEDİKLERİNİ varsayarak **E**, **F** ve **G** için yapılar öneriniz.

E bileşiğinin basitleştirilmiş yapısı aşağıda gösterilmiştir; R grubu bu sorunun geri kalanı boyunca değişmez. **E** bileşiği nitrolanır ve ardından sodyum ditiyonit ile indirgenerek **H**'ye dönüştürülür. **H**'nin 0–5 °C'de sodyum nitrit ve hidroklorik asit ile tepkimeye sokulması ve ardından kalay(II) klorür ile indirgenmesi, **I**'yı ($\text{R—C}_7\text{H}_9\text{N}_2\text{O}$) verir. **H**, benzaldehit ve tiyoglikolik asidin ($\text{HSCH}_2\text{CO}_2\text{H}$) tek kapta tepkimesi (üç bileşenli tepkime), **J**'nin oluşumuna yol açar. **I** ile metil fenil ketonun ZnCl_2 varlığındaki tepkimesi **K**'yi verir.

8.4 Aşağıdaki şemada **H**, **I**, **J** ve **K**'nin yapılarını veriniz:



Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 8.1.** Yapılar aşağıda verilmiştir. Soru atomların bağlanma düzenini belirlediğinden stereokimya belirtilmemiştir.

Bileşik	Adı	SMILES
Y ₁	4-Hidroksi-2,5-dioksopentanoik asit	<chem>O=CC(O)CC(=O)C(=O)O</chem>
Y ₂	Glioksal (etandial)	<chem>O=CC=O</chem>
Y ₃	Metanol	<chem>CO</chem>
A	3,4,5-Trihidroksisikloheks-1-en-1-karboksilik asit —şikimik asidin bağlanma düzeni	<chem>O=C(O)C1=CC(O)C(O)C(O)C1</chem>
B, açık biçim	4,5,6-Trihidroksi-2,7-dioksoheptanoik asit	<chem>O=CC(O)C(O)C(O)CC(=O)C(=O)O</chem>
B, halkalı hemiasetal	3-(3,4,5-Trihidroksioksolan-2-il)-2- oksopropanoik asit	<chem>O=C(O)C(=O)CC1OC(O)C(O)C1O</chem>
C	3-(3,4-Dihidroksi-5-metoksioksolan-2-il)-2- oksopropanoik asit	<chem>O=C(O)C(=O)CC1OC(OC)C(O)C1O</chem>
D	4-(1-Metoksi-2-oksoetoksi)-2,5- dioksopentanoik asit	<chem>O=C(O)C(=O)CC(C=O)OC(OC)C=O</chem>

- **8.2. v)** E, anetolde olduğu gibi iki *trans* etilenik proton içermez.
- **8.3.** E ve F, aynı süstitüe furazanın iki N-oksit konum izomeridir. *Furoksan*, 1,2,5-oksadiazol 2-oksit; *furazan* ise 1,2,5-oksadiazol anlamına gelir.

Bileşik	Adı	SMILES
E	4-(4-Metoksifenil)-3-metilfuroksan	<chem>COc1ccc(C2=NO[N+]([O-])=C2C)cc1</chem>
F	3-(4-Metoksifenil)-4-metilfuroksan	<chem>COc1ccc(C2=[N+]([O-])ON=C2C)cc1</chem>
G	3-(4-Metoksifenil)-4-metilfurazan	<chem>COc1ccc(C2=NON=C2C)cc1</chem>

E'de N-oksit, metil taşıyan halka karbonuna komşudur; F'de ise aril taşıyan halka karbonuna komşudur.

- **8.4.** Burada *R*, bağlanma noktasını gösteren SMILES ifadesi *C1=NO[N+]([O-])=C1C olan **3-metilfuroksan-4-il** grubudur; *, aromatik halkaya bağlanma noktasını gösterir.

Bileşik	Adı	SMILES
H	4-(3-Amino-4-metoksifenil)-3-metilfuroksan	<chem>COc1ccc(C2=NO[N+]([O-])=C2C)cc1N</chem>
I	4-(3-Hidrazinil-4-metoksifenil)-3-metilfuroksan	<chem>COc1ccc(C2=NO[N+]([O-])=C2C)cc1NN</chem>
J	3-[2-Metoksi-5-(3-metilfuroksan-4-il)fenil]-2-fenil-1,3-tiyazolidin-4-on	<chem>COc1ccc(C2=NO[N+]([O-])=C2C)cc1N1C(=O)CSC1c1ccccc1</chem>
K	7-Metoksi-4-(3-metilfuroksan-4-il)-2-fenil-1H-indol	<chem>COc1ccc(C2=NO[N+]([O-])=C2C)c2cc(-c3ccccc3)[nH]c12</chem>

Basılı şablonlardaki etiketler şöyledir:

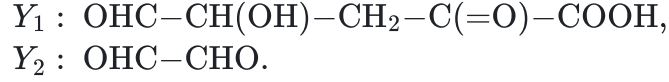
$$R^1 = \text{fenil}, \quad R^2 = 2\text{-metoksi-5-}R\text{-fenil}, \quad R^3 = R, \quad R^4 = \text{metoksi}, \quad R^5 = \text{fenil}.$$

J, tiyazolidinonun C2 atomunda yeni bir stereomerkeze sahiptir; belirtilen akiral koşullarda rasemik bir ürün beklenir.

Çözüm

8.1

Açıkça verilen parçalanma ürünleri şunlardır:



Dolayısıyla Y_1 beş, Y_2 ise iki karbon içerir. Birlikte, başlangıçta A'da bulunan yedi karbonun tamamını oluştururlar. Bu nedenle B'nin metanol ile tepkimesinde yapıya katılan ek karbon, hidroliz sırasında **Y_3 , yani metanol** olarak ayrılmalıdır.

C'nin önemli özelliği, periyodatla yükseltgenme sırasında hem bir aldehiti hem de bir hidroksil grubunu koruyan **halkalı metil asetal** yapısıdır.

Y_1 ve Y_2 'yi oluşturan karbon-karbon bağı kopmasını tersine çevirmek, B'nin açık zincirli yapısını verir:



Aldehit, aldehit ucundan sayıldığında üçüncü hidroksil grubuyla molekül içi tepkimeye girer. Böylece dört karbon atomu ve bir oksijen atomundan oluşan **beş üyeli bir hemiasetal halkası** oluşur. Ardından metanol, hemiasetalin hidroksil grubunu bir metoksi grubuna dönüştürerek C'yi verir.

Buna göre C'de şunlar bulunur:

- hidrojen ve metoksi taşıyan bir halkalı asetal karbonu;
- birbirine komşu, korunmamış iki sekonder hidroksil grubu;
- bir $-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{COOH}$ yan zinciri.

Periyodat, korunmamış hidroksil gruplarını taşıyan iki karbon arasındaki bağı koparır. Oluşan yapı



yani D'dir. Asetal bağlantısı, ileride oluşacak beş karbonlu ve iki karbonlu parçaları hâlâ birbirine bağlamaktadır.

Asidik hidroliz, metanol açığa çıkarırken Y_1 'in hidroksil grubunu ve glioksalin ikinci aldehit grubunu yeniden oluşturur:



A'nın yapısını yeniden elde etmek için B'yi veren ozonolizi tersine çeviriniz. Bir uçtaki aldehit karbonu ile karboksil grubuna komşu keton karbonu, alkenin iki karbonuydu. Bunların yeniden bağlanması altı üyeli bir halka oluşturur.

Dolayısıyla A'nın bağlanma düzeni, aşağıdaki grupları taşıyan bir sikloheksene karşılık gelir:

- alken karbonu C1'de COOH ;
- C2'de tek etilenik hidrojen;
- C3, C4 ve C5'te hidroksil grupları;
- C6'da bir metilen grubu.

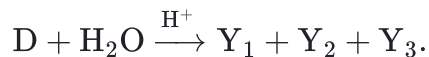
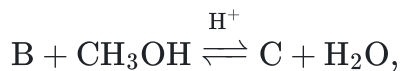
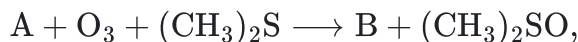
Bu, **şikimik asidin bağlanma düzenidir**.

Doymamışlık derecesi bir kontrol sağlar:

$$\text{DBE}(A) = \frac{2(7) + 2 - 10}{2} = 3,$$

bu değer bir karboksil karbonili, bir alken ve bir halkadan kaynaklanır.

Organik yapılar için bileşik etiketleri kullanıldığında, denkleştirilmiş dönüşümler şöyledir:



Formüller de tüm aşamalarda uyumludur:



Tek başına bir metil ester, komşu hidroksil grupları için gereken korumayı sağlayamazdı; parçalanma, yukarıda açıklanan metil asetal gerektirir.

8.2

Başlangıç maddesi **trans-anetol**, diğer adıyla (*E*)-anetoldür: COc1ccc(/C=C/C)cc1.

Yan zinciri iki etilenik hidrojen içerir. Buna karşılık E için verilen spektrum, iki aromatik proton grubu ile metoksi ve karbona bağlı metil sinyallerini gösterir. Molekül formülüyle birlikte değerlendirildiğinde bunlar, dört aromatik hidrojene ve her biri üç hidrojen içeren iki metil grubuna karşılık gelir. Başlangıçtaki etilenik proton sinyali çifti bulunmamaktadır.

Bu nedenle proton NMR verilerinin desteklediği sonuç şöyledir:

v) E, anetolde olduğu gibi iki trans etilenik proton içermez.

ii seçeneği, yalnızca proton NMR verilerinin izin verdiğiinden daha güçlü bir iddiadır: hidrojen taşımayan bir çift bağın etilenik proton sinyali vermesi gerekmez. IR gözlemi, aromatik olmayan bir alkenin bulunmadığına ilişkin ayrı bilgiyi sağlar.

iii ve iv seçenekleri de basit katılma formülleri olarak geçersizdir. Anetole gerek N_2O_2 gerekse N_2O_3 katılması on iki hidrojenin korunmasını gerektirirken E'de on hidrojen bulunur.

8.3

E için,

$$\text{DBE}(E) = \frac{2(10) + 2 + 2 - 10}{2} = 7.$$

Benzen halkası dört doymamışlık derecesine karşılık gelir. Kalan üç derece, iki çift bağ içeren beş üyeli bir halkayla karşılanabilir.

Korunan metoksifenil ve metil grupları dışında, dönüşüme uğramış yan zincir birimini oluşturmak üzere iki ek karbon atomu, iki azot atomu ve iki oksijen atomu kalır. Bir **furoksan halkası** bu koşulları karşılar:

- halkadaki atom dizilimi O—N—C—C—N'dir;
- Kekulé yapısında iki C=N bağı vardır;

- bir azot, halka dışı bir N-oksit oksijeni taşır;
- iki karbon atomu, metil ve 4-metoksifenil sübstituentlerini taşır.

Cevaptaki SMILES ifadeleri, N-oksiti açıkça $N^+ - O^-$ olarak gösterir.

Halka dışı oksijenin uzaklaştırılması, karşılık gelen **furazanı**, G'yi verir. Metil ve aril sübstituentleri iki azot konumunu eşdeğer olmaktan çıkardığından, azotlardan hangisinin yükseltgendiğine bağlı olarak farklı bir furoksan oluşur. Bunlar E ve F'dir ve N-oksit oksijenlerinden hangisi uzaklaştırılırsa uzaklaştırılsın aynı G elde edilir.

Metil grubunun kimyasal kaymaları, yapıların atanmasını sağlar. G'ye göre,

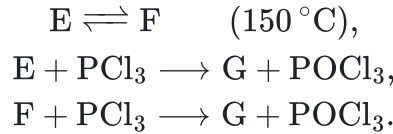
$$\Delta\delta_E = 2.3 - 2.6 = -0.3 \text{ ppm}, \quad \Delta\delta_F = 2.6 - 2.6 = 0.0 \text{ ppm}.$$

Metil grubu yalnızca E'de belirgin biçimde perdelenmiştir. Buna göre E, N-oksitin metil taşıyan karbona komşu olduğu yapı olarak atanır; F'de ise N-oksit, aril taşıyan karbona komşudur.

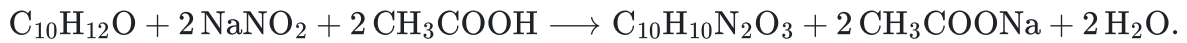
Kesin bir çizim için furoksan halkasını, halka dışı oksijeni N2 taşıyacak şekilde, ardışık olarak O1–N2–C3–C4–N5 biçiminde numaralandırınız:

- **E**: C3'te metil ve C4'te 4-metoksifenil.
- **F**: C3'te 4-metoksifenil ve C4'te metil.
- **G**: halka dışı N-oksit oksijeni bulunmayan karşılık gelen halka.

Isıl olarak birbirine dönüşme ve oksijen uzaklaştırma tepkimeleri şöyledir:



Belirtilen nitrit/asetik asit koşullarında anetolden E oluşumunun denkleştirilmiş toplam denklemi şöyledir:



Bu, mekanizmanın bir elementer basamağı değil, toplam madde bilançosudur.

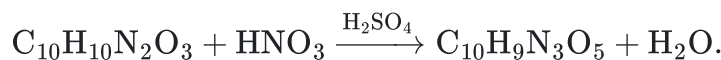
8.4

Bu kısım boyunca *R*, yukarıda belirlenen furoksan sübstitüenti olarak kalır. Aşağıdaki denklemlerde *Ar*, **2-metoksi-5-*R*-fenil** grubunu gösterebilir.

H'nin oluşumu. Metoksi, elektrofilik nitrolamayı orto ve para konumlarına yönlendirir. Para konumu *R* tarafından işgal edilmiştir ve E'deki iki orto konumu eşdeğerdir. Bu nedenle nitrolama, nitro grubunu metoksiye göre orto konumuna yerleştirir.

Ara ürün **4-(4-metoksi-3-nitrofenil)-3-metilfuroksan**dır: COc1ccc(C2=NO[N+]([O-])=C2C)cc1[N+](=O)[O-].

Oluşumunun denkleştirilmiş denklemi şöyledir:



Ditiyonit, nitro grubunu amino grubuna indirgeyerek H'yi, eşdeğer adıyla **2-metoksi-5-*R*-anilini** verir. Yükseltgenmiş kükürt ürünü hidrojen sülfid olarak ifade edildiğinde, denkleştirilmiş net indirgenme tepkimesi şöyledir:

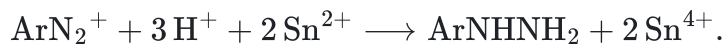


I'nin oluşumu. Diazolama, amino grubunun yerine bir diazonyum grubu getirir:



Ara ürün **2-metoksi-5-*R*-benzendiazonyum iyonudur**: COc1ccc(C2=[N+]([O-])=C2)cc1[N+].

Kalay(II) ile indirgenme, arilhidrazin I'yı verir:



Gösterilen organik yapı, tepkime sonrası işlemlerin ardından elde edilen nötr hidrazindir. Sübstitüentli formülü doğru olarak şöyledir:



J'nin oluşumu. Benzaldehit, O=Cc1ccccc1, önce H ile kondenzasyona girerek iminini oluşturur. Bu ara ürün **N-benziliden-2-metoksi-5-*R*-anilindir**: COc1ccc(C2=[N+]([O-])=C2)cc1N=Cc1ccccc1.

Tiyoglikolik asidin, O=C(O)CS, kükürt atomu imin karbonuna katılır. Ardından gerçekleşen molekül içi amit oluşumu, beş üyeli tiyazolidin-4-on halkasını kapatır.

Buna göre:

- benzaldehitten gelen fenil grubu halkanın C2 atomuna bağlanır; dolayısıyla R^1 = fenil;
- H'nin başlangıçtaki aril grubu azota bağlı kalır; dolayısıyla R^2 = 2-metoksi-5-*R*-fenil;
- tiyoglikolik asidin karboksil grubu halka karboniline dönüşür;
- metilen grubu ise halkanın C5 atomuna dönüşür.

Denkleştirilmiş toplam kondenzasyon tepkimesi şöyledir:



Ürünün formülü C19H17N3O4S'dir. Yeni oluşan C2 stereomerkezine mutlak konfigürasyon atanmamıştır.

K'nin oluşumu. I, **asetofenon** ile, CC(=O)c1ccccc1, **Fischer indol sentezi** yoluyla tepkimeye girer.

İlk kondenzasyon ürünü **asetofenon (2-metoksi-5-*R*-fenil)hidrazondur**: COc1ccc(C2=[N+]([O-])=C2)cc1NN=C(C)c1ccccc1. Geometrik konfigürasyonu soruda belirtilmemiştir.

İndol oluşumu sırasında:

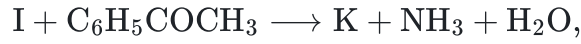
- başlangıçta aromatik halkaya bağlı olan azot, indol azotuna dönüşür;
- diğer azot, amonyak olarak ayrılır;
- asetofenonun karbonil karbonu, indolün C2 atomuna dönüşür ve fenili korur;
- asetofenonun metil karbonu, indolün C3 atomuna dönüşür.

Hidrazin grubuna göre orto konumlarından biri metoksi tarafından işgal edilmiştir. Bu nedenle halkalaşma, diğer, sübstitüe olmamış orto konumunda gerçekleşir. Başlangıçtaki aromatik halkanın atomları indol yapısındaki karşılıklarıyla eşleştirildiğinde metoksi C7'de, *R* ise C4'te yer alır.

Dolayısıyla basılı şablon için gerekenler şöyledir:



Denkleştirilmiş toplam tepkime

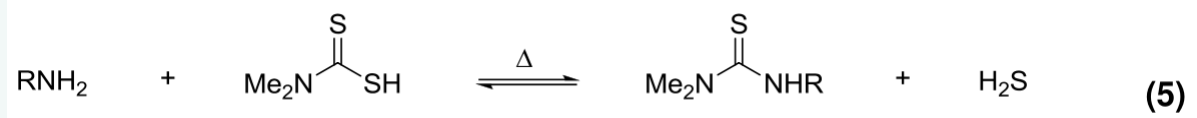
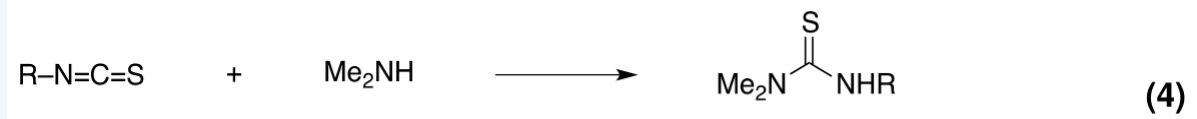
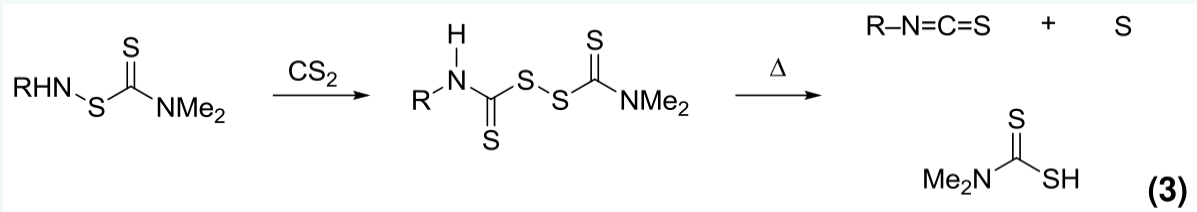
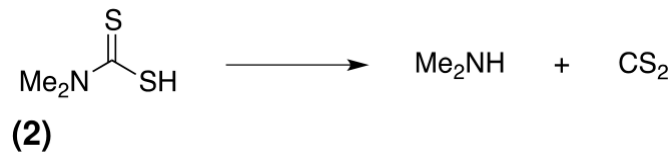
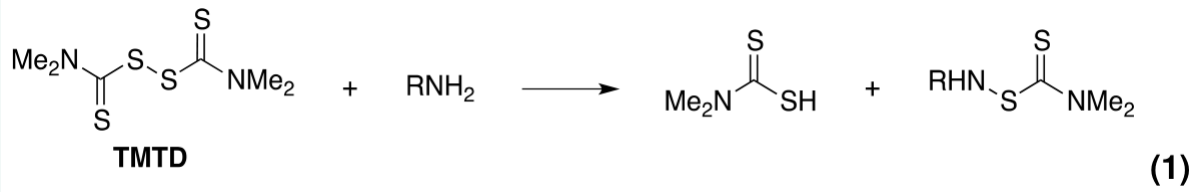


olup $ZnCl_2$ ve ısı varlığında gerçekleşir. Elde edilen $C_{18}H_{15}N_3O_3$ formülü, K için verilen yapıyla uyumludur.

Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi.

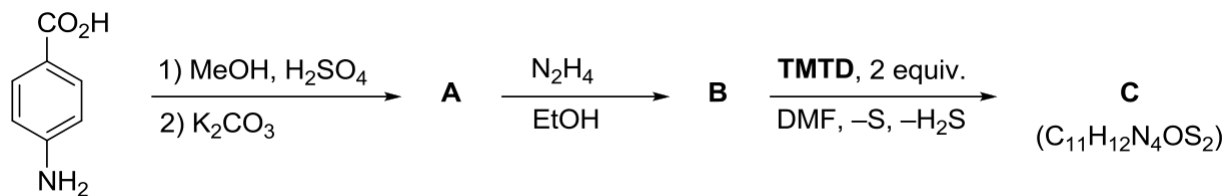
Soru 9: Heterosiklik bileşiklerin hazırlanması

Tetrametiltiuram disülfür (**TMTD**), organik kimyada birçok kükürt-azot fonksiyonel grubunun ve heterosiklik bileşiğin hazırlanmasında yararlı bir reaktif olarak öne çıkmaktadır. **TMTD**'nin birincil aminlerle tepkimeleri ve oluşan ürünün ya da ürünlerin daha sonra geçirdiği bazı dönüşümler aşağıdaki şemalarda sunulmuştur:

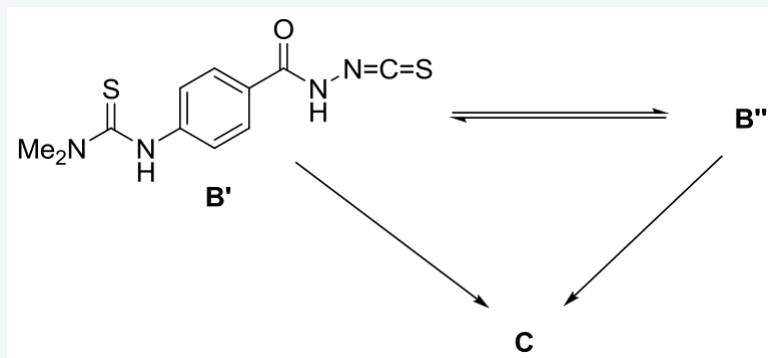


Benzer dönüşümler, benzohidrazitler (nükleofilik NH_2 grubu içeren) ile **TMTD** arasında da gözlenmiştir.

Aşağıdaki sentez şemasında, bir aroilhidrazinin **TMTD** ile tiyokarbamoillenme tepkimesi sonucunda, *p*-aminobenzoik asitten heterosiklik bir birim içeren **C** bileşiği elde edilir.



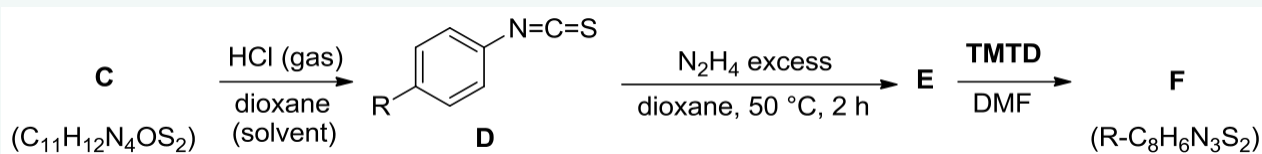
B''den **C** oluşurken **B'** ara ürünü gözlenmiştir. Bu ara ürün, tautomerleşerek **B''**'ye dönüşür. **C**, **B'**'den veya **B''**'den oluşabilir.



9.1 A, B ve C'nin yapılarını veriniz.

9.2 B'' tautomeri için bir yapı öneriniz ve **C**'nin oluşum mekanizmasını kıvrımlı oklarla gösteriniz.

Ardından **C** bileşiği aşağıdaki yolla **F**'ye dönüştürülmüştür:



[R grubu, sorunun geri kalanı boyunca tamamen aynı kalmaktadır.]

9.3 E ve F'nin yapılarını çiziniz. (Bu noktadan itibaren R grubunun yapısını çizmeniz gerekmez.)

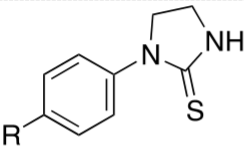
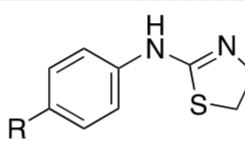
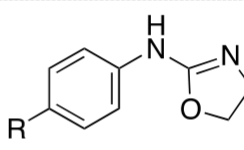
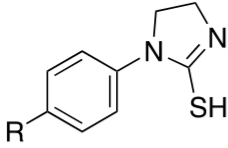
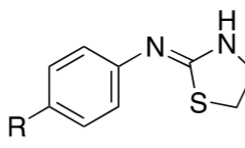
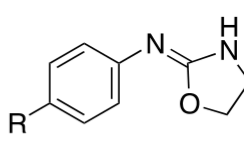
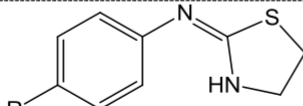
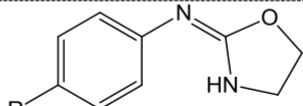
E, yalnızca **D**'nin dioksan içindeki fazla miktarda N_2H_4 çözeltisine yavaşça eklenmesiyle elde edilmiştir. Bunun yerine N_2H_4 , **D**'nin dioksan içindeki çözeltisine eklendiğinde, başlıca yan ürün olarak **D'** ($R_2C_{14}H_{12}N_4S_2$) oluşmuştur.

9.4 D''nün yapısını veriniz.

D'nin dioksan içinde etanolamin ($HOCH_2CH_2NH_2$) ile 2 saat hafifçe ısıtılması sonucunda **G** ($R-C_9H_{11}N_2OS$) elde edilmiştir.

9.5 G'nin yapı formülünü çiziniz.

9.6 G'nin katalizör olarak *p*-toluensülfonik asit varlığında ısıtılmasıyla, beş üyeli çeşitli heterosiklik ürünler oluşabilir:

H₁	H₂	H₃
		
H₄	H₅	H₆
		
H₇	H₈	
		

i) Molekül formülleri farklı olan 2 yapı çiziniz.

ii) Yapı izomeri olan 2 yapı çiziniz.

iii) Stereoizomer olan 2 yapı çiziniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

C ve **F** için aşağıdaki yapılarda **tiyol tautomeri** kullanılmıştır; bunların tiyon tautomerleri çözümde verilmiştir. Daha sonraki kısaltılmış SMILES gösterimlerinde her *, değişmeden kalan aynı **R** grubunu temsil eder.

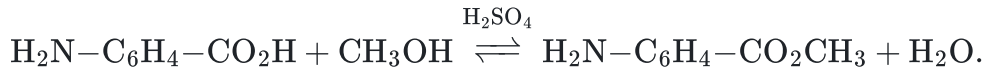
- **9.1 – A:** Metil 4-aminobenzoat: COC(=O)c1ccc(N)cc1.
- **9.1 – B:** 4-Aminobenzohidrazit: NNC(=O)c1ccc(N)cc1.
- **9.1 – C:** 5-[4-(3,3-Dimetiltiyüreido)fenil]-1,3,4-oksadiazol-2-tiyol: CN(C)C(=S)Nc1ccc(-c2nnc(S)o2)cc1.
- **9.2 – B'':** B'''nün imidik asit tautomeri olan N-izotiyosiyanato-4-(3,3-dimetiltiyüreido)benzimidik asit. Halkalaşmaya uygun bir geometri şöyledir: CN(C)C(=S)Nc1ccc(/C(O)=N/N=C=S)cc1. Oksijenin izotiyosiyanat karbonuna molekül içi saldırısını izleyen proton aktarımı, **C'**'yi verir.
- **9.3 – E:** 4-(4-R-Fenil)tiyosemikarbazit: *c1ccc(NC(=S)NN)cc1.

- **9.3 — F:** 5-[(4-R-Fenil)amino]-1,3,4-tiyadiazol-2-tiyol: *c1ccc(Nc2nnc(S)s2)cc1.
- **9.4 — D':** 1,2-Bis[N-(4-R-fenil)karbamotiyoil]hidrazin:
c1ccc(NC(=S)NNC(=S)Nc2ccc()cc2)cc1.
- **9.5 — G:** 1-(2-Hidroksietil)-3-(4-R-fenil)tiyoüre: *c1ccc(NC(=S)NCCO)cc1.
- **9.6(i): H₁ ve H₃,** molekül formülleri farklıdır:
 - **H₁,** 1-(4-R-fenil)imidazolidin-2-tiyon: *c1ccc(N2CCNC2=S)cc1; formülü R—C₉H₉N₂S.
 - **H₃,** N-(4-R-fenil)-4,5-dihidro-1,3-oksazol-2-amin: *c1ccc(NC2=NCCO2)cc1; formülü R—C₉H₉N₂O.
- **9.6(ii): H₁ ve H₂,** yapı izomerleridir:
 - **H₁** yukarıda belirtilmiştir.
 - **H₂,** N-(4-R-fenil)-4,5-dihidro-1,3-tiyazol-2-amin: *c1ccc(NC2=NCCS2)cc1.
 - Her ikisinin de formülü R—C₉H₉N₂S'dir.
- **9.6(iii): H₅ ve H₇,** geometrik stereoizomerlerdir:
 - **H₅,** (Z)-N-(4-R-fenil)-1,3-tiyazolidin-2-imin: *c1ccc(/N=C2\SCCN2)cc1.
 - **H₇,** (E)-N-(4-R-fenil)-1,3-tiyazolidin-2-imin: *c1ccc(/N=C2/SCCN2)cc1.

Çözüm

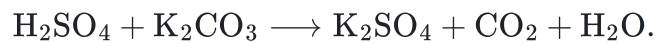
9.1 — A, B ve C'nin belirlenmesi

Başlangıç maddesi olan 4-aminobenzoik asidin SMILES gösterimi Nc1ccc(C(=O)O)cc1'dir. Metanol, CO, ve sülfürik asit, OS(=O)(=O)O, Fischer esterleşmesini gerçekleştirir:



Amino ve karboksilden türeyen süstitüentler, tüm süreç boyunca birbirlerine göre para konumunda kalır. Suyun SMILES gösterimi O'dur.

Potasyum karbonat, [K+] . [K+] . [O-]C(=O)[O-], tepkime sonrası işlemler sırasında asidi nötrleştirerek serbest amino ester **A**'yı verir. Asidin nötrleşmesine ilişkin denkleştirilmiş tepkime şöyledir:



Burada potasyum sülfatın SMILES gösterimi [K+] . [K+] . [O-]S(=O)(=O)[O-], karbon dioksidinki ise O=C=O'dur.

Ardından hidrazin, NN, ester karboniline saldırır. Nükleofilik açıl yer değiştirmesiyle metoksi grubunun yerini hidrazino grubu alır ve **B** oluşur:



Dolayısıyla **B**, iki birincil amino grubu içerir: aromatik amino grubu ve hidrazidin uç amino grubu.

Tetrametiltiuram disülfür olan TMTD'nin SMILES gösterimi CN(C)C(=S)SSC(=S)N(C)C'dir. Verilen dönüşümler, iki farklı değişimi açıklar:

- Aromatik amino grubu, -NH-C(=S)-N(CH_3)_2 grubuna dönüşür.

- Hidrazidin uç amino grubu, bir izotiyosiyanat grubuna dönüşerek $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ birimini verir.

Oluşan **B'**, **N-izotiyosiyano-4-(3,3-dimetiltiyöureido)benzamid** olup SMILES gösterimi CN(C)C(=S)Nc1ccc(C(=O)NN=C=S)cc1'dir; bu yapı, verilen ara ürünle tam olarak örtüşür.

Açıklamayı tamamlamak için, verilen tepkimeler **B'**'ye ve dolayısıyla **C'**'ye ulaşan, atom denkliliği sağlanmış bir yol sunar. Hidrazit ucunda, (1) ve (3) tepkimeleri izotiyosiyanatı ve iki molekül **dimetilditiyokarbamik asidi**, CN(C)C(=S)S, oluşturur. Asit moleküllerinden biri (2) tepkimesiyle ayrışarak (3) tepkimesinde gereken karbon disülfürü sağlar; diğeri ise (5) tepkimesiyle aromatik amino grubunu tiyöüreye dönüştürür.

Bu ara ürünler sadeleştirildiğinde, denkleştirilmiş net tepkime şöyledir:

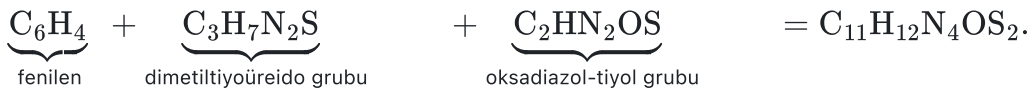


İlk reaktif **B**, ilk ürün ise **C'**'dir. Deneysel şemadaki "2 eşdeğer" ifadesi, kullanılan reaktif miktarını belirtir; yukarıdaki denklem ise bu yol boyunca gerçekleşen en düşük net tüketimi ifade eder.

Küçük molekülü ürünler dimetilamin, CNC, hidrojen sülfür, S, ve elementel kükürttür. Karbon disülfürün SMILES gösterimi S=C=S'dir. Soruda olduğu gibi, S, elementel kükürdün bir atomik eşdeğerini belirtir; yaygın moleküler biçimi olan oktakükürdün SMILES gösterimi S1SSSSSS1'dir.

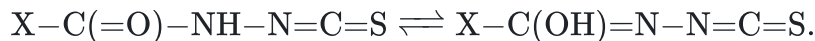
B''nün halkalaşması, başlangıçtaki karbonil oksijenini, hidrazidin iki azotunu ve ilgili iki karbon atomunu içeren beş üyeli bir halka oluşturur. Bu, **C'**'deki **1,3,4-oksadiazol** halkasıdır.

Formül, yapısal parçalarının toplanmasıyla doğrudan elde edilir:



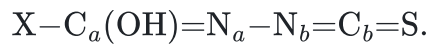
9.2 – **B''** tautomeri ve elektron akışı mekanizması

X, 4-(3,3-dimetiltiyöureido)fenil grubunu gösterebilir. İlgili tautomerleşme şöyledir:



Bu, **amit-imidik asit tautomerliği**dir: açıl azotu protonunu kaybeder, oksijen bu protonu alır ve karbonil çift bağının yerini bir karbon–azot çift bağı alır. Asit/baz destekli proton aktarımı bu değişimi sağlayabilir.

Halkalaşma için, başlangıçtaki karbonil karbonunu C_a , ona komşu azotu N_a , uç azotu N_b ve izotiyosiyanat karbonunu C_b olarak adlandıralım. Buna göre **B''**'deki zincir şöyledir:



B'''den başlayan kıvrımlı ok gösteriminin ayrıntılı sırası şöyledir:

1. **Halka kapanması:** Hidroksil oksijeni üzerindeki bir ortaklanmamış elektron çiftinden C_b 'ye bir ok çiziniz. Aynı anda, $C_b=\text{S}$ π bağından kükürde bir ok çiziniz. Böylece atom sırası aşağıdaki gibi olan beş üyeli halka oluşur:



2. Oluşan **halkalı oksonyum–tiyolat zwitteriyonunun** SMILES gösterimi

CN(C)C(=S)Nc1ccc(C2=NN=C([S-])[OH+])cc1'dir. Oksijen pozitif yük taşır ve hidrojeni hâlâ üzerinde bulundurur; halka dışındaki kükürt ise negatif yük taşır.

3. **Proton aktarımı:** Negatif yüklü kükürtten oksijene bağlı hidrojene bir ok ve O—H bağından tekrar oksijene bir ok çiziniz. Bu aktarım, bir proton taşıyıcısı aracılığıyla gerçekleşebilir. Ürün, nötr oksadiazol-2-tiyol **C'**dir.

B'' için belirtilen konfigürasyon, hidroksil oksijenini ve devamındaki azot zincirini imidik C=N bağının aynı tarafına yerleştirerek bu beş üyeli halka kapanmasına olanak tanır.

B''den doğrudan oluşum da mümkündür. Karbonil oksijeni C_b 'ye saldırırken $C_b=S$ bağının π elektronları kükürde kayar. Oluşan **karbonilden türeyen halkalı oksonyum-tiyolatın** SMILES gösterimi CN(C)C(=S)Nc1ccc(C2=[O+]C([S-])=NN2)cc1'dir.

Açıl N—H protonunun kükürde aktarılmasını takiben, azotun ortaklanmamış elektron çiftinin $C_a - N_a$ bağına katılması ve $C_a = O$ bağının π elektronlarının oksijene kayması, aynı **C'**yi verir.

C'nin tiyol biçimi, **5-[4-(3,3-dimetiltiyoüredo)fenil]-1,3,4-oksadiazol-2(3H)-tiyon**, CN(C)C(=S)Nc1ccc(C2=NNC(=S)O2)cc1, ile tautomerlik gösterir. Bu gösterimde proton halka azotu üzerindedir ve halka dışındaki kükürt karbona çift bağla bağlıdır.

9.3 — E ve F'nin belirlenmesi

Bu noktadan itibaren 4-R-fenil grubunu **Ar** ile gösterelim. Yukarıda kullanılan tiyol gösteriminde **R**, 5-sülfanil-1,3,4-oksadiazol-2-il sübstitüentidir.

Hidrojen klorür, **C1**, **C'**deki dimetiltiyoüre grubunun parçalanmasını kolaylaştırır. Protonlanma, ayrılan dimetilamini **dimetilamonyum klorür**, C[NH2+][Cl-], biçiminde tutar:



Dolayısıyla **D**, **5-(4-izotiyosiyanatofenil)-1,3,4-oksadiazol-2-tiyol**, S=C=Nc1ccc(-c2nnc(S)O2)cc1, bileşiğidir.

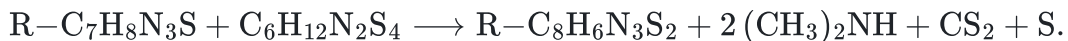
Hidrazin, izotiyosiyanatın elektrofilik karbonuna saldırır. Proton aktarımı, küçük bir molekül ayrılmadan tiyosemikarbazit **E'**yi verir:



E'nin TMTD ile tepkimeye sokulması, uç $-NH_2$ grubunu $-N=C=S$ grubuna dönüştürür. Ara ürün **N-izotiyosiyanato-N'-(4-R-fenil)tiyoüre**, *c1ccc(NC(=S)NN=C=S)cc1, bileşiğidir.

Bu ara ürün, **B''**'ye benzer biçimde halkalaşır; ancak bu kez başlangıçtaki tiyokarbonil **kükürdü** halkanın heteroatomu olur. Bu nedenle ürün bir **1,3,4-tiyadiazol** halkası içerir ve **F** elde edilir.

Oluşan dimetilditiyokarbamik asit ayrılmış biçimiyle yazıldığında, atom denkliği sağlanmış net denklem şöyledir:



Değişmeden kalan R hariç tutulduğunda, **F'**nin formülü

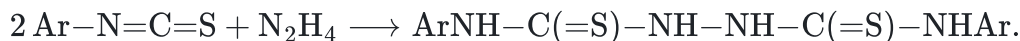


olup istenen formülle uyumludur.

Karşılık gelen tiyon tautomeri **5-[(4-R-fenil)amino]-1,3,4-tiyadiazol-2(3H)-tiyon**, *c1ccc(NC2=NNC(=S)S2)cc1, bileşiğidir.

9.4 — D''nün belirlenmesi ve ekleme sırasının etkisi

Hidrazinin her iki azot atomu da izotiyosiyanat molekülleriyle tepkimeye girebilir. İki eşdeğer **D**'nin katılmasıyla şu ürün elde edilir:



Bu, cevaplarda belirtilen ikili katılma ürünü **D''**dür.

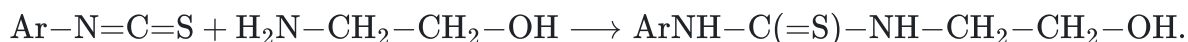
Formülü, para konumlarında iki süstitüent taşıyan iki fenil grubu, iki tiyokarbonil karbonu ve dört NH grubu içerir:



D, fazla miktarda hidrazine yavaşça eklendiğinde, eklenen bir **D** molekülü öncelikle serbest hidrazinle karşılaşarak **E**'yi oluşturur. Hidrazin, **D** bakımından zengin bir çözeltiye eklendiğinde ise başlangıçta oluşan **E**, geriye kalan uç amino grubu üzerinden yeniden tepkimeye girerek **D''**nü oluşturabilir.

9.5 — G'nin belirlenmesi

Etanolaminin, **2-aminoetan-1-ol**, SMILES gösterimi NCCO'dur. Amino grubu, izotiyosiyanat karbonuna hidroksil grubundan daha kolay saldırır. Katılma ve proton aktarımı **G**'yi verir:



Hiçbir atom kaybolmaz. Bu nedenle R hariç tutulduğunda formül şöyledir:



9.6 — Heterosiklik ürünlerin sınıflandırılması

Katalizör olan *p*-toluensülfonik asidin SMILES gösterimi Cc1ccc(S(=O)(=O)O)cc1'dir.

Seçilen kükürt içeren ürünlerin oluşumu, su ayrılması olarak denkleştirilebilir:



Buna karşılık oksijen içeren **H₃** ürününün oluşumu, hidrojen sülfür kaybına karşılık gelir:



9.6(i): Farklı molekül formülleri — H₁ ve H₃.

H₁ kükürt içerir ve formülü $\text{R}-\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_2\text{S}$ 'dir. **H₃**, kükürt yerine oksijen içerir ve formülü $\text{R}-\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_2\text{O}$ 'dur. Dolayısıyla molekül formülleri farklıdır.

9.6(ii): Yapı izomerleri — H₁ ve H₂.

Her ikisinin de formülü $\text{R}-\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_2\text{S}$ 'dir; ancak atomlarının bağlanma düzeni farklıdır:

- **H₁**'de her iki azot atomu da halka üyesidir ve kükürt, halka dışındaki bir tiyon kükürdüdür.
- **H₂**'de kükürt ve bir azot halka üyesiyken, aril grubunu taşıyan azot halka dışındadır.

Dolayısıyla bunlar yapı izomerleridir.

9.6(iii): Stereoizomerler — H₅ ve H₇.

Her ikisi de tiyazolidin halkasında aynı bağlanma düzenine ve halka dışında bir $\text{C}=\text{N}-\text{Ar}$ bağına sahiptir. Bu çift bağ çevresindeki konfigürasyonları farklıdır.

İmin karbonunda kükürdün CIP önceliği azotunkinden yüksektir. İmin azotunda aril grubunun önceliği, ortaklanmamış elektron çiftinin bulunduğu konumunkinden yüksektir. Verilen çizimlerde:

- **H₅**: Aril grubu ile halka kükürdü, halka dışındaki çift bağın **aynı tarafındadır**; bu da **Z** konfigürasyonunu verir.
- **H₇**: Bunlar **zıt taraflardadır**; bu da **E** konfigürasyonunu verir.

Cevaplardaki SMILES gösterimlerinde bulunan yön belirten bağlar bu ayrımı kodlar.

Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi.