

IChO 2016

Teorik sorular ve çözümler · Tiflis, Gürcistan · 8 teori sorusu, tam çözümleriyle

eulersolve.org/icho/2016/

Soru 1: Azot florürleri

Azot triflorür, ilk kez amonyum florür ve hidrojen florür karışımının eriyik elektroliziyle hazırlanmış, şaşırtıcı derecede kararlı bir bileşiktir.

1.1 Azot triflorür hangi elektrotta oluşur? NF_3 oluşumuna ilişkin elektrot yarı tepkimesinin denkleştirilmiş kimyasal denklemini yazınız.

İlginç bir şekilde, bununla ilişkili floroamin (NH_2F) ve difloroamin (NHF_2) çok kararsız maddelerdir; her iki saf maddenin de bozunması patlayıcı bile olabilir. Elektrolizde yan ürün olarak oluştukları için bu durum tehlikelidir.

1.2 NF_3 , NHF_2 veya NH_2F bileşiklerinden hangisinin en düşük sıcaklıkta yoğunlaşması beklenir?

Bu moleküllerdeki $\text{N}-\text{F}$ bağ uzunluklarının 136, 140 ve 142 pm olduğu belirlenmiştir. Bağ uzunluklarındaki değişim, atomlar üzerindeki kısmi yükleri dikkate alan basit bir elektrostatik modelle açıklanabilir.

1.3 $\text{N}-\text{F}$ bağ uzunluklarını (136, 140, 142 pm) moleküllerle eşleştiriniz.

NHF_2 , KF 'nin HF içindeki çözeltisinden kabarcıklar hâlinde geçirildiğinde, iki geometrik izomerin karışımı hâlinde, yalnızca azot ve flor içeren bir bileşik elde edilebilir.

1.4 Yalnızca azot ve flor içeren bu bileşiğin oluşumu için denkleştirilmiş bir kimyasal denklem yazınız.

Uygun bir reaktifin varlığında NF_3 'ün elementel florla tepkimesinden tetrafloroamonyum iyonu (NF_4^+) ve buna karşılık gelen tuzu oluşabilir.

1.5 Uygun bir reaktif öneriniz ve tepkimenin denkleştirilmiş kimyasal denklemini yazınız.

NF_4^+ iyonları çeşitli anyonlarla kararlı tuzlar oluşturur. Bu tuzlar neme karşı çok duyarlıdır, çünkü NF_4^+ iyonu hidrolize uğrayarak NF_3 ve O_2 oluşturur. İlginç bir şekilde, azot triflorür her zaman nicel olarak oluşurken, yan tepkimeler nedeniyle oksijen miktarı çoğu zaman beklenenden azdır.

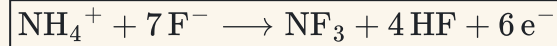
1.6 NF_4^+ 'ün hidrolizi için denkleştirilmiş bir kimyasal denklem yazınız. Kuramsal olarak beklenen $\text{O}_2 : \text{NF}_3$ mol oranını azaltabilecek olası bir yan tepkimenin denkleştirilmiş kimyasal denklemini yazınız.

Tetrafloroamonyum tuzları, ısıtıldıklarında NF_3 ve F_2 açığa çıkardıkları için katı roket yakıtı olarak kullanılmak üzere araştırılmıştır. Bunlardan birinin flor içeriği $65.6 \text{ m/m}\%$ olup florun tamamı bozunma sırasında NF_3 ve F_2 'ye dönüşür. Bozunma sırasında oluşan F_2 'nin mol miktarı, NF_3 'ün mol miktarının 2.5 katıdır.

1.7 Söz konusu tuzun formülünü belirleyiniz.

Cevaplar

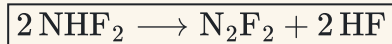
- 1.1 Azot triflorür, NF_3 , $\text{FN}(\text{F})\text{F}$, **anotta** oluşur:



- 1.2 Azot triflorür, NF_3 , $\text{FN}(\text{F})\text{F}$, en düşük sıcaklıkta yoğunlaşır.
- 1.3 Bağ uzunlukları şöyledir:

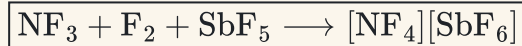
Molekül	Adı	SMILES	N–F bağ uzunluğu
NF_3	Azot triflorür	$\text{FN}(\text{F})\text{F}$	136 pm
NHF_2	Difloroamin	FNF	140 pm
NH_2F	Floroamin	NF	142 pm

- 1.4



Ürün, **cis-**(*Z*) $\text{F}/\text{N}=\text{N}\backslash\text{F}$ ve **trans-**(*E*) $\text{F}/\text{N}=\text{N}/\text{F}$ izomerleri hâlindeki diazot diflorürdür (diflorodiazen).

- 1.5 Uygun bir reaktif **antimon pentaflorür**, SbF_5 , $\text{F}[\text{Sb}](\text{F})(\text{F})(\text{F})\text{F}$ bileşiğidir:

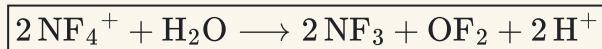


Tuz, tetrafloroamonyum hekzafloroantimonat(V), $[\text{N}^+](\text{F})(\text{F})(\text{F})\text{F} \cdot \text{F}[\text{Sb}^-(\text{F})(\text{F})(\text{F})\text{F}](\text{F})\text{F}$ bileşiğidir.

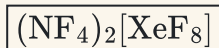
- 1.6 Ana hidroliz tepkimesi:



Olası bir yan tepkimede **oksijen diflorür**, OF_2 , FOF oluşur:



- 1.7



Bu bileşik **bis(tetrafloroamonyum) oktafloroksenat(VI)**'dir. İyonik SMILES gösterimi $[\text{N}^+](\text{F})(\text{F})(\text{F})\text{F} \cdot [\text{N}^+](\text{F})(\text{F})(\text{F})\text{F} \cdot [\text{Xe}-2](\text{F})(\text{F})(\text{F})(\text{F})(\text{F})(\text{F})(\text{F})\text{F}$ şeklindedir.

Çözüm

1.1 — Elektrot ve yarı tepkime

Azotun yükseltgenme basamağı amonyumda -3 , azot triflorürde ise $+3$ 'tür. Dolayısıyla bu dönüşümde azot atomu başına altı elektron açığa çıkar:



Yükseltgenme, bu elektroliz hücresinde pozitif elektrot olan **anotta** gerçekleşir.

Azot, flor, hidrojen ve yük denkleştirildiğinde, florür içeren eriyik için uygun bir yarı tepkime elde edilir:



Toplam yük her iki tarafta da -6 'dır. Yedi florür iyonu, azot triflorüre üç, hidrojen florüre ise dört flor atomu sağlar.

Diğer türler amonyum, NH_4^+ , $[\text{NH}_4^+]$; florür, F^- , $[\text{F}^-]$; ve hidrojen florür, HF , $[\text{H}]\text{F}$ şeklindedir.

1.2 — En düşük yoğunlaşma sıcaklığı

Aynı basınçta, moleküller arası çekimi en zayıf olan bileşiğin en düşük sıcaklıkta yoğunlaşması beklenir.

Floroamin ve difloroamin, $\text{N}-\text{H}$ bağları içerir ve moleküller arası hidrojen bağları oluşturabilir. Azot triflorürde hidrojen bağı vericisi bulunmadığından, moleküller arası bir araya gelmeye bu tür bir katkı söz konusu değildir.

Bu nedenle beklenen yoğunlaşma sıcaklığı en düşük olan bileşik NF_3 'tür.

Üç molekülün de azot atomunda üç bağ ve bir ortaklanmamış elektron çifti bulunur; bu, **azot çevresinde üçgen piramidal bir düzenlenme** oluşturur. SMILES gösterimleri bu geometriyi belirtmez.

1.3 — Bağ uzunluklarının eşleştirilmesi

Flor, bağ elektronlarını azottan daha güçlü çekerken, azot da hidrojenden daha güçlü çeker.

Bu nedenle, azota bağlı bir hidrojen atomunun florla değiştirilmesi azotun pozitif yükünü giderek artırır. Belirtilen elektrostatik modelde bu durum, azot ile negatif kutuplanmış flor atomları arasındaki çekimi güçlendirerek $\text{N}-\text{F}$ bağına kısaltır.

Dolayısıyla,

$$r_{\text{N}-\text{F}}(\text{NF}_3) < r_{\text{N}-\text{F}}(\text{NHF}_2) < r_{\text{N}-\text{F}}(\text{NH}_2\text{F}),$$

ve buna göre eşleştirme şöyledir:

$r_{\text{N}-\text{F}}(\text{NF}_3) = 136 \text{ pm},$
$r_{\text{N}-\text{F}}(\text{NHF}_2) = 140 \text{ pm},$
$r_{\text{N}-\text{F}}(\text{NH}_2\text{F}) = 142 \text{ pm}.$

1.4 — İkili florürün oluşumu

Ürün, atomlarının bağlanma düzeni $\text{F}-\text{N}=\text{N}-\text{F}$ olan **diazot diflorür**, N_2F_2 bileşiğidir. Azot–azot çift bağı iki geometrik izomere olanak tanır:

- **cis-(Z)-diflorodiazen**, $\text{F}/\text{N}=\text{N}\backslash\text{F}$: flor atomları çift bağı aynı tarafında yer alır.
- **trans-(E)-diflorodiazen**, $\text{F}/\text{N}=\text{N}/\text{F}$: flor atomları karşı taraflarda yer alır.

Her iki yapı da düzlemseldir. Çift bağ stereokimyaları, SMILES gösterimindeki eğik çizgilerle kodlanır.

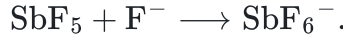
İki difloroamin molekülünün birleşmesi ve iki hidrojen florür molekülünün ayrılmasıyla şu tepkime elde edilir:



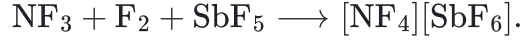
Her iki tarafta da iki azot, iki hidrojen ve dört flor atomu bulunur.

1.5 — Bir tetrafloroamonyum tuzunun oluşumu

Güçlü bir florür iyonu alıcısı, florlama sırasında oluşan karşı anyonu kararlı hâle getirebilir. **Antimon pentaflorür**, SbF_5 , florür alarak hekzafloroantimonat(V) oluşturduğu için uygundur:



Diflor, F_2 , FF ile gerçekleşen toplam tepkime şöyledir:



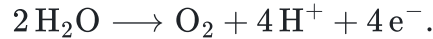
Ürün şunları içerir:

- **Dörtüzlü** geometriye sahip **tetrafloroamonyum**, NF_4^+ , $[\text{N}^+](\text{F})(\text{F})(\text{F})\text{F}$.
- **Sekizyüzlü** geometriye sahip **hekzafloroantimonat(V)**, SbF_6^- , $\text{F}[\text{Sb}^-](\text{F})(\text{F})(\text{F})(\text{F})\text{F}$.

Reaktifin SMILES gösterimi, molekül geometrisi üçgen çift piramidal olan monomerik bir SbF_5 birimini temsil eder. Noktayla ayrılmış iyonik SMILES gösterimleri, kristaldeki paketlenmeyi belirtmeden tuzu oluşturan iyonları belirtir.

1.6 — Hidroliz ve azalan oksijen verimi

Azot, NF_4^+ 'teki +5 yükseltgenme basamağından NF_3 'teki +3 yükseltgenme basamağına geçerken azot atomu başına iki elektron alır. Su, dioksijene yükseltgenerek bu elektronları sağlar:



Buna karşılık gelen azot indirgenmesi şöyledir:



Bu tepkimeler birleştirilip iki florür iyonu ile iki proton hidrojen florür olarak yazıldığında şu denklem elde edilir:

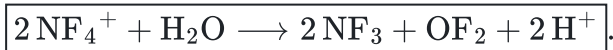


Burada su H_2O , O ; dioksijen O_2 , $\text{O}=\text{O}$; ve hidrojen iyonu H^+ , $[\text{H}^+]$ şeklindedir.

Dolayısıyla kuramsal mol oranı şöyledir:

$$\left(\frac{n(\text{O}_2)}{n(\text{NF}_3)} \right)_{\text{main}} = \frac{1}{2}.$$

Olası bir rakip tepkime, suyu florlayarak **oksijen diflorür**, OF_2 , FOF oluşturur:



Bu tepkimede oksijenin yükseltgenme basamağı -2 'den $+2$ 'ye değişir ve iki tetrafloroamonyum iyonunu indirmek için gereken dört elektron açığa çıkar. Oksijen diflorür **açısız bir moleküldür**.

Her iki yol da tetrafloroamonyum iyonu başına bir azot triflorür molekülü üretir, ancak yan tepkimede moleküler oksijen oluşmaz. Bu nedenle, NF_3 'ün nicel oluşumu korunurken gözlenen $\text{O}_2 : \text{NF}_3$ oranı $1 : 2$ 'nin altına düşer.

1.7 — Tuzun belirlenmesi

Oluşan her bir mol azot triflorür için ürünler

$$3 + 2(2.5) = 8$$

mol flor atomu içerir. Dolayısıyla tuz, **azot atomu başına sekiz flor atomu** içerir.

Standart atomik molar kütleler $M(\text{F}) = 19.00$ ve $M(\text{N}) = 14.01 \text{ g mol}^{-1}$ kullanıldığında, bir mol azot atomuna karşılık gelen tuz kütlesi şöyledir:

$$\frac{8(19.00)}{0.656} = 231.7 \text{ g.}$$

Azot ve florun kütleleri çıkarıldıktan sonra, geriye kalan bileşene ait kütle, bir mol azot atomu başına

$$231.7 - 14.01 - 8(19.00) = 65.7 \text{ g}$$

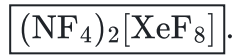
olur.

Bu değerin iki katı

$$2(65.7) = 131.4 \text{ g mol}^{-1},$$

olup ksenonun molar kütlesiyle, $M(\text{Xe}) = 131.29 \text{ g mol}^{-1}$, örtüşür. Dolayısıyla iki tetrafloroamonyum katyonuna bir ksenon atomu eşlik eder.

Formül birimi başına on altı flor atomu vardır. Sekizi iki katyona aittir; geriye dianyonda sekiz flor atomu kalır:

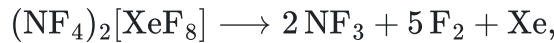


Anyon, **oktafloroksenat(VI)**, XeF_8^{2-} , $[\text{Xe}-2](\text{F})(\text{F})(\text{F})(\text{F})(\text{F})(\text{F})(\text{F})\text{F}$ iyonudur. Ksenonun yükseltgenme basamağı +6'dır, çünkü

$$x + 8(-1) = -2 \implies x = +6.$$

Anyon, SMILES gösteriminin kodlamadığı **kare antiprizmatik koordinasyon geometrisine** sahiptir.

Denkleştirilmiş bozunma tepkimesi şöyledir:



burada elementel ksenonun SMILES gösterimi $[\text{Xe}]$ şeklindedir. Bundan şu oran elde edilir:

$$\frac{n(\text{F}_2)}{n(\text{NF}_3)} = \frac{5}{2} = 2.5.$$

Son olarak,

$$M_{\text{tuz}} = 2(14.01) + 131.29 + 16(19.00) = 463.31 \text{ g mol}^{-1},$$

ve

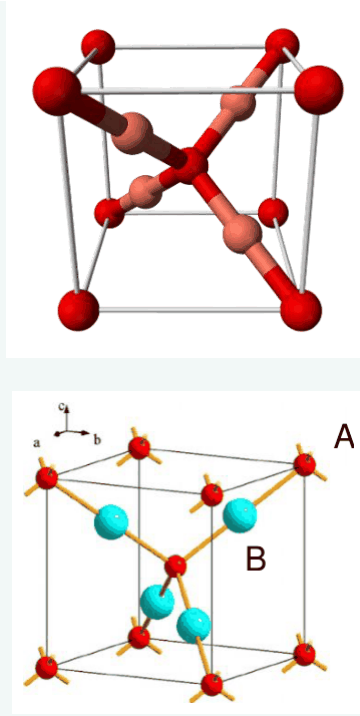
$$w_{\text{F}} = \frac{16(19.00)}{463.31} \times 100\% = 65.6148\% \approx \boxed{65.6\%}.$$

Her iki deneysel koşul da sağlanır.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 2: Bakır(I) oksit

Katı hâl elektroniğinde kullanılan ilk malzemelerden biri kırmızı bakır(I) oksitti. Güneş pillerinin toksik olmayan ve ucuz bir bileşeni olabileceği için günümüzde bu malzemeye duyulan ilgi yeniden artmaktadır.



Yukarıdaki iki şekil, Cu_2O kristalinin kübik birim hücrelerini göstermektedir. Yapının örgü sabiti 427.0 pm'dir.

2.1.1 Atomlardan hangisi (A veya B) bakırdır?

A atomları hangi temel yapıyı (basit kübik, yüzey merkezli kübik, hacim merkezli kübik, elmas) oluşturur ve B atomları hangi yapıyı oluşturur?

Atomların koordinasyon sayıları kaçtır?

2.1.2 Yapıdaki en küçük O—O, Cu—O ve Cu—Cu uzaklıklarını hesaplayınız.

2.1.3 Saf bakır(I) oksidin yoğunluğu nedir?

Bu kristalde yaygın olarak görülen bir kusur, oksijen örgüsü değişmeden bazı bakır atomlarının eksik olmasıdır. Bu tür bir kristal örneğinin bileşimi incelenmiş ve tüm bakır atomlarının %0.2'sinin +2 yükseltgenme basamağında olduğu bulunmuştur.

2.2 Kristal örneğindeki normal bakır konumlarının yüzde kaç boştur? Kristalin Cu_{2-x}O basit formülündeki x kaçtır?

Bakır(I) oksit suda çözünmez. Kuru havada kararlıdır, ancak havadaki nem bir dönüşümü katalizler (Tepkime 1). Bakır(I) oksit seyreltik sülfürik asitte çözöldüğünde, gaz çıkışı olmadan çökelti içeren mavi bir çözelti oluşur (Tepkime 2). Sıcak, derişik sülfürik asit kullanıldığında çökelti kalmaz, ancak kokulu bir gaz oluşur (Tepkime 3). Tepkime 2'deki çökelti sıcak, derişik sülfürik asitte çözöldüğünde de aynı gaz oluşur.

2.3 (1-3) tepkimeleri için denkleştirilmiş kimyasal denklemleri yazınız.

Bakır(I) oksit çeşitli yollarla üretilebilir. Bakırın havada ısıtılması, yarı iletken Cu_2O sentezinde yaygın bir yöntemdir. Saf oksijen atmosferinde, bakır içeren üç tür (Cu (s), Cu_2O (s) veya CuO (s)) birbirine dönüşebilir.

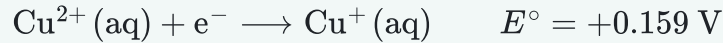
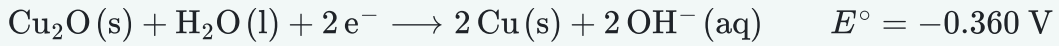
10^5 Pa için verilen $\Delta_f H^\circ$ ve S° verilerinin sıcaklıktan bağımsız olduğunu varsayınız:

Bileşik	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$S^\circ / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
Cu (s)	0	65
O ₂ (g)	0	244
CuO (s)	-156	103
Cu ₂ O (s)	-170	180

2.4. 10^5 Pa basınçtaki oksijen atmosferinde, 500 ile 1500 K arasında bakırın ve oksitlerinin termodinamik açıdan kararlı olduğu sıcaklık aralıklarını, varsa, belirleyiniz.

Önemli veriler 298 K için verilmiştir. Aşağıdaki hesaplamalarda bu sıcaklığı kullanınız:

$$K_{sp}(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 2 \times 10^{-19}$$



Cu₂O üretmenin bir yolu, bakırın anodik yükseltgenmesidir. Sulu bir bazik çözeltinin (örneğin NaOH), bakır anot ve platin katot kullanılarak elektroliz edilmesi, anot üzerinde bakır(I) oksit oluşmasına yol açabilir.

2.5 Platin katot ve bakır anot kullanılarak NaOH çözeltisinde anodik yolla Cu₂O üretimi sırasında gerçekleşen elektrot süreçlerinin yarı tepkime denklemlerini yazınız.

Bir başka yol da çözeltideki bakır(II) iyonlarının elektrolitik indirgenmesidir.

2.6.1 Asidik ortamda Cu₂O oluşturan katot sürecinin yarı tepkime denklemini yazınız.

0.100 mol dm⁻³ derişiminde Cu²⁺ çözeltisi kullanalım ve elektrolizi platin elektrotlarla gerçekleştirilelim.

2.6.2 Bakır(II) derişiminin 0.100 mol dm⁻³ olarak korunabildiği en yüksek çözelti pH'ı kaçtır?

pH çok düşükse, bakır(I) oksit oluşumu yerine metalik bakıra indirgenme tercih edilir.

2.6.3 Bir Cu²⁺ çözeltisinde ($c = 0.100 \text{ mol dm}^{-3}$) katodik yolla Cu₂O üretiminin hâlâ mümkün olduğu en düşük pH kaçtır?

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 2.1.1: B bakırdır; A oksijendir.** A, hacim merkezli kübik bir alt örgü; B ise yüzey merkezli kübik bir alt örgü oluşturur. Bakırın koordinasyon sayısı **2** olup koordinasyonu doğrusaldır; oksijenin koordinasyon sayısı **4** olup koordinasyonu tetrahedraldir.

- 2.1.2:**

$$d_{\text{O-O}} = 369.8 \text{ pm}, \quad d_{\text{Cu-O}} = 184.9 \text{ pm}, \quad d_{\text{Cu-Cu}} = 301.9 \text{ pm}$$

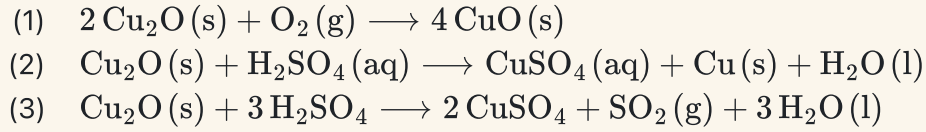
- 2.1.3:**

$$\rho = 6.104 \text{ g cm}^{-3} \approx 6.10 \text{ g cm}^{-3}$$

- **2.2:** Boş bakır konumlarının hesaplanan oranı $0.1996\% \approx 0.20\%$ 'dir.

$$x = 0.003992 \approx 0.004, \quad \text{Cu}_{1.996}\text{O}$$

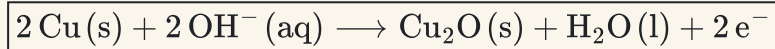
- **2.3:**



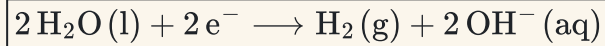
Nem, tepkime 1'i kolaylaştırır; tepkime 3'te sıcak, derişik sülfürik asit kullanılır.

- **2.4:** $T_* = 1479.17 \text{ K}$ olsun. $500 \text{ K} \leq T < T_*$ için CuO kararlıdır; T_* sıcaklığında her iki oksit bir arada bulunur; $T_* < T \leq 1500 \text{ K}$ için Cu_2O kararlıdır. Belirtilen koşullarda metalik bakırın **termodinamik kararlılık aralığı yoktur**.

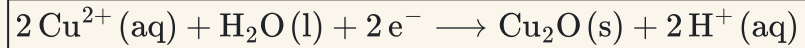
- **2.5:** Bakır anot:



Platin katot:



- **2.6.1:**



- **2.6.2:** $\text{pH}_{\text{max}} = 5.15$.

- **2.6.3:** $\text{pH}_{\text{min}} \approx 2.71$; bu, seçici oksit üretimine olanak tanıyan potansiyel aralığının kapandığı sınır değerdir.

Çözüm

Aşağıda kullanılan moleküler ve iyonik türlerin adları ve SMILES gösterimleri şöyledir:

Tür	SMILES
Su, H_2O	O
Dioksijen, O_2	O=O
Dihidrojen, H_2	[H][H]
Sülfürik asit, H_2SO_4	OS(=O)(=O)O
Kükürt dioksit, SO_2	O=S=O
Bakır(I) iyonu, Cu^+	[Cu+]
Bakır(II) iyonu, Cu^{2+}	[Cu+2]
Hidrojen iyonu, H^+	[H+]
Hidroksit iyonu, OH^-	[OH-]
Sülfat iyonu, SO_4^{2-}	[O-]S(=O)(=O)[O-]
Sodyum iyonu, Na^+	[Na+]

Bakır(II) sülfatın iyonik bileşiminin SMILES gösterimi $[\text{Cu}^{+2}] \cdot [\text{O}^-] \text{S}(=\text{O})_2 [\text{O}^-]$, sodyum hidroksidinki ise $[\text{Na}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ şeklindedir. Bakır(I) oksit, bakır(II) oksit ve bakır(II) hidroksit için biçimsel iyonik formül birimi gösterimleri sırasıyla $[\text{Cu}^+]$, $[\text{Cu}^{+2}] \cdot [\text{O}^{2-}]$ ve $[\text{Cu}^{+2}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{OH}^-]$ şeklindedir. Birbirine bağlı olmayan bileşenlerden oluşan bu gösterimler, hidrasyonu veya katıların uzanımlı yapılarını betimlemez. Oksidin koordinasyon geometrisi aşağıda açıkça açıklanmıştır.

Sayısal hesaplamalarda $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ve $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ standart sabitlerini ve $M(\text{Cu}) = 63.55$ ile $M(\text{O}) = 16.00 \text{ g mol}^{-1}$ atomik molar kütlelerini kullanınız. Sulu çözelti hesaplamalarında aktiviteleri, derişimlerin 1 mol dm^{-3} değerine oranıyla yaklaşık olarak ifade ediniz ve 298 K 'de $pK_w = 14.00$ alınız.

2.1.1 — Atomların belirlenmesi, alt örgüler ve koordinasyon

A atomları sekiz köşede ve hacim merkezinde bulunur. Dolayısıyla birim hücre başına sayıları

$$N_A = 8 \left(\frac{1}{8} \right) + 1 = 2.$$

şeklindedir. Birim hücrenin tamamen içinde dört B atomu bulunur; dolayısıyla

$$N_B = 4.$$

$B : A = 2 : 1$ oranı, Cu_2O bileşimiyle birlikte, **B'nin bakır ve A'nın oksijen olduğunu** ortaya koyar.

A'nın köşelerde ve hacim merkezindeki düzeni hacim merkezli kübiktir. B konumları, bir fcc hücresinin geleneksel başlangıç noktasına göre ötelenmiş yüzey merkezli kübik bir alt örgü oluşturur.

Uygun bir kesirli koordinat kümesi şöyledir:

$$\begin{aligned} \text{O} : & (0, 0, 0), \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right), \\ \text{Cu} : & \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} \right), \left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4} \right), \left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4} \right), \left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4} \right). \end{aligned}$$

Her bakır atomu, bir cisim köşegeni doğrultusunda iki oksijen atomunun tam ortasında yer alır. İki oksijen komşusu aynı doğru üzerindedir; bu nedenle **koordinasyon sayısı 2 ve koordinasyon açısı 180°** olur.

Her oksijen atomunun, bir küpün dönüşümlü köşelerine yönelmiş en yakın dört bakır komşusu vardır. Bunlar düzgün bir tetrahedron oluşturur; dolayısıyla **koordinasyon sayısı 4** ve açılar yaklaşık 109.47° olur.

2.1.2 — En kısa atomlar arası uzaklıklar

$a = 427.0 \text{ pm}$ olsun.

Oksijenin bcc alt örgüsünde en kısa uzaklık, bir köşe ile hacim merkezi arasındadır:

$$d_{\text{O-O}} = \sqrt{\left(\frac{a}{2} \right)^2 + \left(\frac{a}{2} \right)^2 + \left(\frac{a}{2} \right)^2} = \frac{\sqrt{3}}{2} a = \boxed{369.8 \text{ pm}}.$$

Bakır, köşeden merkeze uzanan böyle bir doğru parçasının tam ortasındadır:

$$d_{\text{Cu-O}} = \frac{\sqrt{3}}{4} a = \boxed{184.9 \text{ pm}}.$$

Birbirine en yakın iki bakır konumu, iki eksenin her biri boyunca hücre kenarının yarısı kadar farklılık gösterir:

$$d_{\text{Cu-Cu}} = \sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2} = \frac{a}{\sqrt{2}} = \boxed{301.9 \text{ pm}}.$$

2.1.3 — Yoğunluk

Birim hücre başına dört bakır atomu ve iki oksijen atomu bulunur; bu, $Z = 2$ adet Cu_2O formül birimine karşılık gelir.

$$M(\text{Cu}_2\text{O}) = 2(63.55) + 16.00 = 143.10 \text{ g mol}^{-1}.$$

$$a = 427.0 \text{ pm} = 4.270 \times 10^{-8} \text{ cm},$$

olduğundan birim hücre hacmi

$$V_{\text{cell}} = a^3 = 7.78545 \times 10^{-23} \text{ cm}^3.$$

olarak bulunur. Böylece

$$\rho = \frac{ZM}{N_A a^3} = \frac{2(143.10)}{(6.022 \times 10^{23})(7.78545 \times 10^{-23})} = \boxed{6.104 \text{ g cm}^{-3}}.$$

2.2 — Bakır boşlukları

Gerçekte bulunan bakır atomları içinde bakır(II) olanların oranı $f = 0.002$ olsun. Dolu bakır konumlarının ortalama yükseltgenme basamağı

$$(1 - f)(+1) + f(+2) = 1 + f = 1.002.$$

şeklinde. Cu_{2-x}O içindeki bir oksijen atomu için elektriksel nötrlük

$$(2 - x)(1.002) = 2.$$

koşulunu gerektirir. Buradan

$$x = 2 - \frac{2}{1.002} = \frac{0.004}{1.002} = \boxed{0.003992 \approx 0.004}.$$

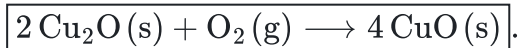
Her oksijen atomu başına iki normal bakır konumu vardır. Dolayısıyla boş olanların yüzdesi

$$\frac{x}{2} \times 100\% = \frac{0.002}{1.002} \times 100\% = \boxed{0.1996\% \approx 0.20\%}.$$

olarak bulunur. Her bakır(II) iyonu, bakır(I)'e göre bir ek pozitif yük sağlayarak eksik bir bakır(I) iyonunu telafi eder. 0.2000% ile 0.1996% arasındaki küçük fark, paydaların farklı olmasından kaynaklanır: birinde dolu bakır konumları, diğerinde tüm normal bakır konumları esas alınır.

2.3 — Bakır(I) oksidin tepkimeleri

Nemli havada oksijen, bakır(I)'i bakır(II)'ye yükseltir. Su, net denklemde tüketilmeden tepkimeyi kolaylaştırır:



Seyreltik sülfürik asitte bakır(I) disproporsiyonlaşır:



Bir bakır(I) merkezi bakır(II)'ye yükseltgenirken bir diğeri bakır metaline indirgenir. Çözeltinin mavi renginden hidratlanmış bakır(II) iyonları sorumludur ve katı ürün bakır metalidir. Oksidin protonlanması da hesaba katıldığında



elde edilir. Sıcak, derişik sülfürik asit yükseltgen olarak davranır. Her iki bakır atomu da +2 yükseltgenme basamağına ulaşırken kükürt +6'dan +4'e indirgenir ve kükürt dioksit oluşur:



Bu durum, tepkime 2'deki bakır çökeltisinin sıcak, derişik sülfürik asitte aynı gazı çıkararak çözünmesini de açıklar:



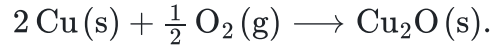
2.4 — Termodinamik kararlılık aralıkları

Belirtilen oksijen basıncında

$$p_{\text{O}_2} = p^\circ = 10^5 \text{ Pa},$$

ve saf katıların aktiviteleri birdir. Dolayısıyla tepkimelerin Gibbs enerjileri standart değerlerine eşittir.

Önce bakırın bakır(I) okside yükseltgenmesini ele alalım:



Tepkime entalpisi ve entropisi şöyledir:

$$\Delta_r H^\circ = -170 \text{ kJ mol}^{-1},$$

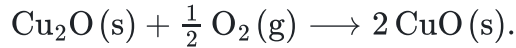
$$\Delta_r S^\circ = 180 - 2(65) - \frac{1}{2}(244) = -72 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

Dolayısıyla,

$$\Delta_r G^\circ = -170 + 0.072T \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Bu değer 500–1500 K aralığının tamamında negatiftir: -134 ile -62 kJ mol^{-1} arasında değişir. Dolayısıyla metalik bakır, istenen aralığın tamamında yükseltgenmeye karşı kararsızdır.

İki oksidi karşılaştırmak için şu tepkimeyi kullanalım:



Bu tepkime için,

$$\Delta_r H^\circ = 2(-156) - (-170) = -142 \text{ kJ mol}^{-1},$$

$$\Delta_r S^\circ = 2(103) - 180 - \frac{1}{2}(244) = -96 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

Buradan

$$\Delta_r G^\circ = -142 + 0.096T \text{ kJ mol}^{-1}.$$

elde edilir. Bu değer sıfır olduğunda oksitler arasında denge kurulur:

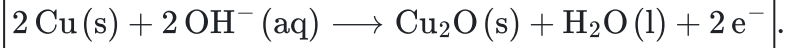
$$T_* = \frac{142}{0.096} = \boxed{1479.17 \text{ K}}.$$

T_* 'in altında CuO'ya yükseltgenme elverişlidir; T_* 'in üzerinde ise ters tepkime elverişlidir.

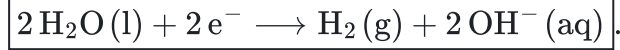
Sıcaklık	Bakır içeren termodinamik açıdan kararlı faz
$500 \text{ K} \leq T < T_*$	CuO (s)
$T = T_*$	CuO (s) ve Cu ₂ O (s) bir arada bulunur
$T_* < T \leq 1500 \text{ K}$	Cu ₂ O (s)

2.5 — Bakır(I) oksidin anodik üretimi

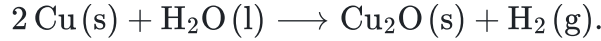
Bakır anotta bakır, 0 yükseltgenme basamağından +1'e yükseltgenir. Verilen oksit indirgenmesi yarı tepkimesi ters çevrildiğinde



elde edilir. Platin katotta su hidrojene indirgenir:

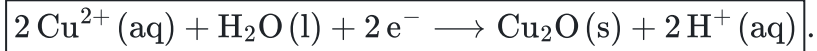


İki yarı tepkimenin toplanması, toplam elektrolitik süreci verir:



2.6.1 — Asidik ortamda bakır(I) oksidin katodik oluşumu

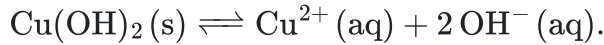
İki bakır(II) iyonunun her biri bir elektron alarak iki bakır(I) merkezi oluşturur. Oksitteki oksijen sudan gelir; asidik çözeltide hidrojen denkleştirildiğinde



elde edilir. Toplam yük her iki tarafta da +2'dir.

2.6.2 — Bakır(II) hidroksit çökmesinden önceki en yüksek pH

Sınır koşulu, bakır(II) hidroksite doyumluktur:



Dolayısıyla

$$K_{\text{sp}} = [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2.$$

$[\text{Cu}^{2+}] = 0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ iken,

$$[\text{OH}^-]_{\text{max}} = \sqrt{\frac{2 \times 10^{-19}}{0.100}} = \sqrt{2 \times 10^{-18}} = 1.414 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Dolayısıyla,

$$\text{pOH} = -\log_{10}(1.414 \times 10^{-9}) = 8.8495,$$

$$\text{pH}_{\text{max}} = 14.00 - 8.8495 = 5.1505 \approx 5.15.$$

Bu pH'ın üzerinde çökelme, çözünmüş bakır(II) derişiminin belirtilen değerde kalmasını engeller.

2.6.3 — Katodik oksit üretimi için en düşük pH

298 K'de Nernst katsayısını şöyle tanımlayalım:

$$s = \frac{2.303RT}{F} = 0.05913 \text{ V}.$$

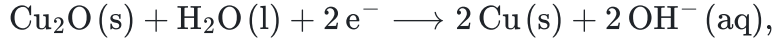
Bakırın doğrudan birikmesi için,



belirtilen derişimdeki denge indirgenme potansiyeli

$$E_{\text{m}} = 0.337 + \frac{s}{2} \log_{10}(0.100) = 0.337 - \frac{s}{2} = \boxed{0.3074 \text{ V}}.$$

şeklindedir. Bakır(I) oksidin bakıra indirgenmesi için,



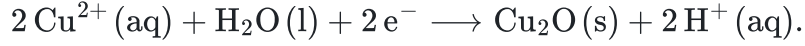
Nernst denklemi şu sonucu verir:

$$E_o = -0.360 - \frac{s}{2} \log_{10}[\text{OH}^-]^2 = -0.360 - s \log_{10}[\text{OH}^-].$$

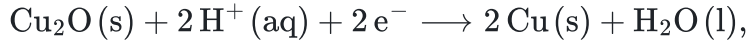
$\log_{10}[\text{OH}^-] = \text{pH} - 14.00$ kullanıldığında,

$$E_o = -0.360 + s(14.00 - \text{pH}) = 0.4678 - 0.05913 \text{pH}.$$

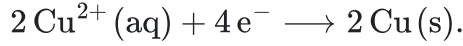
Oksit birikmesi koşulunu belirlemek için, E_f aşağıdaki tepkimenin denge indirgenme potansiyelini gösterebilir:



Bu tepkime, asidik ortam için yazılmış oksit indirgenmesi tepkimesiyle,



toplandığında



elde edilir. Gibbs enerjileri toplanabildiğinden ve bileşen yarı tepkimelerin her birinde iki elektron aktarıldığından,

$$-2FE_f - 2FE_o = -4FE_m,$$

dolayısıyla

$$E_f = 2E_m - E_o.$$

Oksidin birikme potansiyeli, doğrudan metal birikmesi potansiyelinden daha pozitif olduğunda seçici oksit birikmesi mümkün hâle gelir:

$$E_f > E_m.$$

Yukarıdaki bağıntı kullanıldığında bu koşul

$$E_m > E_o.$$

koşuluna eşdeğerdir. Dolayısıyla sınır pH değeri

$$0.337 - \frac{s}{2} = -0.360 + s(14.00 - \text{pH}_{\min}).$$

eşitliğini sağlar. Yeniden düzenlendiğinde,

$$\text{pH}_{\min} = 14.50 - \frac{0.697}{s} = 14.50 - \frac{0.697}{0.0591296} = \boxed{2.7123 \approx 2.71}.$$

Bu sınırdan metal birikmesi, oksit birikmesi ve oksidin metale indirgenmesi potansiyelleri çıkarılır. Bu değerlerin hemen üzerinde, sonlu bir elektrot potansiyeli aralığı doğrudan bakır birikmesi olmadan oksit birikmesine olanak tanır.

Bu sınır, 2.6.2 kısmıyla birleştirildiğinde termodinamik çalışma aralığı

$$\boxed{2.71 < \text{pH} \leq 5.15},$$

olarak elde edilir; burada üst uç nokta, bakır(II) hidroksite doygunluğun başladığı noktadır.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 3: İyotlu tuzda iyot tayini

Gürcistan, toprakta ve suda iyodun az bulunduğu bir bölgede yer aldığından, iyot eksikliği burada özellikle önem taşıyan bir sorundur. İnsan tüketimine yönelik tuz küçük miktarlarda iyotla zenginleştirilirse iyot eksikliği etkili ve düşük maliyetli bir şekilde önlenabilir. Bu nedenle tuzun iyot içeriğini belirlemeye yönelik analiz yöntemleri önemlidir. Gürcistan'daki mevcut düzenlemeler, iyotlu tuzun 25 - 55 ppm iyot içermesini gerektirmektedir (1 ppm = 1 mg iyot/kg tuz).

Tuzların çoğu potasyum iyodat (KIO_3) ile zenginleştirilerek iyotlanır. Tuz örneklerindeki iyodat içeriği iyodometrik titrasyonla belirlenebilir. Tipik bir işlemde, 10.000 g iyotlu tuz örneği, içine 1.0 g KI eklenmiş 100 cm^3 sulu HCl ($c = 1.0 \text{ mol dm}^{-3}$) çözeltisinde çözülür. Çözelti daha sonra sulu sodyum tiyosülfat çözeltisi ($c = 0.00235 \text{ mol dm}^{-3}$) ile nişasta indikatörünün gösterdiği dönüm noktasına kadar titre edilir; bunun için 7.50 cm^3 titrant gerekir.

3.1.1 İyodatin asidik çözeltide aşırı miktarda iyodürle tepkimeye girmesi için denkleştirilmiş bir net iyon denklemi yazınız.

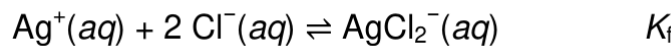
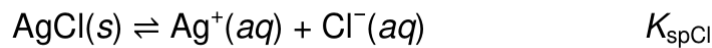
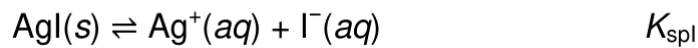
3.1.2 Tiyosülfatla titrasyon sırasında gerçekleşen tepkime için denkleştirilmiş bir net iyon denklemi yazınız.

3.1.3 Bu tuz örneğinin iyotlanma düzeyini ppm cinsinden hesaplayınız.

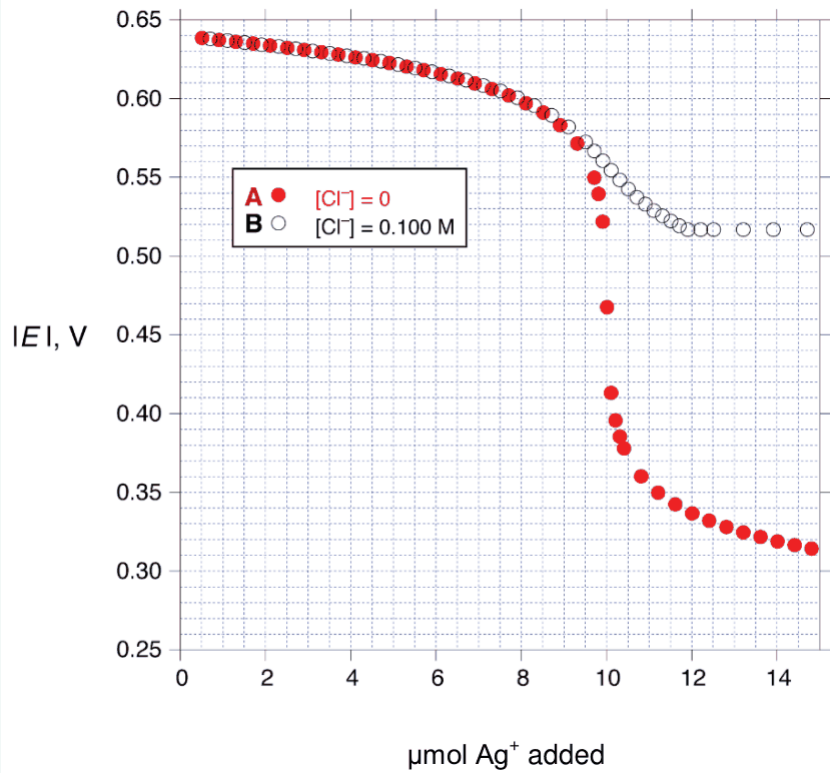
Tuzun iyotlanmasında daha az kullanılan bir madde, iyodometrik titrasyonla kolayca tayin edilemeyen potasyum iyodürdür.

Klorür varlığında iyodür analizi için kullanılabilecek yöntemlerden biri potansiyometrik titrasyondur. Ancak bu yöntemin kesinliği, yüksek miktarda klorür varlığında pek iyi değildir. Bu yöntemde, analiz edilecek (iyodür ve klorür içeren) çözeltiye bir gümüş tel daldırılır ve çözeltiye yavaş yavaş gümüş iyonu eklenir. Gümüş telin potansiyeli, AgNO_3 ($c = 1.000 \text{ mol dm}^{-3}$) çözeltisi içindeki bir gümüş telden oluşan referans elektroda göre ölçülür. Ölçülen potansiyeller negatiftir ve bu potansiyellerin mutlak değerleri rapor edilir. Analiz edilecek çözeltinin hacmi 1.000 dm^3 (gümüş iyonu eklendikçe bu hacmin değişmediğini varsayabilirsiniz) ve sıcaklığı $t = 25.0^\circ\text{C}$ 'dir.

Bu deneyin sonuçlarını üç denge belirler: $\text{AgI}(s)$ 'in $[K_{\text{spI}}]$ ve $\text{AgCl}(s)$ 'in $[K_{\text{spCl}}]$ çözünürlüğü ve $\text{AgCl}_2^-(aq)$ 'in $[K_f]$ oluşumu. (İyodür de gümüşle kompleks iyonlar oluşturur; ancak bu deneydeki çok düşük iyodür derişimlerinde bu durum ihmal edilebilir).



Aşağıda, gözlenen potansiyelin eklenen gümüş iyonunun mol sayısına bağlı olarak ölçüldüğü iki deneyin sonuçları gösterilmektedir. **A** deneyi (dolu daireler), derişimi $1.00 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ olan ve klorür iyonu içermeyen 1.000 dm^3 iyodür çözeltisiyle gerçekleştirilmiştir. **B** deneyi (boş daireler), iyodür derişimi $1.00 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ve klorür derişimi $1.00 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ olan 1.000 dm^3 çözelti kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Eklenen $\mu\text{mol Ag}^+$	$ E $, V, deney A	$ E $, V, deney B
1.00	0.637	0.637
3.00	0.631	0.631
5.00	0.622	0.622
7.00	0.609	0.610
9.00	0.581	0.584
10.0	0.468	0.558
11.0	0.355	0.531
12.0	0.337	0.517
13.0	0.327	0.517
15.0	0.313	0.517

3.2.1 Deneylerden uygun bir veri seçiniz ve bunu kullanarak AgI 'ın çözünürlük çarpımını (K_{spI}) hesaplayınız.

3.2.2 Deneylerden uygun bir veri seçiniz ve bunu kullanarak AgCl 'in çözünürlük çarpımını (K_{spCl}) hesaplayınız.

3.2.3 Deneylerden uygun bir veri seçiniz ve bunu kullanarak K_f 'yi hesaplayınız. Bu hesaplamayı yapmak için K_{spI} veya K_{spCl} değerlerini kullanmanız gerekebilir. **3.2.1** veya **3.2.2**'deki hesaplamaları yapamadıysanız, puan kaybı olmadan keyfî olarak verilen $K_{\text{spI}} = 1.00 \times 10^{-15}$ ve $K_{\text{spCl}} = 1.00 \times 10^{-9}$ değerlerini kullanabilirsiniz.

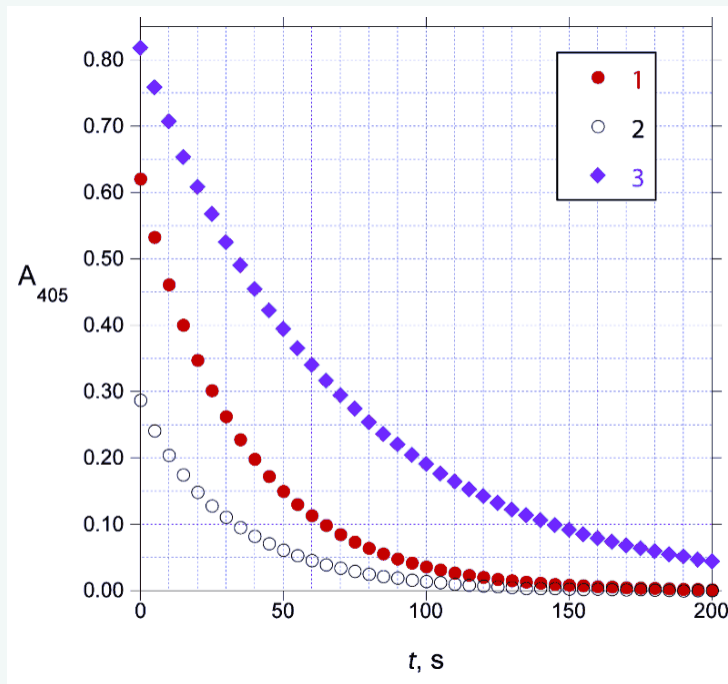
Klorür varlığına duyarlı olmadığından daha pratik olan bir analiz yöntemi, Sandell-Kolthoff tepkimesini kullanır. Bu, H_3AsO_3 'ün asidik çözeltide Ce(IV) ile tepkimeye girerek Ce(III) oluşturduğu ve iyodür iyonunun güçlü biçimde katalizlediği tepkimedir.

3.3.1 Seryum(IV)'ün asidik çözeltide H_3AsO_3 ile tepkimesinin yanı sıra, net tepkimenin iyodür tarafından katalizlenmesini makul biçimde açıklayabilecek şekilde, seryum(IV)'ün iyot elementi içeren bir türle ve H_3AsO_3 'ün iyot elementi içeren bir türle tepkimeleri için denkleştirilmiş net iyon denklemlerini yazınız.

Ce(IV)'ün H_3AsO_3 ile tepkimesi 405 nm'deki absorbans ölçülerek izlenebilir; çünkü Ce(IV) turuncudur ve 405 nm'de belirgin ölçüde soğurma yapar, diğer reaktanlar ve ürünler ise renksizdir ve kayda değer ölçüde soğurma yapmaz. Aşağıdaki başlangıç derişimleri kullanılarak, tümü 25.0°C'de 0.50 mol dm⁻³ H_2SO_4 içinde olmak üzere üç deney gerçekleştirilmiştir:

Deney	$[\text{H}_3\text{AsO}_3]_0$, (mol dm ⁻³)	$[\text{Ce(IV)}]_0$, (mol dm ⁻³)	$[\text{I}^-]_0$, (mol dm ⁻³)
1	0.01250	0.00120	$1.43 \cdot 10^{-6}$
2	0.00625	0.00060	$1.43 \cdot 10^{-6}$
3	0.01250	0.00120	$7.16 \cdot 10^{-7}$

Bir analist, reaktifleri bir küvette karıştırarak tepkimeleri başlatmıştır. Süresi değişken olan kısa bir gecikmenin ardından absorbans ölçümlerine başlanmış ve ilk ölçüm $t = 0$ s anında kaydedilmiştir. Elde edilen veriler aşağıda gösterilmektedir:



t , s	A_{405} , Deney 1	A_{405} , Deney 2	A_{405} , Deney 3
0	0.621	0.287	0.818
20	0.348	0.149	0.608
40	0.198	0.083	0.455
60	0.113	0.046	0.340
80	0.064	0.025	0.254
100	0.037	0.014	0.191

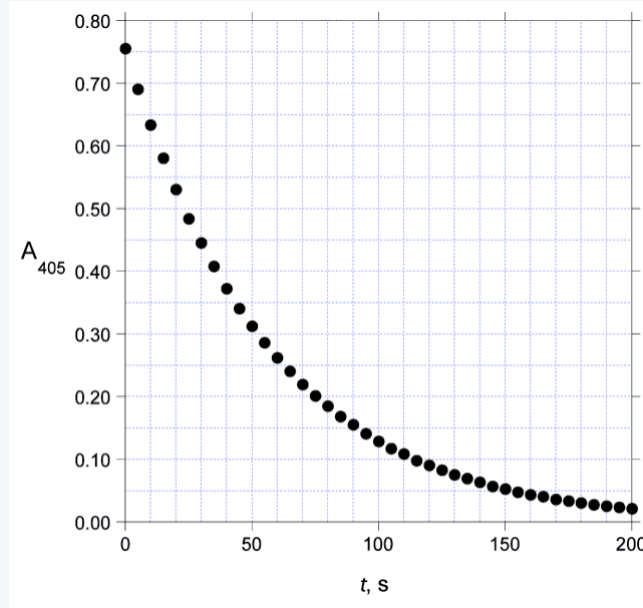
Bu koşullarda (0.5 mol dm⁻³ H_2SO_4 , 25.0°C), tepkimenin hız bağıntısı şöyle yazılabilir:

$$\text{Hız} = k[\text{H}_3\text{AsO}_3]^m[\text{Ce(IV)}]^n[\text{I}^-]^p$$

Burada m , n ve p tam sayılardır.

3.3.2. m , n ve p değerlerini belirleyiniz ve k 'nın değerini hesaplayınız (birimlerini belirtmeyi unutmayınız).

1.000 g iyotlu tuz örneği, 10.00 cm^3 çözelti elde edilecek şekilde suda çözülür. Bu çözeltiden alınan 0.0500 cm^3 'lük bir kısım, $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ içindeki $1.000 \text{ cm}^3 0.025 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_3\text{AsO}_3$ çözeltisi ile $0.800 \text{ cm}^3 0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ çözeltisinin karışımına eklenir. Bu karışıma, $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ içindeki $0.200 \text{ cm}^3 0.0120 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ çözeltisi eklenir ve 405 nm 'deki absorbans 25.0°C 'de zamanın fonksiyonu olarak ölçülür:



t, s	A_{405}
0	0.756
20	0.531
40	0.373
60	0.262
80	0.185
100	0.129

3.3.3. Bu tuz örneğinin iyotlanma düzeyini ppm cinsinden hesaplayınız.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

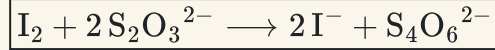
Cevaplar

Türlerin adları ve SMILES gösterimleri çözümün ilgili kısımlarında verilmiştir. Aşağıdaki denge sabitlerinde derişim esas alınmıştır.

• 3.1.1



- 3.1.2



- 3.1.3 37.3 ppm iyot.

- 3.2.1

$$K_{\text{spI}} \approx 1.5 \times 10^{-16} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$$

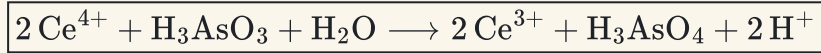
- 3.2.2

$$K_{\text{spCl}} \approx 1.8 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$$

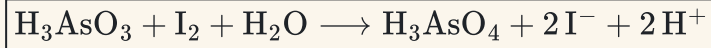
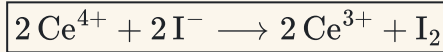
- 3.2.3

$$K_f \approx 1.1 \times 10^5 \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2}$$

- 3.3.1 Toplam tepkime:



Olası bir katalitik çevrim şöyledir:



- 3.3.2

$$m = 0, \quad n = 1, \quad p = 1$$

$$k \approx 2.0 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Burada hız, seryum(IV)'ün tükenme hızı, $-d[\text{Ce}^{4+}]/dt$, olarak tanımlanmıştır.

- 3.3.3 Yaklaşık 46 ppm iyot.

Çözüm

Sayısal hesaplamalarda $M(\text{I}) = 126.90 \text{ g mol}^{-1}$ kullanılmıştır. 25.0°C 'de $2.303RT/F = 0.05916 \text{ V}$ 'tur.

Aşağıdaki SMILES gösterimleri atomların bağlanma biçimini veya iyonik bileşimi belirtir. Sulu ortamda solvasyonu, kristal örgüleri veya metinde açıklanan elektron aktarımlarını kodlamazlar.

3.1.1

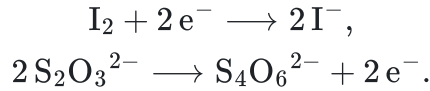
İyodatta iyodun yükseltgenme basamağı +5, iyodürde ise -1'dir. Her ikisi de yükseltgenme basamağı sıfır olan moleküler iyodu oluşturur. Dolayısıyla bir iyodat iyonu, beş iyodür iyonunun verdiği beş elektronu alır. Asidik çözeltide oksijen ve hidrojen denkleştirildiğinde şu denklem elde edilir:



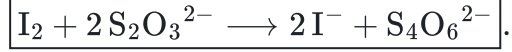
Bu türler iyodat, IO_3^- , $[\text{O}-]\text{I}(=\text{O})=\text{O}$; iyodür, I^- , $[\text{I}-]$; proton, H^+ , $[\text{H}+]$; moleküler iyot, I_2 , II ; ve su, H_2O , O 'dur.

3.1.2

İyot iyodüre indirgenirken iki tiyosülfat iyonu bir tetratiyonat iyonuna yükseltgenir:



Bu yarı tepkimeler toplandığında şu denklem elde edilir:



Tiyosülfatın, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SMILES gösterimi $[\text{O}-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{S}-]$ 'dir. Tetratiyonatın, $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, SMILES gösterimi $[\text{O}-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})\text{SSS}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-]$ 'dir.

3.1.3

Bir mol iyodat, her biri iki mol tiyosülfat tüketen üç mol iyot oluşturur. Bu nedenle,

$$n(\text{IO}_3^-) = \frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{6}.$$

Kullanılan tiyosülfat miktarı şöyledir:

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = (0.00235 \text{ mol dm}^{-3})(7.50 \times 10^{-3} \text{ dm}^3) = 1.7625 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

Dolayısıyla,

$$n(\text{IO}_3^-) = 2.9375 \times 10^{-6} \text{ mol}.$$

Her iyodat iyonu bir iyot atomu içerir. Bu nedenle tuzda başlangıçta bulunan iyodun kütlesi şöyledir:

$$m_{\text{I}} = (2.9375 \times 10^{-6})(126.90) = 3.7277 \times 10^{-4} \text{ g} = 0.37277 \text{ mg}.$$

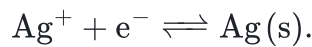
Reaktif olarak eklenen iyodür, örnekte başlangıçta bulunan iyoda dahil edilmez. Buna göre,

$$\text{iyotlanma düzeyi} = \frac{0.37277 \text{ mg}}{0.010000 \text{ kg}} = \boxed{37.3 \text{ ppm}}.$$

Bu değer, belirtilen 25–55 ppm aralığındadır.

3.2.1

Gümüş elektrot için,



Gümüş(I) iyonunun SMILES gösterimi $[\text{Ag}^+]$ 'dir; elementel gümüş $[\text{Ag}]$ olarak gösterilir.

İki elektrodun standart elektrot potansiyelleri aynıdır ve potansiyelleri birbirinden çıkarıldığında bu terimler birbirini götürür. Referans derişim $1.000 \text{ mol dm}^{-3}$ olduğunda,

$$E = 0.05916 \log_{10} \left(\frac{[\text{Ag}^+]}{1.000 \text{ mol dm}^{-3}} \right).$$

Rapor edilen değer $|E| = -E$ olduğundan,

$$\boxed{[\text{Ag}^+] = 10^{-|E|/0.05916} \text{ mol dm}^{-3}}.$$

A deneyinde $10.0 \mu\text{mol}$ gümüş eklenen noktayı seçelim. Başlangıçtaki iyodür miktarı da şöyledir:

$$(1.000 \text{ dm}^3)(1.00 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}) = 10.0 \mu\text{mol}.$$

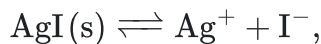
Dolayısıyla bu nokta eşdeğerlik noktasıdır. Klorür kompleksleri yoktur ve gümüş ile iyodürün analitik miktarlarının eşit olması şu koşulu gerektirir:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{I}^-].$$

$|E| = 0.468 \text{ V}$ kullanıldığında,

$$[\text{Ag}^+] = 10^{-0.468/0.05916} = 1.23 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Şu çözünme dengesi için,



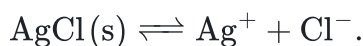
şunu elde ederiz:

$$K_{\text{spI}} = [\text{Ag}^+][\text{I}^-] = (1.23 \times 10^{-8})^2 = \boxed{1.5 \times 10^{-16} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}}.$$

Gümüş(I) iyodürün, AgI , iyonik bileşimini gösteren SMILES ifadesi $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{I}^-]$ 'dir; bu ifade kristal örgüsünü temsil etmez.

3.2.2

B deneyinde potansiyel $|E| = 0.517 \text{ V}$ değerinde sabitlenir. Bu plato, gümüş klorürün çöktüğünü gösterir:



Yüksek olan klorür derişimi yaklaşık $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ olarak kalır; dolayısıyla katı gümüş klorürle bir arada bulunması, serbest gümüş derişimini sabitler.

Plato potansiyelinden,

$$[\text{Ag}^+] = 10^{-0.517/0.05916} = 1.82 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Bunun sonucunda,

$$K_{\text{spCl}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = (1.82 \times 10^{-9})(0.100) = \boxed{1.8 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}}.$$

Klorürün SMILES gösterimi $[\text{Cl}^-]$ 'dir. Gümüş(I) klorürün, AgCl , iyonik bileşimini gösteren SMILES ifadesi $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$ 'dir.

3.2.3

B deneyinde $10.0 \mu\text{mol}$ gümüş eklenen ve $|E| = 0.558 \text{ V}$ olan noktayı seçelim. Serbest gümüş derişimi şöyledir:

$$[\text{Ag}^+] = 10^{-0.558/0.05916} = 3.70 \times 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Bu noktada gümüş klorür henüz çökmemiştir; çünkü

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \approx 3.70 \times 10^{-11} < K_{\text{spCl}}.$$

Katı gümüş iyodür mevcuttur ve buradan şu sonuç elde edilir:

$$[\text{I}^-] = \frac{K_{\text{spI}}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{1.51 \times 10^{-16}}{3.70 \times 10^{-10}} = 4.08 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

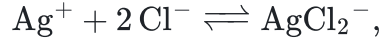
Gümüş ve iyodürün toplam miktarları eşittir. Kütle denklikleri birbirinden çıkarıldığında gümüş iyodür çökeleğine ait terimler birbirini götürür ve geriye şu kalır:

$$[\text{I}^-] = [\text{Ag}^+] + [\text{AgCl}_2^-].$$

Bu nedenle,

$$[\text{AgCl}_2^-] = 4.08 \times 10^{-7} - 3.70 \times 10^{-10} \approx 4.07 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Şu denge için,



oluşum sabiti şöyledir:

$$K_f = \frac{[\text{AgCl}_2^-]}{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]^2}.$$

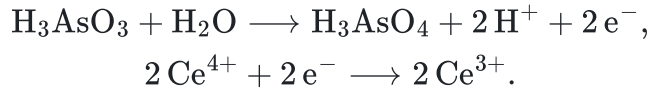
Komplekse bağlanan klorür, $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ ile karşılaştırıldığında ihmal edilebilir; dolayısıyla

$$K_f = \frac{4.07 \times 10^{-7}}{(3.70 \times 10^{-10})(0.100)^2} = \boxed{1.1 \times 10^5 \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2}}.$$

Kompleks, koordinatif bağları gösteren SMILES ifadesi $[\text{Cl}-] \rightarrow [\text{Ag}+] < - [\text{Cl}-]$ olan dikloridoarjantat(I), AgCl_2^- , iyonudur. Koordinasyon geometrisi doğrusaldır; bu geometri SMILES gösteriminde belirtilmez.

3.3.1

Arsenik, iki elektron vererek +3'ten +5'e yükseltgenir. Her seryum(IV) iyonu bir elektron alır:



Dolayısıyla toplam tepkime şöyledir:

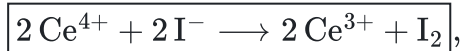


Burada ilk kez karşılaşılan türler şunlardır:

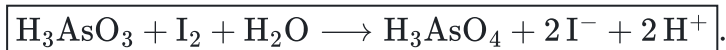
Tür	Adı	SMILES
H_3AsO_3	Arsenöz asit	$\text{O}[\text{As}](\text{O})\text{O}$
H_3AsO_4	Arsenik asit	$\text{O}=[\text{As}](\text{O})(\text{O})\text{O}$
Ce^{4+}	Seryum(IV) iyonu	$[\text{Ce}+4]$
Ce^{3+}	Seryum(III) iyonu	$[\text{Ce}+3]$

Arseniğin çevresindeki oksijen atomları, arsenöz asitte üçgen piramit, arsenik asitte ise yaklaşık tetrahedral bir düzenlenmeye sahiptir.

Olası bir katalitik çevrim, iyodürün seryum(IV) tarafından yükseltgenmesinden,



ve ardından iyodun arsenöz asit tarafından indirgenmesinden oluşur:



Bu tepkimeler toplandığında hem iyot hem de iyodür birbirini götürür ve toplam tepkime yeniden elde edilir. İyodür yeniden oluşur ve böylece katalizör olarak işlev görebilir. Bu denkleştirilmiş basamaklar, olası bir redoks çevrimini betimler; bunların elementer tepkimeler olması gerekmez.

3.3.2

Beer–Lambert yasasına göre,

$$A_{405} = \varepsilon l[\text{Ce}^{4+}],$$

dolayısıyla absorbans seryum(IV) derişimiyle doğru orantılıdır.

Arsenöz asit önemli ölçüde aşırı miktardadır. Seryum(IV)'ün tamamen tükenmesi bile 1. deneydeki arsenöz asidin yalnızca

$$\frac{[\text{Ce}^{4+}]_0}{2[\text{H}_3\text{AsO}_3]_0} = \frac{0.00120}{2(0.01250)} = 0.0480$$

oranında, yani %4.80'inin tüketilmesine yol açar. Diğer deneylerde de aynı oran geçerlidir. Bu nedenle kinetik dereceler belirlenirken derişimi yaklaşık olarak sabit kabul edilebilir.

$\ln A_{405}$ 'in zamana karşı grafikleri yaklaşık olarak doğrusaldır. Dolayısıyla seryum(IV), birinci dereceden azalma gösterir:

$$-\frac{d[\text{Ce}^{4+}]}{dt} = k_{\text{obs}}[\text{Ce}^{4+}], \quad \ln A_{405}(t) = \ln A_{405}(0) - k_{\text{obs}}t.$$

Buna göre,

$$\boxed{n = 1}.$$

İlk ölçümden önceki değişken gecikme, eğimi değil, doğrunun düşey eksenini kestiği değeri etkiler. Bu nedenle ölçülen $A_{405}(0)$, karıştırmanın hemen sonrasındaki absorbansla özdeş kabul edilmemelidir.

Altı noktanın tümü kullanılarak yapılan doğrusal uyumlar şu sonuçları verir:

Deney	$k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$
1	2.820×10^{-2}
2	3.007×10^{-2}
3	1.455×10^{-2}

Örneğin, 1. deneyin başlangıç ve son noktaları esasen aynı sonucu verir:

$$k_{\text{obs},1} = \frac{\ln(0.621/0.037)}{100 \text{ s}} = 2.820 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}.$$

$n = 1$ olduğunda,

$$k_{\text{obs}} = k[\text{H}_3\text{AsO}_3]^m[\text{I}^-]^p.$$

1. ve 2. deneylerde iyodür derişimi aynıdır. Arsenöz asit derişiminin yarıya indirilmesi, k_{obs} 'u yaklaşık olarak değiştirmemektedir. Dereceler tam sayı olduğundan,

$$\boxed{m = 0}.$$

1. ve 3. deneylerde başlangıçtaki arsenöz asit ve seryum(IV) derişimleri aynıdır. İyodür derişiminin yarıya indirilmesi, k_{obs} 'u yaklaşık olarak yarıya indirir:

$$\frac{k_{\text{obs},1}}{k_{\text{obs},3}} \approx 1.94, \quad \frac{[\text{I}^-]_{0,1}}{[\text{I}^-]_{0,3}} \approx 2.00.$$

Bu nedenle,

$$p = 1.$$

Seryum(IV)'ün tükenme hızı kullanıldığında hız bağıntısı şöyledir:

$$-\frac{d[\text{Ce}^{4+}]}{dt} = k[\text{Ce}^{4+}][\text{I}^-].$$

Her bir deneyden elde edilen k tahminleri şöyledir:

$$\begin{aligned} k_1 &= \frac{0.02820}{1.43 \times 10^{-6}} = 1.97 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}, \\ k_2 &= \frac{0.03007}{1.43 \times 10^{-6}} = 2.10 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}, \\ k_3 &= \frac{0.01455}{7.16 \times 10^{-7}} = 2.03 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}. \end{aligned}$$

Bu sonuçlar şu temsili değeri destekler:

$$k \approx 2.0 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

3.3.3

Bilinmeyen örnekte de absorbans üstel olarak azalır. Başlangıç ve son noktalardan,

$$k_{\text{obs, sample}} = \frac{\ln(0.756/0.129)}{100 \text{ s}} = 1.768 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}.$$

$k_{\text{obs}} = k[\text{I}^-]$ olduğundan,

$$[\text{I}^-]_{\text{mixture}} = \frac{1.768 \times 10^{-2}}{2.0 \times 10^4} \approx 8.84 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Toplam tepkime hacmi, tuz çözeltisinden alınan kısmı da içerir:

$$V_{\text{mixture}} = 0.0500 + 1.000 + 0.800 + 0.200 = 2.050 \text{ cm}^3.$$

Dolayısıyla alınan kısımdaki iyodür miktarı şöyledir:

$$n_{\text{aliquot}} = (8.84 \times 10^{-7})(2.050 \times 10^{-3}) \approx 1.81 \times 10^{-9} \text{ mol}.$$

Alınan kısım, stok çözeltinin 0.0500/10.00 oranındaki bölümünü temsil eder; dolayısıyla başlangıçtaki 1.000 g tuz örneği şu miktarı içerir:

$$n_{\text{I}} = n_{\text{aliquot}} \frac{10.00}{0.0500} \approx 3.62 \times 10^{-7} \text{ mol}.$$

Buna göre iyot kütlesi şöyledir:

$$m_{\text{I}} = (3.62 \times 10^{-7})(126.90) \approx 4.60 \times 10^{-5} \text{ g} = 0.0460 \text{ mg}.$$

Son olarak,

$$\text{iyotlanma düzeyi} = \frac{0.0460 \text{ mg}}{0.001000 \text{ kg}} \approx \boxed{46 \text{ ppm}}.$$

Bu örnek de belirtilen 25–55 ppm aralığındadır.

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

Soru 4: Kinetik: su arıtımı ve farmasötik ürünlerin bozunması

Kinetik çalışmaların su arıtımında uygulanması

Endüstriyel atıklar su kirliliğinin başlıca nedenlerinden biridir ve atık su arıtımını tasarlamak amacıyla laboratuvarında kinetik çalışmalar yürütülür. Endüstriyel bir çözücü ve yan ürün olan, daha yaygın olarak dioksan ($C_4H_8O_2$) adıyla bilinen 1,4-dioksan, önemli bir su kirleticisidir. Peroksodisülfat, ozon veya hidrojen peroksit gibi yükseltgenler kullanılarak zararsız kimyasallara yükseltgenebilir.

Yükseltgen olarak potasyum peroksodisülfat ($K_2S_2O_8$) ve katalizör olarak $AgNO_3$ kullanılarak $T = 303.15$ K sıcaklıkta gerçekleştirilen dioksanın yükseltgenmesine ilişkin kinetik çalışmada elde edilen veriler aşağıda verilmiştir. Tepkime, tepkimeye girmemiş peroksodisülfat miktarının belirlenmesiyle izlenmiştir. Bu çalışmada kullanılan $AgNO_3$ derişimi $1.00 \cdot 10^{-3} \text{ mmol dm}^{-3}$ idi.

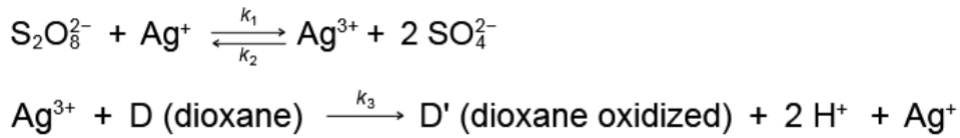
Deney	Dioksan / mmol dm^{-3}	$K_2S_2O_8$ / mmol dm^{-3}	Başlangıç hızı / $\text{mmol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$
1	0.0100	2.50	$1.661 \cdot 10^{-2}$
2	0.0100	5.10	$3.380 \cdot 10^{-2}$
3	0.00500	13.8	$9.200 \cdot 10^{-2}$
4	0.0110	13.8	$9.201 \cdot 10^{-2}$

Birçok ülkede içme suyunda kabul edilen en yüksek dioksan düzeyi $0.35 \mu\text{g dm}^{-3}$ olarak belirtilmiştir.

Bir su örneğinin başlangıç dioksan derişimi $40.00 \mu\text{g dm}^{-3}$ değerindedir. 1 mol dioksanın yükseltgenmesi için 1 mol peroksodisülfat gerektiğini varsayınız. Bu çalışmada kullanılan $AgNO_3$ derişimi $1.00 \times 10^{-3} \text{ mmol dm}^{-3}$ idi.

4.1.1. $K_2S_2O_8$ başlangıç derişimi $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ ise, 303.15 K sıcaklıkta kabul edilen dioksan düzeyine ulaşmak için yükseltgenme işleminin kaç dakika sürmesi gerektiğini hesaplayınız. Yukarıdaki verilerden elde edilen hız yasasının bu koşullarda geçerli olduğunu varsayınız.

Dioksanın peroksodisülfatla yükseltgenmesi için çeşitli mekanizmalar önerilmiştir. Misra ve Ghosh (1963) aşağıdaki mekanizmayı önermiştir:



4.1.2 $Ag(III)$ 'ün kararlı hâlde olduğunu varsayarak dioksanın yükseltgenmesine ilişkin hız denklemini türetiniz.

4.1.3 Aşağıdakilerden hangisi/hangileri doğrudur?

A) **4.1.2**'de verilen mekanizmaya dayanan hız denklemi, çok yüksek dioksan derişimlerinde **4.1.1**'deki deneysel verilerle uyumludur.

B) **4.1.2**'de verilen mekanizmaya dayanan hız denklemi, çok düşük dioksan derişimlerinde **4.1.1**'deki deneysel verilerle uyumludur.

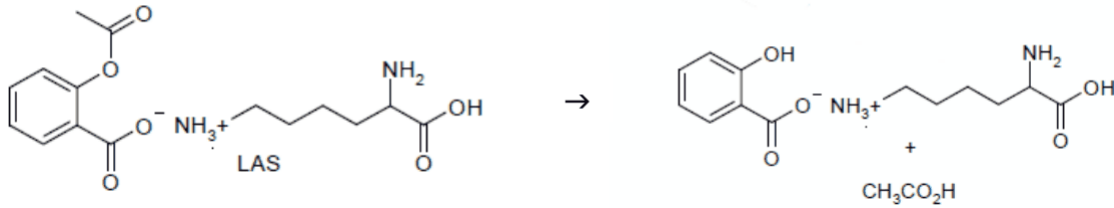
C) Çok yüksek dioksan derişimlerinde gözlenen hız sabitinin birimi $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ olur.

D) Çok düşük dioksan derişimlerinde gözlenen hız sabitinin birimi $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ olur.

Farmasötik ürünlerin bozunması – kinetik açıdan genel bir bakış

Kinetik çalışmalar, bir farmasötik ürünün raf ömrünün belirlenmesinde önemlidir. Çeşitli kimyasal tepkimeler farmasötik ürünlerin raf ömrünü etkileyebilir ve bu tepkimelerin hızları pH, sıcaklık, nem gibi koşullara bağlıdır.

Lizin asetilsalisilat (LAS), Aspegic ticari adıyla ağrı kesici ve iltihap giderici bir ilaç olarak reçete edilir. LAS hidroliz olduğunda lizin salisilat ve asetik asit oluşur.



LAS'ın hidrolizi üç farklı yoldan gerçekleşebilir: (a) asit katalizli, (b) katalizörsüz ve (c) baz katalizli.

$[\text{LAS}]$, t anındaki LAS derişimini gösteriyorsa, hidroliz tepkimesinin toplam hızı şu şekilde yazılabilir:

$$-\frac{d[\text{LAS}]}{dt} = k_{\text{H}}[\text{LAS}][\text{H}^+] + k_{\text{O}}[\text{LAS}] + k_{\text{OH}}[\text{LAS}][\text{OH}^-]$$

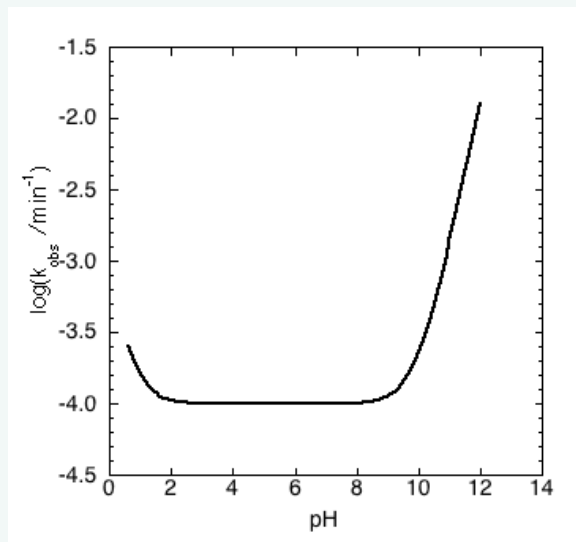
Burada k_{H} , k_{O} ve k_{OH} , sırasıyla asit katalizli, katalizörsüz ve baz katalizli hidroliz yollarının hız sabitleridir. Toplam hız sabiti şöyle tanımlanır:

$$-\frac{d[\text{LAS}]}{dt} = k_{\text{obs}}[\text{LAS}]$$

4.2.1 k_{obs} için k_{H} , k_{O} , k_{OH} ve $[\text{H}^+]$ cinsinden bir ifade yazınız.

LAS'ın hidrolizi, 298.15 K sıcaklıkta çeşitli pH değerlerinde (0.50 ile 13.0 arasında) gerçekleştirilmiştir. LAS'ın başlangıç derişiminin çok düşük olması, tepkime boyunca pH'ın değişmemesini sağlamıştır.

Aşağıdaki grafik, LAS hidrolizinin pH'a bağımlılığını göstermektedir.



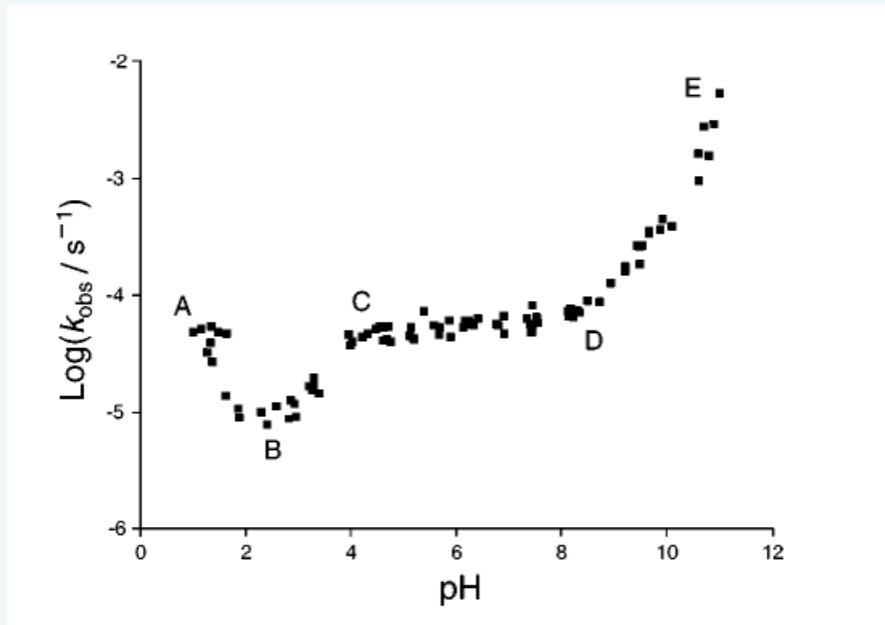
4.2.2 Aşağıdakilerden hangisi/hangileri doğrudur?

- A) pH = 12'de $k_{\text{obs}} \approx k_0$
B) pH = 5.0'da $k_{\text{obs}} \approx k_0$
C) pH 0.50'den 1.0'a değiştirildiğinde tepkime hızı artar.
D) pH 10'dan 12'ye değiştirildiğinde tepkime hızı artar.

4.2.3 Grafiği ve aşağıda verilen verileri kullanarak k_{H} , k_0 ve k_{OH} değerlerini hesaplayınız. Birimleri mutlaka belirtiniz.

pH	1.300	5.300	12.180
$\log(k_{\text{obs}}/\text{min}^{-1})$	-3.886	-4.000	-1.726

Daha yaygın olarak aspirin adıyla bilinen asetilsalisilik asit, ateşi, ağrıyı ve iltihabı azaltmak için sıklıkla kullanılan bir ilaçtır. LAS gibi aspirinin hidrolizi de pH'a bağlı olarak farklı yollardan gerçekleşebilir. Aspirin hidrolizinin 333.15 K sıcaklıktaki pH-hız profili aşağıda verilmiştir:



Aşağıda aspirin hidrolizi için olası tepkimeler verilmiştir. pH'a bağlı olarak bu tepkimelerden biri veya birkaçı baskın olacaktır.

- I. $\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_4\text{COOH} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{HOC}_6\text{H}_4\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}^+$
- II. $\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_4\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOC}_6\text{H}_4\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COOH}$
- III. $\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_4\text{COOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{HOC}_6\text{H}_4\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COO}^-$
- IV. $\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_4\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{HOC}_6\text{H}_4\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COOH}$
- V. $\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_4\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOC}_6\text{H}_4\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COO}^-$
- VI. $\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_4\text{COO}^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO}^- + \text{CH}_3\text{COO}^-$

4.3.1 pH-hız profili grafiğini ve yukarıda verilen tepkimeleri kullanarak aşağıdaki ifadelerden hangisinin/hangilerinin doğru olduğunu belirtiniz. (333.15 K sıcaklıkta aspirinin $\text{p}K_{\text{a}}$ değeri = 3.57)

- a) C-D bölgesinde IV tepkimesi baskındır
- b) C-D bölgesinde V tepkimesi baskındır
- c) D-E bölgesinde VI tepkimesi baskındır
- d) A-B bölgesinde II tepkimesi baskındır

Aspirin hidrolizi için k_{obs} değerinin pH'a karşı grafiğinin belirli bir pH'ta minimum gösterdiği doğrulanmıştır. 290.15 K sıcaklıkta I, II ve III tepkimeleri için aşağıdaki hız sabitleri belirlenmiştir:

k_{H} (I tepkimesi)	k_0 (II tepkimesi)	k_{OH} (III tepkimesi)
$1.99 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ day}^{-1}$	$2.29 \times 10^{-4} \text{ day}^{-1}$	$3.18 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ day}^{-1}$

Suyun 290.15 K sıcaklıktaki iyon çarpımı 1.0×10^{-14} olarak alınabilir.

4.3.2 Yalnızca I, II ve III tepkimelerinin gerçekleştiğini varsayarak minimumdaki pH değerini hesaplayınız.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

Burada D dioksani gösterir ve $K_{\text{w}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$ şeklindedir.

- **4.1.1:** $t \approx 14.2 \text{ min.}$
- **4.1.2:**

$$-\frac{d[D]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{Ag}^+][D]}{k_2 [\text{SO}_4^{2-}]^2 + k_3 [D]}.$$

- **4.1.3:** A ve C.
- **4.2.1:**

$$k_{\text{obs}} = k_{\text{H}}[\text{H}^+] + k_0 + \frac{k_{\text{OH}}K_{\text{w}}}{[\text{H}^]}.$$

- **4.2.2:** B ve D.
- **4.2.3:**

$$k_{\text{H}} \approx 5.99 \times 10^{-4} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1},$$

$$k_0 \approx 1.00 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}, \quad k_{\text{OH}} \approx 1.24 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}.$$

- **4.3.1:** b ve c.
- **4.3.2:** $\text{pH}_{\text{min}} \approx 2.40.$

Çözüm

Aşağıda kullanılan kimyasal türler burada listelenmiştir. Birbirine bağlı olmayan SMILES bileşenleri, bir tuzun iyonlarını temsil eder. Lizin tuzları, soruda çizilen protonlanma biçimini korur; çizimde lizin stereokimyası belirtilmemiştir.

Tür	SMILES
1,4-Dioksan	O1CCOCC1

Tür	SMILES
Potasyum peroksodisülfat	[K+] . [K+] . [O-] S(=O) (=O) OOS(=O) (=O) [O-]
Peroksodisülfat iyonu	[O-] S(=O) (=O) OOS(=O) (=O) [O-]
Gümüş(I) nitrat	[Ag+] . [O-] [N+] (=O) [O-]
Gümüş(I) iyonu	[Ag+]
Gümüş(III) iyonu	[Ag+3]
Sülfat iyonu	[O-] S(=O) (=O) [O-]
Hidrojen iyonu (proton)	[H+]
Su	O
Hidronyum iyonu	[OH3+]
Hidroksit iyonu	[OH-]
Lizin asetilsalisilat (LAS)	CC(=O)Oc1ccccc1C(=O) [O-] . [NH3+] CCCCC(N)C(=O)O
Lizin salisilat	O=C([O-])c1ccccc1O . [NH3+] CCCCC(N)C(=O)O
Asetilsalisilik asit (aspirin)	CC(=O)Oc1ccccc1C(=O)O
Asetilsalisilat iyonu	CC(=O)Oc1ccccc1C(=O) [O-]
Salisilik asit	O=C(O)c1ccccc1O
Salisilat iyonu	O=C([O-])c1ccccc1O
Asetik asit	CC(=O)O
Asetat iyonu	CC(=O) [O-]

4.1.1

Belirtilen katalizör derişiminde deneysel hız yasasını şöyle yazalım:

$$r = k_{app}[S_2O_8^{2-}]^m[D]^n.$$

1 ve 2 numaralı deneylerde dioksan derişimi aynıdır; dolayısıyla

$$m = \frac{\ln(3.380/1.661)}{\ln(5.10/2.50)} = 0.9965 \approx 1.$$

3 ve 4 numaralı deneylerde peroksodisülfat derişimi aynıdır; dolayısıyla

$$n = \frac{\ln(9.201/9.200)}{\ln(0.0110/0.00500)} \approx 0.$$

Böylece tepkime, peroksodisülfata göre birinci dereceden ve dioksana göre sıfırıncı derecedendir:

$$r = k_{app}[S_2O_8^{2-}].$$

1 numaralı deney kullanılırsa,

$$k_{app} = \frac{1.661 \times 10^{-2} \text{ mmol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}}{2.50 \text{ mmol dm}^{-3}} = 6.644 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}.$$

Diğer deneyler de birbirine çok yakın değerler verir. Hem kinetik deneylerde hem de su artımı örneğinde

$$[AgNO_3] = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mmol dm}^{-3} = 1.00 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3},$$

derişimi kullanıldığından, belirtilen varsayım altında deneysel sabit doğrudan uygulanabilir.

$M(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) \approx 88.1 \text{ g mol}^{-1}$ kullanılarak,

$$[D]_0 = \frac{40.00 \times 10^{-6} \text{ g dm}^{-3}}{88.1 \text{ g mol}^{-1}} = 4.54 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3},$$

$$[D]_f = \frac{0.35 \times 10^{-6}}{88.1} = 3.97 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Verilen 1:1 stokiyometri, son peroksodisülfat derişimini verir:

$$\begin{aligned} f &= [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 - ([D]_0 - [D]_f) \\ &= 5.0 \times 10^{-6} - 4.50 \times 10^{-7} \\ &= 4.55 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

Peroksodisülfatın birinci dereceden tükenme hız denkleminin integrali alındığında,

$$\ln \frac{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0}{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_f} = k_{\text{app}} t.$$

Dolayısıyla,

$$t = \frac{\ln(5.0 \times 10^{-6} / 4.55 \times 10^{-6})}{6.644 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}} \approx 14.2 \text{ min.}$$

4.1.2

Ag^{3+} ara ürünü, ilk basamağın ileri yönünde oluşur; bu basamağın ters yönünde ve dioksanın yükseltgenmesiyle tüketilir. Kararlı hâl denklemleri şöyledir:

$$\frac{d[\text{Ag}^{3+}]}{dt} = k_1[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{Ag}^+] - k_2[\text{Ag}^{3+}][\text{SO}_4^{2-}]^2 - k_3[\text{Ag}^{3+}][D] \approx 0.$$

Sülfat derişiminin karesi, ters yöndeki elementer basamakta iki sülfat iyonunun bulunmasından kaynaklanır. Yeniden düzenlenirse,

$$[\text{Ag}^{3+}] = \frac{k_1[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{Ag}^+]}{k_2[\text{SO}_4^{2-}]^2 + k_3[D]}.$$

Dioksan ikinci basamakta tüketildiğinden,

$$-\frac{d[D]}{dt} = k_3[\text{Ag}^{3+}][D].$$

Böylece

$$-\frac{d[D]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{Ag}^+][D]}{k_2[\text{SO}_4^{2-}]^2 + k_3[D]}.$$

Aynı kararlı hâl yaklaşımı altında peroksodisülfatın net tükenme hızı da bu hıza eşittir.

4.1.3

Çok yüksek dioksan derişiminde,

$$k_3[D] \gg k_2[\text{SO}_4^{2-}]^2,$$

olduğundan

$$r \approx k_1[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{Ag}^+].$$

Bu ifade, dioksana göre sıfırıncı dereceden ve peroksodisülfata göre birinci derecedendir; sabit katalizör derişimindeki deneysel verilerle uyumludur. **A doğrudur.**

Bu sınır durumundaki mekanizmaya dayalı hız yasasının katsayısı k_1 'dir. Birimi doğrudan hız yasasından bulunur:

$$[k_1] = \frac{\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}}{(\text{mol dm}^{-3})^2} = \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}.$$

Bu nedenle **C doğrudur.** Buna karşılık 4.1.1'de sabit katalizör derişiminde kullanılan katsayı $k_{\text{app}} = k_1[\text{Ag}^+]$ olup birimi zamanın tersidir.

Çok düşük dioksan derişiminde,

$$k_3[D] \ll k_2[\text{SO}_4^{2-}]^2,$$

ve

$$r \approx \frac{k_1 k_3}{k_2} \frac{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{Ag}^+][D]}{[\text{SO}_4^{2-}]^2}.$$

Bu ifade, dioksana birinci dereceden bağımlılık öngörür; dolayısıyla **B yanlıştır.**

Elementer basamakların hız sabitlerinin birimleri şöyledir:

$$[k_1] = [k_3] = \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}, \quad [k_2] = \text{dm}^6 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}.$$

Sonuç olarak, düşük dioksan derişimi için yukarıda verilen hız yasasındaki $k_1 k_3 / k_2$ katsayısının birimi s^{-1} olur. Sülfat derişimi sabit tutulup bu katsayıya dâhil edilirse katsayının birimi $\text{dm}^6 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$ olur.

Bu nedenle, gümüş derişiminin açıkça yer aldığı sınır durumundaki mekanizmaya dayalı hız yasası için **D yanlıştır.**

A ve C

4.2.1

Soru metninde k_0 olarak da gösterilen katalizörsüz yolun hız sabitini k_0 ile gösterelim. [LAS] ortak çarpan olarak dışarı alındığında

$$k_{\text{obs}} = k_{\text{H}}[\text{H}^+] + k_0 + k_{\text{OH}}[\text{OH}^-].$$
$$[\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{w}}}{[\text{H}^+]},$$

olduğundan istenen ifade şöyledir:

$$k_{\text{obs}} = k_{\text{H}}[\text{H}^+] + k_0 + \frac{k_{\text{OH}}K_{\text{w}}}{[\text{H}^+]}$$

Sabit pH'ta üç katkı da sabittir; bu da LAS'ın birinci dereceden tükenmesini sağlar.

4.2.2

pH 12'de, bazik bölgedeki yükselen kol baz katalizli katkının büyük olduğunu gösterir; dolayısıyla $k_{\text{obs}} \neq k_0$: **A yanlıştır.**

pH 5.0'da grafik, katalizörsüz hidrolizin baskın olduğu, neredeyse yatay platoda yer alır: **B doğrudur.**

pH'ın 0.50'den 1.0'a yükseltilmesi $[\text{H}^+]$ derişimini ve asit katalizli katkısı azaltır. Grafik, hız sabitinin azaldığını gösterir: **C yanlıştır.**

pH'in 10'dan 12'ye yükseltilmesi $[\text{OH}^-]$ derişimini ve baz katalizli katkısı artırır: **D doğrudur.**

B ve D

4.2.3

298.15 K sıcaklıkta şu değeri kullanalım:

$$K_w = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}.$$

Ölçülen hız sabitleri şöyledir:

$$\begin{aligned} k_{\text{obs}}(1.300) &= 10^{-3.886} = 1.30017 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}, \\ k_{\text{obs}}(5.300) &= 10^{-4.000} = 1.00000 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}, \\ k_{\text{obs}}(12.180) &= 10^{-1.726} = 1.87932 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}. \end{aligned}$$

pH 5.300'deki platodan

$$k_0 \approx 1.00 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}.$$

pH 1.300'de hidroksit katkısı ihmal edilebilir, ancak katalizörsüz katkı korunmalıdır:

$$k_H \approx \frac{k_{\text{obs}} - k_0}{[\text{H}^+]}.$$

Dolayısıyla,

$$\begin{aligned} k_H &\approx \frac{1.30017 \times 10^{-4} - 1.00000 \times 10^{-4}}{10^{-1.300}} \\ &= 5.989 \times 10^{-4} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}. \end{aligned}$$

Böylece

$$k_H \approx 5.99 \times 10^{-4} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}.$$

pH 12.180'de,

$$[\text{OH}^-] = 10^{12.180-14.000} = 1.51356 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Asit katalizli katkı ihmal edilebilir; dolayısıyla

$$\begin{aligned} k_{\text{OH}} &\approx \frac{k_{\text{obs}} - k_0}{[\text{OH}^-]} \\ &= \frac{1.87932 \times 10^{-2} - 1.00000 \times 10^{-4}}{1.51356 \times 10^{-2}} \\ &= 1.23505 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}. \end{aligned}$$

Böylece

$$k_{\text{OH}} \approx 1.24 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}.$$

Tüm katkılar korunarak üç denklemin birlikte çözülmesi de belirtilen sonuçların aynısını verir.

4.3.1

Aspirin ile eşlenik bazı arasındaki ilişki şöyledir:

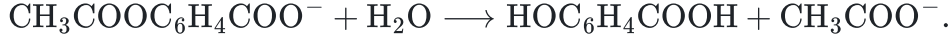


Dolayısıyla

$$\frac{[\text{asetilsalisilat}]}{[\text{aspirin}]} = 10^{\text{pH}-3.57}.$$

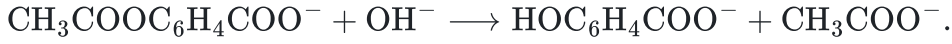
$\text{p}K_a$ değerinin altında nötr aspirin baskındır; bu değerin üzerinde asetilsalisilat giderek daha baskın hâle gelir.

C–D bölgesinde substrat esas olarak asetilsalisilatıdır ve hız yaklaşık olarak pH'tan bağımsızdır. Bu durum, asetilsalisilatın suyla hidrolizi olan V tepkimesini destekler:



IV tepkimesi hidronyum içerir ve anyonik substrat baskın hâle geldikten sonra pH yükseldikçe hızın azalmasına yol açar. Bu nedenle **a yanlış, b doğrudur**.

D–E bölgesinde hız, pH ile belirgin biçimde artar. Substrat asetilsalisilat olarak kalırken hidroksit derişimi artar. Bu durum VI tepkimesini destekler:



Bu nedenle **c doğrudur**.

A–B bölgesinde aspirin esas olarak nötrdür ve çözelti daha az asidik hâle geldikçe hız düşer. Bu, asit katalizli I tepkimesinin karakteristik özelliğidir:



Nötr aspirinin suyla hidrolizi olan II tepkimesi, bu bölgede yaklaşık olarak pH'tan bağımsız bir katkı sağlardı. Bu nedenle **d yanlıştır**.

Gösterilen üç hidroliz denkleminin tümünde atomlar ve yük korunur.

b ve c

4.3.2

Yalnızca I, II ve III tepkimelerini içeren, belirtilen model altında,

$$k_{\text{obs}} = k_{\text{H}}[\text{H}^+] + k_0 + \frac{k_{\text{OH}}K_{\text{w}}}{[\text{H}^]}.$$

$h = [\text{H}^+] > 0$ olsun. Minimumda,

$$\frac{dk_{\text{obs}}}{dh} = k_{\text{H}} - \frac{k_{\text{OH}}K_{\text{w}}}{h^2} = 0.$$

Dolayısıyla,

$$h_{\text{min}} = \sqrt{\frac{k_{\text{OH}}K_{\text{w}}}{k_{\text{H}}}}.$$

Durağan nokta bir minimumdur, çünkü

$$\frac{d^2k_{\text{obs}}}{dh^2} = \frac{2k_{\text{OH}}K_{\text{w}}}{h^3} > 0.$$

Değerler yerine konulduğunda

$$\begin{aligned} \min &= \sqrt{\frac{(3.18 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ day}^{-1})(1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6})}{1.99 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ day}^{-1}}} \\ &= 3.9975 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

Böylece

$$\text{pH}_{\min} = -\log_{10}(3.9975 \times 10^{-3}) = 2.3982 \approx 2.40.$$

Bu minimumda asit ve baz katalizli katkılar eşittir. k_0 sabiti minimum hızı değiştirir, ancak minimumun gerçekleştiği pH'ı değiştirmez.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 5: Mısır mavisi ve Çin mavisi

5500 yıl önce, eski Mısır'da insanlar ilk kez mavi bir pigmentin nasıl sentezleneceğini öğrendiler. Günümüzde bu pigmenti Mısır mavisi olarak biliyoruz. Yaklaşık 2000 yıl sonra, eski Çin'de bugün Çin mavisi olarak adlandırılan başka bir pigment yaygın olarak kullanılıyordu. Bu iki pigment yapı bakımından benzerdir, ancak element bileşimleri farklıdır.



Mısır mavisiyle kaplı, bir Mısır firavununun mezarından çıkarılmış Uşabti heykelcikleri ve Alibaba'da satılan Çin mavisi bir sıvı sabunluk

Bu pigmentlerin eski çağlardaki hazırlanma yöntemi, modern bir laboratuvar da kolayca yeniden uygulanabilir.

Miktarları değerlendirirken, bu sorudaki tüm bileşiklerin saf olduğunu ve tepkimelerin kantitatif verimle gerçekleştiğini varsayın.

Mısır mavisi elde etmek için 10.0 g **A** minerali, 21.7 g SiO_2 ve 9.05 g **B** minerali ile birlikte 800 – 900°C'de uzun süre ısıtılmalıdır. İki gaz ürünün karışımından 16.7 dm^3 hacminde gaz açığa çıkar (hacim, 850°C'de ve 1.013×10^5 Pa (1.013 bar) basınçta ölçülmüştür). Sonuçta 34.0 g pigment elde edilmiştir. Başka hiçbir ürün oluşmaz. Gaz karışımı soğutulduğunda, karışımındaki bileşenlerden biri yoğunlaşır. Kalan gaz 0°C'ye kadar soğutulmaya devam edildiğinde gazın hacmi 3.04 dm^3 değerine düşer.

5.1.1 **A**'nın **B** ve SiO_2 ile birlikte ısıtılması sırasında oluşan gaz karışımının kütlelerini hesaplayın.

5.1.2 Bu gaz karışımının nicel bileşimini belirleyin.

10.0 g **A** minerali, **B** olmadan 21.7 g SiO_2 ile ısıtıldığında, 850°C sıcaklıkta ve $1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ (= 1.013 bar) basınçta 8.34 dm^3 gaz ürün oluşturur. **A** minerali yalnızca bir metal içerir.

5.1.3 B mineralinin molar kütesini hesaplayın ve formülünü belirleyin. İpucu: Suda çözünmeyen ve kristal suyu içermeyen iyonik bir katıdır.

Çin mavisi elde etmek için **B** minerali yerine 17.8 g **C** minerali alınmalı (**A** minerali ve SiO_2 miktarları Mısır mavisi için kullanılan miktarlarla aynı tutulmalı) ve tepkime daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmelidir. Pigmentin yanı sıra, Mısır mavisinin hazırlanmasında oluşan gaz ürünlerin aynıları, aynı miktarlarda oluşur.

5.1.4 C mineralinin formülünü belirleyin.

5.1.5 Mısır mavisinin ve Çin mavisinin formüllerini belirleyin.

5.1.6 A mineralinin formülünü belirleyin.

Bazı Çin mavisi örneklerinin element analizi, eser miktarda kükürt bulunduğunu göstermektedir. Bu durum, söz konusu örneklerin **C** yerine yaygın olarak bulunan başka bir mineral kullanılarak sentezlendiği sonucuna varılmasına yol açmıştır.

5.2.1 C yerine kullanılan mineral için bir formül önerin.

5.2.2 C yerine bu mineral kullanılırsa Çin mavisinin sentez sıcaklığı düşürülebilir mi?

Çin mavisinin sentezi sırasında yukarıdaki işlemdekinden daha az miktarda silika kullanırsak, mor bir pigment olan Çin morunu elde ederiz. Bu pigment özellikle ünlü Toprak Ordu askerlerini renklendirmek için kullanılmıştır.



Çin'in Xian kentindeki Toprak Ordu ve özgün renklerinin yeniden canlandırılması.

5.3 Çin moru için gereken koşullarda oluşan ve renk değişiminden sorumlu olan ikili bir bileşiğin formülünü yazın.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **5.1.1:** $m_{\text{gaz}} = \boxed{6.75 \text{ g}}$.

- **5.1.2:** Karbondioksit, CO_2 , $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, ve su buharı, H_2O , O . Miktarları sırasıyla yaklaşık 0.136 mol ve 0.0456 mol değerindedir: yaklaşık **molce %75 karbondioksit ve molce %25 su**, yani 3 : 1 molar oran.
- **5.1.3:** $\text{B} = \text{CaCO}_3$, kalsiyum karbonat; $M_B \approx 1.00 \times 10^2 \text{ g mol}^{-1}$.
- **5.1.4:** $\text{C} = \text{BaCO}_3$, baryum karbonat, viterit minerali.
- **5.1.5:** Mısır mavisi: $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$. Çin mavisi: $\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$.
- **5.1.6:** $\text{A} = \text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$, malakit, bakır(II) karbonat hidroksit.
- **5.2.1:** BaSO_4 , baryum sülfat, barit minerali.
- **5.2.2: Hayır.** Barit, baryum karbonata göre ısıya daha dayanıklıdır; doğrudan sentez daha kuvvetli ısıtma gerektirir.
- **5.3:** Cu_2O , bakır(I) oksit, kırmızı renkli bir ikili faz.

Çözüm

Mineraller ve pigmentler, ayrı moleküllerden oluşmak yerine uzanımlı kristal yapılı katılardır. Aşağıdaki iyon SMILES gösterimleri, tek tek iyonik bileşenleri belirtir; kristal örgüleri veya metal–oksijen koordinasyon geometrilerini tanımlamaz.

İdeal gaz denklemini şu değerlerle kullanın:

$$R = 8.314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad T_{\text{hot}} = 1123.15 \text{ K}, \quad T_{\text{cold}} = 273.15 \text{ K}.$$

5.1.1 — Gaz karışımının kütlesi

Pigment ve iki gaz, oluşan yegâne ürünler olduğundan, kütlenin korunumu şu sonucu verir:

$$\begin{aligned} m_{\text{gas}} &= m_A + m_{\text{SiO}_2} + m_B - m_{\text{pigment}} \\ &= 10.0 + 21.7 + 9.05 - 34.0 \\ &= \boxed{6.75 \text{ g}}. \end{aligned}$$

5.1.2 — Gazların belirlenmesi ve nicel bileşimi

850°C'de her iki ürün de gaz hâlinindedir:

$$n_{\text{total}} = \frac{pV}{RT} = \frac{(1.013 \times 10^5)(16.7 \times 10^{-3})}{(8.314)(1123.15)} = 0.18117 \text{ mol}.$$

0°C'deki basıncın değişmediği kabul edildiğinde, yoğunlaşmadan sonra kalan gazın miktarı şöyledir:

$$n_{\text{remaining}} = \frac{(1.013 \times 10^5)(3.04 \times 10^{-3})}{(8.314)(273.15)} = 0.13560 \text{ mol}.$$

Buna göre yoğunlaşabilen bileşenin başlangıçtaki miktarı şöyledir:

$$n_{\text{condensable}} = 0.18117 - 0.13560 = 0.04556 \text{ mol}.$$

Hidroksil grupları veya kristal suyu içeren bir mineralin ısıtılmasıyla oluşması beklenen yoğunlaşabilir ürün sudur. Bu bileşenin su, H_2O , olduğu kabul edildiğinde kalan gazın molar kütlesi elde edilir:

$$M_{\text{remaining}} = \frac{6.75 - (0.04556)(18.015)}{0.13560} = 43.7 \text{ g mol}^{-1}.$$

Bu sonuç, molar kütlesi yaklaşık 44.01 g mol^{-1} olan karbondioksit karşılık gelir.

Bileşen	Gaz hacimlerinden hesaplanan miktar	Mol kesri
Karbondioksit, CO ₂ , O=C=O	0.136 mol	0.749
Su buharı, H ₂ O, o	0.0456 mol	0.251

Sonuç olarak,

$$n(\text{CO}_2) : n(\text{H}_2\text{O}) \simeq 3 : 1.$$

Gaz hacmi hesaplamalarından elde edilen karşılık gelen kütleler yaklaşık 5.97 g ve 0.821 g değerindedir. Bunların toplamı olan 6.79 g, verilen ölçümlerin yuvarlanmasıyla uyumlu olarak gravimetrik sonuç 6.75 g değerinden biraz farklıdır.

5.1.3 — B mineralinin molar kütlesi ve formülü

Yalnızca **A**'dan açığa çıkan gazın miktarı şöyledir:

$$n_{\text{gas},A} = \frac{(1.013 \times 10^5)(8.34 \times 10^{-3})}{(8.314)(1123.15)} = 0.090475 \text{ mol.}$$

Dolayısıyla **B**'nin katkısı şöyledir:

$$n_{\text{gas},B} = 0.181167 - 0.090475 = 0.090692 \text{ mol.}$$

Bu miktar, karışımın toplam su içeriğini aştığından **B**, gaz hâlindeki tek bozunma ürünü su olan basit bir hidroksit olamaz. Karbondioksit açığa çıkaran susuz bir karbonat, akla gelen adaydır.

Bir mol karbonat başına bir mol gaz için,

$$M_B = \frac{9.05}{0.090692} = 99.8 \text{ g mol}^{-1}.$$

Karbonat grubunun katkısı yaklaşık 60.01 g mol⁻¹ olduğundan, metal için

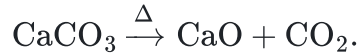
$$99.8 - 60.01 = 39.8 \text{ g mol}^{-1}$$

kalır. Bu değer, kalsiyumun 40.08 g mol⁻¹ değeriyle uyuşur.

Böylece

$$\boxed{\mathbf{B} = \text{CaCO}_3}, \quad M(\text{CaCO}_3) = 100.09 \text{ g mol}^{-1}.$$

Oksit oluşumuyla sonuçlanan bozunma şöyledir:



Kalsiyum karbonat suda çözünmez ve yapısında kristal suyu bulunması gerekmez; bu özellikler ipucuyla uyumludur. Bileşen iyonları kalsiyum iyonu, Ca²⁺, [Ca²⁺], ve karbonat iyonu, CO₃²⁻, [O-]C(=O)[O-], şeklindedir.

5.1.4 — C mineralinin formülü

B yerine **C** kullanılması, her iki gazın miktarını da değiştirmez. Dolayısıyla karşılık gelen karbonat, aynı mol sayısında karbondioksit sağlar.

B'nin belirlenen bileşimi kullanıldığında,

$$n_B = \frac{9.05}{100.09} = 0.09042 \text{ mol.}$$

Böylece

$$M_C = \frac{17.8}{0.09042} = 196.9 \text{ g mol}^{-1}.$$

Karbonatın katkısı çıkarıldığında

$$196.9 - 60.01 = 136.9 \text{ g mol}^{-1},$$

elde edilir; bu değer, verilerin hassasiyeti içinde baryumun $137.33 \text{ g mol}^{-1}$ değeriyle uyuşur.

Dolayısıyla

$$\boxed{\text{C} = \text{BaCO}_3},$$

yani baryum karbonat veya viterittir. Çizelgelerde verilen formül kütlesi yaklaşık $197.34 \text{ g mol}^{-1}$ değerindedir.

Oksit oluşumuyla sonuçlanan karşılık gelen tepkime şöyledir:



Baryum iyonunun, Ba^{2+} , SMILES gösterimi $[\text{Ba}+2]$ şeklindedir.

5.1.5 — İki mavi pigmentin formülleri

Mısır mavisindeki kalsiyum ve silisyum miktarları şöyledir:

$$n(\text{Ca}) = 0.09042 \text{ mol}, \quad n(\text{Si}) = \frac{21.7}{60.09} = 0.3611 \text{ mol}.$$

Böylece

$$n(\text{Si}) : n(\text{Ca}) \simeq 4 : 1.$$

Mavi renk, kalan metalin bakır(II) olduğunu düşündürür. Pigment bileşimini oksit eşdeğerleri cinsinden ifade ederek bu belirlemeyi kontrol edin.

Kalsiyum oksit eşdeğerinin kütlesi şöyledir:

$$m(\text{CaO}) = (0.09042)(56.08) = 5.07 \text{ g}.$$

Dolayısıyla kalan oksit eşdeğerinin kütlesi şöyledir:

$$m_{\text{remaining oxide}} = 34.0 - 21.7 - 5.07 = 7.23 \text{ g}.$$

Bu oksit bakır(II) oksit ise,

$$n(\text{CuO}) = \frac{7.23}{79.55} = 0.0909 \text{ mol}.$$

Böylece

$$n(\text{Ca}) : n(\text{Cu}) : n(\text{Si}) = 0.09042 : 0.0909 : 0.3611 \simeq 1 : 1 : 4.$$

Kalsiyum ve bakırın her ikisi de iki değerliklidir; silisyumun yükseltgenme basamağı ise +4 değerindedir. Bu nedenle yük dengesi on oksijen atomu gerektirir:

$$2 + 2 + 4(4) - 2N_{\text{O}} = 0 \implies N_{\text{O}} = 10.$$

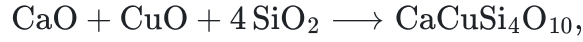
Sonuç olarak,

$$\boxed{\text{Mısır mavisi: CaCuSi}_4\text{O}_{10}}.$$

Kalsiyumun aynı molar miktarda baryumla değiştirilmesi şu sonucu verir:

$$\boxed{\text{Çin mavisi: BaCuSi}_4\text{O}_{10}}.$$

Oksit bileşenlerinden oluşum denklemleri şöyledir:



Bakır(II) iyonunun, Cu^{2+} , SMILES gösterimi $[\text{Cu}+2]$; oksit iyonunun, O^{2-} , SMILES gösterimi $[\text{O}-2]$ şeklindedir. Bu tekil iyon gösterimleri, uzanımlı silikat yapılarını kodlamaz.

5.1.6 — A mineralinin formülü

A'dan kaynaklanan karbondioksit miktarı şöyledir:

$$n(\text{CO}_2)_A = 0.13560 - 0.09042 = 0.04518 \text{ mol.}$$

Suyun tamamı A'dan gelir:

$$n(\text{H}_2\text{O})_A = 0.04556 \text{ mol.}$$

Bu miktarlar yaklaşık olarak eşittir. Bakır miktarı, bu miktarların her birinin yaklaşık iki katıdır:

$$n(\text{Cu}) : n(\text{CO}_2)_A : n(\text{H}_2\text{O})_A \simeq 2 : 1 : 1.$$

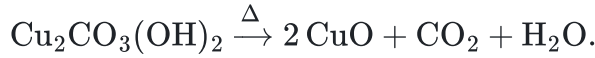
Bu, formül birimi başına iki bakır(II) iyonuna, bir karbonat iyonuna ve iki hidroksit iyonuna karşılık gelir:



yani **malakit** mineralidir.

Hidroksit iyonunun, OH^- , SMILES gösterimi $[\text{OH}-]$ şeklindedir.

Bozunması şöyledir:



Bir mol malakit başına iki mol gaz ürün oluşur. Dolayısıyla bağımsız deney şu sonuçları verir:

$$n_A = \frac{0.090475}{2} = 0.045237 \text{ mol,}$$

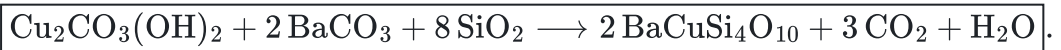
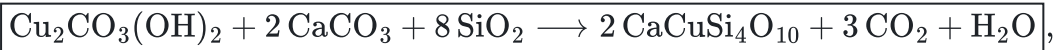
ve

$$M_A = \frac{10.0}{0.045237} = 221.1 \text{ g mol}^{-1}.$$

Bu sonuç şu değerle uyur:

$$M(\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2) = 2(63.55) + 60.01 + 2(17.008) = 221.13 \text{ g mol}^{-1}.$$

Sentezlerin tam ve denkleştirilmiş tepkimeleri şöyledir:



Her ikisi de 3 : 1 karbondioksit/su oranını doğrudan verir.

5.2.1 — Kükürt içeren mineral

Yerine kullanılan mineral, baryum sağlamalı ve kükürt içermelidir. Bu koşulları sağlayan yaygın mineral, baryum sülfat olan **barittir**:



Anyonu, SMILES gösterimi $[O-]S(=O)(=O)[O-]$ olan sülfat, SO_4^{2-} , iyonudur. Sülfat içeren kalıntı madde, pigment örneklerindeki eser miktarda kükürdü açıklayabilir.

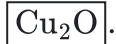
5.2.2 — Sentez sıcaklığına etkisi

Hayır, açıklanan doğrudan ısı sentez için düşürülemez.

Baryum sülfat, baryum karbonata göre ısıya daha dayanıklıdır. Karbonat yerine sülfat kullanılması, baryum silikat pigmentine dönüşümü zorlaştırır ve daha düşük bir sentez sıcaklığı yerine daha kuvvetli ısıtma gerektirir.

5.3 — Mor renkle ilişkili ikili bileşik

Çıkarım yoluyla belirlenen ikili bileşik **bakır(I) oksit**:



Yeterince yüksek sıcaklıkta bakır(II) oksit oksijen açığa çıkarabilir:



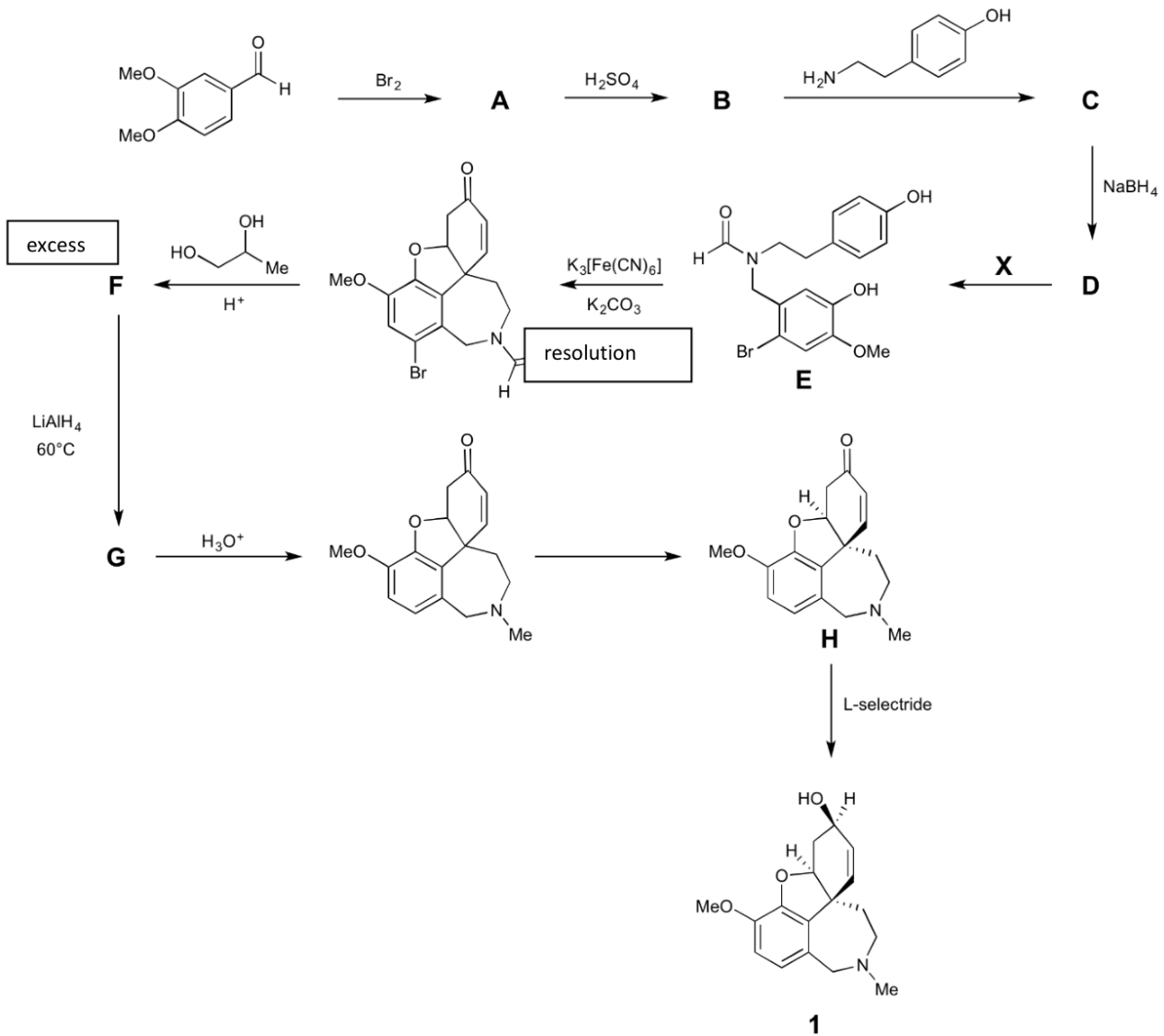
Bakırın silikat fazına katılması için daha az silika bulunduğunda, ayrı bir bakır oksit fazının oluşması mümkün hâle gelir. Bakır(I) oksit kırmızıdır; mavi bir fazla birlikte bulunması menekşe rengi veya mor bir görünüme katkıda bulunabilir.

Bakır(I) iyonunun, Cu^+ , SMILES gösterimi $[Cu+]$ şeklindedir. Moleküler oksijenin, O_2 , SMILES gösterimi $O=O$ şeklindedir; bu bağlanma gösterimi, onun triplet temel hâl spinini belirtmez.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 6: Galantamin sentezi

Alzheimer hastalığının şu anda bilinen kesin bir tedavisi olmasa da bu nörodejeneratif hastalığın kontrol altında tutulmasını sağlayan ilaçlar mevcuttur. Bunlar arasında, galantaminin **1** bir örneğini oluşturduğu asetilkolinesteraz inhibitörleri de bulunur. Bu molekül, Gürcistan'a özgü bir bitki olan Kafkas kardeleninden izole edilebilir; ancak tedavi için gereken büyük miktarlar sentetik bir yol kullanılmasını gerektirir. Galantaminin endüstriyel olarak hazırlanmasında kullanılan sentez yolu aşağıda gösterilmiştir.



Senteze ilişkin notlar:

- A**'nın ^1H NMR spektrumu, birbirine göre *para* konumunda 2 aromatik proton bulunduğunu gösterir.
- C**, sulu koşullarda kararsız olduğundan izole edilmez; bunun yerine, **D**'ye dönüştürülmek üzere hemen NaBH_4 ile tepkimeye sokulur.

6.1.1 A, B, C, D, F ve G için yapılar öneriniz. L-selectride ile gerçekleştirilen son dönüşüm dışında tepkimelerin hiçbirisi stereoseçici değildir. Bu nedenle yanıtlarınızda stereokimyayı belirtmeniz gerekmez.

6.1.2 D bileşiğini **E**'ye dönüştürebilecek bir **X** reaktifinin formülünü veriniz.

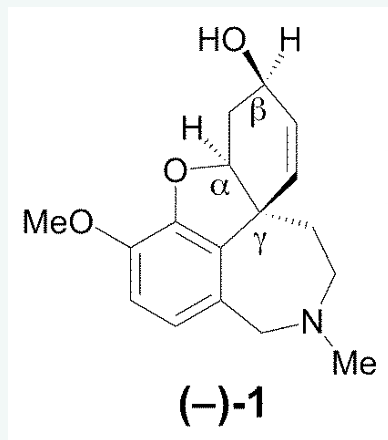
Rezolüsyonla elde edilen maddenin optik çevirme değeri $-400^\circ \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ iken enantiyomerik olarak saf bileşiğin aynı koşullarda ölçülen değeri $-415^\circ \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ 'dir. Optikçe aktif tek safsızlığın diğer enantiyomer olduğunu varsayabilirsiniz.

Optik saflığı ifade etmenin bir yolu enantiyomerik fazlalıktır (*ee*). Bu, bir karışımdaki enantiyomerlerin yüzdeleri arasındaki fark olarak tanımlanır. Örneğin, %70 *R* ve %30 *S* içeren bir karışımda *ee* %40'tır.

6.2.1 Endüstriyel yolla hazırlanıp rezolüsyonla ayrılan bileşiğin enantiyomerik fazlalığı nedir?

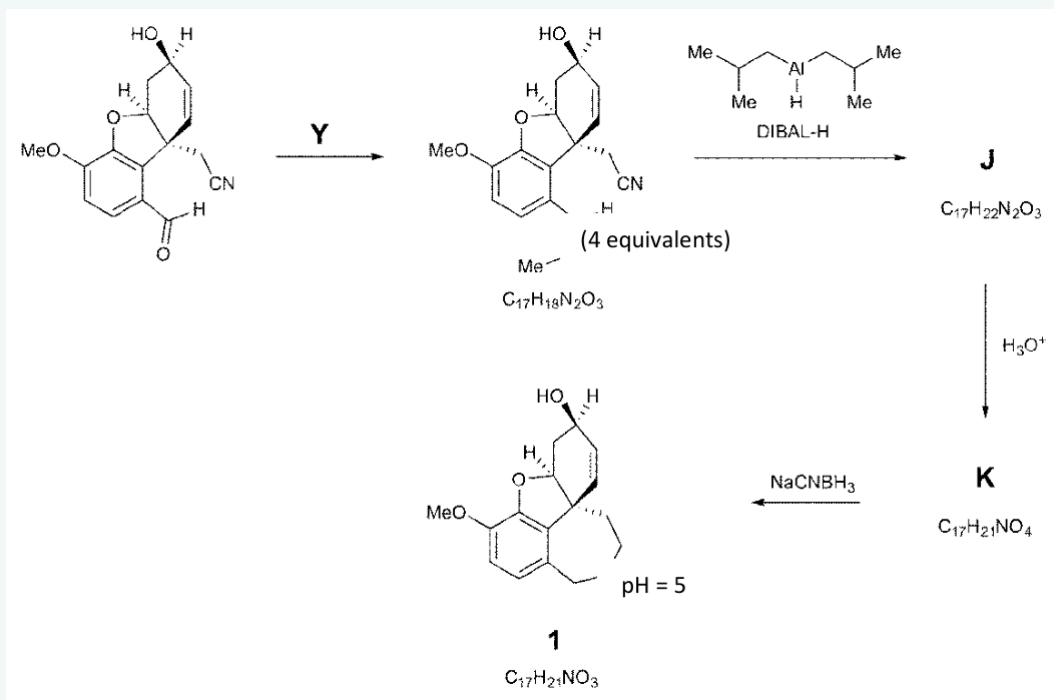
L-selectride, son tepkimeyi stereoseçici olarak gerçekleştiren ticari bir reaktiftir.

6.2.2 (-)-1'de işaretlenmiş stereomerkezlerin (α , β , γ) konfigürasyonlarını *R* veya *S* olarak belirleyiniz.



6.2.3 L-selectride ile aynı tepkimeyi gerçekleştirerek H'yi 1'e dönüştüren bir reaktifin formülünü veriniz. Stereoseçiciliği dikkate almanız gerekmez.

Galantamine giden alternatif bir sentez yolunda, yedi üyeli halka en son oluşan halkadır.



6.3.1 Bu sentez yolunun ilk basamağını gerçekleştirmek için gereken Y bileşiğinin formülünü veriniz.

6.3.2 J ve K için yapılar öneriniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

Aşağıdaki adlandırılmamış polisiklik ara ürünler için verilen adlar betimleyicidir; SMILES gösterimleri yapıların tamamını belirtir.

• 6.1.1

Bileşik	Tanımlama	SMILES
A	2-Bromo-4,5-dimetoksibenzaldehit	<chem>COc1cc(Br)c(C=O)cc1OC</chem>
B	2-Bromo-5-hidroksi-4-metoksibenzaldehit	<chem>COc1cc(Br)c(C=O)cc1O</chem>
C	N-(2-Bromo-5-hidroksi-4-metoksibenziliden)-2-(4-hidroksifenil)etan-1-amin; B ile tiraminin Schiff bazı	<chem>COc1cc(Br)c(C=NCCc2ccc(O)cc2)cc1O</chem>
D	N-(2-Bromo-5-hidroksi-4-metoksibenzil)-2-(4-hidroksifenil)etan-1-amin	<chem>COc1cc(Br)c(CNCCc2ccc(O)cc2)cc1O</chem>
F	Gösterilen bromlanmış N-formil ketonun propan-1,2-diol ketali	<chem>COc1cc(Br)c2CN(C=O)CCC34C=CC5(OCC(C)O5)CC3Oc1c24</chem>
G	Narvedinin propan-1,2-diol ketali: F'nin bromu uzaklaştırılmış N-metil analogu	<chem>COc1ccc2CN(C)CCC34C=CC5(OCC(C)O5)CC3Oc1c24</chem>

- 6.1.2 Uygun bir X, ısıtılarak kullanılan **etil format**, HCOOC2H5, CCOC=O reaktifidir.

• 6.2.1

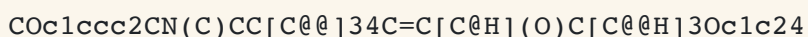
$$ee = 96.4\%$$

olup negatif yönde çeviren enantiyomer fazladır.

• 6.2.2

$$\alpha = S, \quad \beta = R, \quad \gamma = S.$$

Bu konfigürasyonlara sahip **(-)-galantamin**:

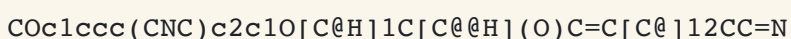


- 6.2.3 Sodyum borohidrür, NaBH4, [Na+].[BH4-].

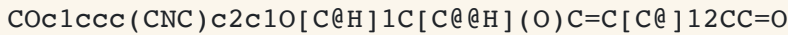
- 6.3.1 Y, metilamin, CH3NH2, CN bileşiğidir.

• 6.3.2

J — trisiklik amino-imin, C17H22N2O3: aromatik sübstitüent metilaminometil, γ üzerindeki sübstitüent ise 2-iminoetildir.



K — trisiklik amino-aldehit, $C_{17}H_{21}NO_4$: aromatik süstitüent metilaminometil olarak kalır, γ üzerindeki süstitüent ise 2-oksoetildir.



Çözüm

Aşağıdaki hidrür indirgenmeleri, tepkime sonrası işlemler sırasında gerçekleşen protonlanmayı da içeren, organik dönüşüme ait denkleştirilmiş net denklemler olarak yazılmıştır. Bir hidrür eşdeğeri H^- , $[H^-]$, bir proton ise H^+ , $[H^+]$ ile gösterilmiştir.

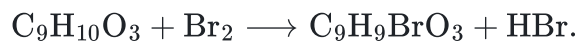
6.1.1 — A, B, C, D, F ve G'nin belirlenmesi

A: aromatik bromlama. Başlangıç bileşiği **veratraldehit**, diğer adıyla 3,4-dimetoksibenzaldehit, $COc1ccc(C=O)cc1OC$ bileşiğidir.

Başlangıç halkası, aldehit grubunu taşıyan karbon 1 konumunda ve metoksi grupları 3 ve 4 konumlarında olacak şekilde numaralandırıldığında, aromatik hidrojenler 2, 5 ve 6 konumlarında bulunur. 2 ve 5 konumlarındaki hidrojenler birbirine göre para konumundadır. Bu nedenle bromlama, 6 konumundaki hidrojenin yerine geçmelidir.

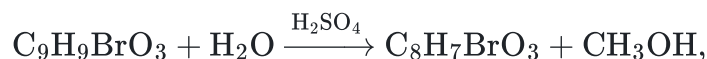
Ürün, süstitüentlere en küçük konum numaralarını verecek şekilde yeniden numaralandırıldığında **2-bromo-4,5-dimetoksibenzaldehit**, **A** elde edilir. Geriye kalan aromatik hidrojenler 3 ve 6 konumlarındadır ve yine bir para çifti oluşturur.

Brom, Br_2 , süstitüsyon yan ürünü olarak hidrojen bromür, HBr , verir:



B: seçici O-demetilasyon. Sülfürik asit, H_2SO_4 , $OS(=O)(=O)O$, aril metil eter gruplarından birini parçalar. Hangisinin parçalandığı **E**'nin yapısından belirlenir: benzil süstitüentine göre fenolik hidroksil grubu meta, kalan metoksi grubu ise para konumundadır.

Dolayısıyla **B**'de hidroksil grubu 5, metoksi grubu ise 4 konumundadır. Sulu ortamda yapılan tepkime sonrası işlemlerin ardından net denklem şöyledir:



burada su O, metanol ise CO ile gösterilir.

C: imin oluşumu. Amin reaktifi **tiramin**, 2-(4-hidroksifenil)etan-1-amin, $NCCc1ccc(O)cc1$ bileşiğidir.

Birincil amino grubu, **B**'nin aldehit grubuyla kondenzasyona girerek su ayrılmasıyla Schiff bazı **C**'yi oluşturur:



Yeni bağlantı, başlangıçtaki aldehit karbonu ile tiramin azotu arasında oluşan bir imin bağıdır. İmin oluşumu suda tersinirdir; bu da **C**'nin neden izole edilmediğini açıklar.

D: iminin indirgenmesi. Sodyum borohidrür, imin karbonuna hidrür aktarır; protonlanma sonucunda ikincil amin **D** oluşur:



Böylece aldehitten gelen karbon, azota bağlı bir benzil metilenine dönüşür.

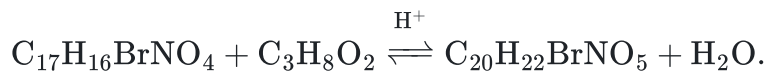
F: halkalı ketonun korunması. E'nin verilen oksidatif halkalaşması, **bromlanmış N-formil tetrasiklik ketonu** oluşturur:



Formülü $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{BrNO}_4$ 'tür. Organik yükseltgenme yarı denklemi şöyledir:



Gösterilen diol, **propan-1,2-diol**, CC(O)CO bileşiğidir. Asit katalizi altında, iki hidroksil grubu halkalı ketonla tepkimeye girerek **F**'yi oluşturur:



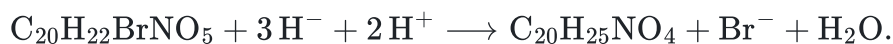
F'yi çizmek için brom ve N-formil grubu dâhil gösterilen iskeletin tamamını koruyunuz ve ketonun yerine halkalı bir ketal yerleştiriniz. Başlangıçtaki karbonil karbonu, diolün her iki oksijenine bağlanarak beş üyeli bir **4-metil-1,3-dioksolan halkası** oluşturur. Bu halka ile altı üyeli halkanın ortak tek atomu, başlangıçtaki karbonil karbonudur; dolayısıyla bu yapı bir spiro ketaldir.

G: amidin indirgenmesi ve bromun uzaklaştırılması. Belirtilen sıcaklıkta fazla miktarda **lityum alüminyum hidrür**, LiAlH_4 , $[\text{Li}^+] \cdot [\text{AlH}_4^-]$, iki değişiklik gerçekleştirir:

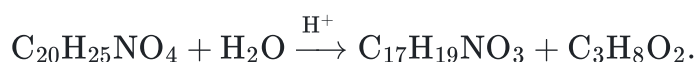
1. N-formil grubu N-metil grubuna dönüşür; formil karbonu korunur.
2. Aril bromunun yerini hidrojen alır.

Ketal, bu indirgenmeler sırasında halkalı ketonu korur. Dolayısıyla **G**, **F** ile aynı ketal grubuna sahiptir; ancak bir N-metil grubu içerir ve brom içermez.

Halojen içeren ürünün bromür $[\text{Br}^-]$ olduğu denkleştirilmiş net dönüşüm şöyledir:



Ardından uygulanan asit işlemi ketali hidroliz ederek **H**'den önce gelen, henüz rezolüsyonla ayrılmamış keton olan **narvedini** yeniden oluşturur:



Bu, **G**'nin bromunun zaten uzaklaştırılmış ve azotunun metillenmiş olması gerektiğini de doğrular.

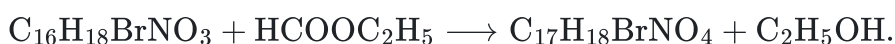
6.1.2 — X reaktifi

D ile **E** karşılaştırıldığında, ikincil amine bir formil grubunun bağlandığı görülür.

E, **N-(2-bromo-5-hidroksi-4-metoksibenzil)-N-[2-(4-hidroksifenil)etil]formamid** bileşiğidir:



Uygun bir reaktif **etil format**, HCOOC_2H_5 , CCOC=O bileşiğidir. İkincil aminle ısıtılması, nükleofilik açıl sübstitüsyonu yoluyla formamidi oluştururken **etanol**, CCO , açığa çıkarır:



6.2.1 — Enantiyomerik fazlalık

Enantiyomerler, aynı koşullarda büyüklükleri eşit, işaretleri zıt özgül çevirme değerlerine sahiptir. Negatif yönde çeviren enantiyomerin mol kesri x ise,

$$[\alpha]_{\text{mix}} = x[\alpha]_{(-)} + (1 - x)[\alpha]_{(+)} = (2x - 1)[\alpha]_{(-)}.$$

Dolayısıyla

$$ee = \left| \frac{[\alpha]_{\text{mix}}}{[\alpha]_{\text{pure}}} \right| \times 100\% = \frac{400^\circ \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}}{415^\circ \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}} \times 100\% = \boxed{96.4\%}.$$

Buna karşılık gelen enantiyomer oranları şöyledir:

$$x_{(-)} = \frac{1 + 400/415}{2} = 0.98193, \quad x_{(+)} = \frac{1 - 400/415}{2} = 0.01807.$$

Dolayısıyla madde yaklaşık olarak **%98.2 negatif yönde çeviren enantiyomer ve %1.8 pozitif yönde çeviren enantiyomer** içerir.

6.2.2 — Mutlak konfigürasyonlar

Çift bağları ve aromatik bağları karşılaştırırken atomların kopyalarını da hesaba katarak Cahn–Ingold–Prelog kurallarını uygulayınız.

Merkez	En yüksekten en düşüğe öncelikler	Konfigürasyon
α	Eter oksijeni; γ karbonu; β 'ya doğru uzanan metilen; hidrojen	<i>S</i>
β	Hidroksil oksijeni; alkenil karbonu; α 'ya doğru uzanan doymuş metilen; hidrojen	<i>R</i>
γ	Oksijen taşıyan α karbonu; aromatik karbon; alkenil karbonu; azota doğru uzanan metilen	<i>S</i>

α merkezinde, γ karbonu üç karbona bağlı olduğu, metilen ise bir karbona ve iki hidrojene bağlı olduğu için γ karbonunun önceliği metilenden yüksektir. Kesik çizgiyle gösterilen hidrojen arkaya yönelmiş durumdayken, $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ öncelik sırası saat yönünün tersinde ilerler: *S*.

β merkezinde, çift bağlar için atom kopyalama kuralı nedeniyle alkenil yolunun önceliği doymuş metilen yolundan yüksektir. Hidrojen arkaya yönelmiş durumdayken, $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ sırası saat yönünde ilerler: *R*.

γ merkezinde, oksijen taşıyan yol birinci önceliğe sahiptir. Aromatik yolun önceliği alkenil yolundan, alkenil yolunun önceliği de doymuş yan zincirden yüksektir. Kesik çizgiyle gösterilen yan zincir, en düşük öncelikli süstitüenttir ve arkaya yönelmiştir; $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ sırası saat yönünün tersinde ilerler: *S*.

Bu nedenle,

$$(\alpha, \beta, \gamma) = (S, R, S).$$

6.2.3 — Alternatif indirgeme reaktifi

Sodyum borohidür, NaBH_4 , $[\text{Na}^+] \cdot [\text{BH}_4^-]$, ketonu allilik bir alkole indirger.

Rezolüsyonla ayrılmış keton **H, (–)-narvedin**, şöyledir:



Net indirgenme şöyledir:



Karbonil oksijeni alkol oksijenine dönüşürken karbon–karbon çift bağı korunur. Stereoseçici kontrol olmadığında indirgenmenin, β merkezinde yalnızca istenen konfigürasyonu vermesi gerekmez; soruda buna izin verilmiştir.

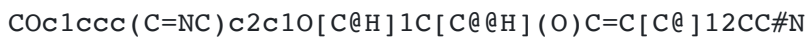
6.3.1 — Y'nin belirlenmesi

İlk basamak, aromatik bir aldehiti **N-metil imine** dönüştürür. Bu nedenle **Y**, **metilamin**, CH_3NH_2 , CN bileşiğidir.

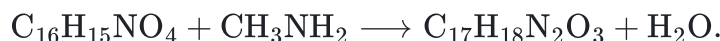
Başlangıçtaki **trisiklik siyano aldehit** şöyledir:



Oluşan **trisiklik N-metil imin** şöyledir:



Oluşumu bir kondenzasyondur:



Nitril ve mevcut üç stereomerkez değişmeden kalır. İminin *E/Z* geometrisi belirtilmemiştir.

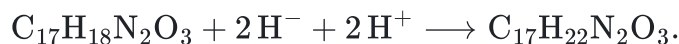
6.3.2 — J ve K'nin belirlenmesi

J'nin oluşumu. Diizobütilalüminyum hidrür, DIBAL-H, reaktifin çizimine karşılık gelen CC(C)C[AlH]CC(C)C monomer birimi bağlanma düzenine sahiptir.

Organik yapılar ve formüller, iki indirgenme gerektirir:

- Önceden oluşturulan N-metil imin, ikincil metilaminometil grubuna dönüşür.
- Nitril, uçta yer alan bir birincil imine dönüşür.

Her dönüşüm, nötr organik ürüne iki hidrojen atomu ekler. Dolayısıyla



Sonuç olarak **J**, aromatik bir metilaminometil sübstitüenti ve köprübaşında bir 2-iminoetil sübstitüenti içerir:



Bu yapı, soruda verilen formülün belirttiği nötr organik imini temsil eder; alüminyum koordinasyonu gösterilmemiştir.

K'nin oluşumu. Asidik hidroliz, uçtaki imini aldehite dönüştürür. **K**, 17 karbon atomunun tamamını korur ancak yalnızca bir azot içerir. Bu durum, hidroliz sırasında kaybedilen azotun uçtaki imin azotu olduğunu gösterir; N-metil grubu molekülde kalır.

K, soruda kullanılan nötr biçiminde yazıldığında, **hidronyum**, $[\text{OH}_3^+]$, ile gerçekleşen denkleştirilmiş hidroliz **amonyum**, $[\text{NH}_4^+]$, verir:



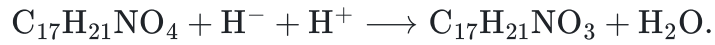
Dolayısıyla **K** şöyledir:



Yapıyı çizmek için başlangıç maddesinde gösterilen stereokimyayı ve trisiklik çekirdeği koruyunuz. Başlangıçtaki aromatik aldehit konumuna bir metilaminometil grubu yerleştiriniz ve başlangıçtaki siyanometil yan zincirinin yerine bir 2-oksoetil yan zinciri koyunuz.

Halka kapanmasıyla galantamin oluşumu. K'nin ikincil amini, molekül içi olarak kendi aldehit grubuna saldırır. Yedi üyeli halkalı bir iminyum iyonunun oluşması ve ardından **sodyum siyanoborohidür**, NaCNBH_3 , $[\text{Na}^+] \cdot [\text{BH}_3^-]$ ile indirgenmesi galantamini verir.

Net indirgeyici aminasyon şöyledir:

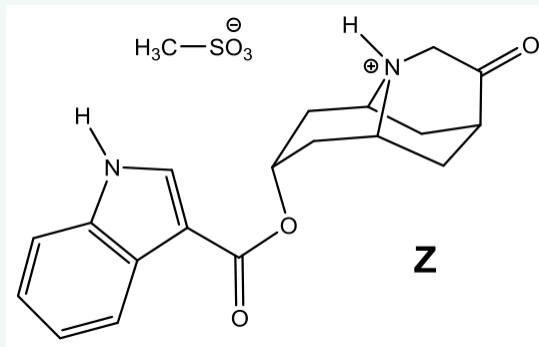


Aldehit karbonu, tamamlanan yedi üyeli halkada azota bağlı metilene dönüşür. α , β ve γ merkezlerindeki konfigürasyonlar korunur.

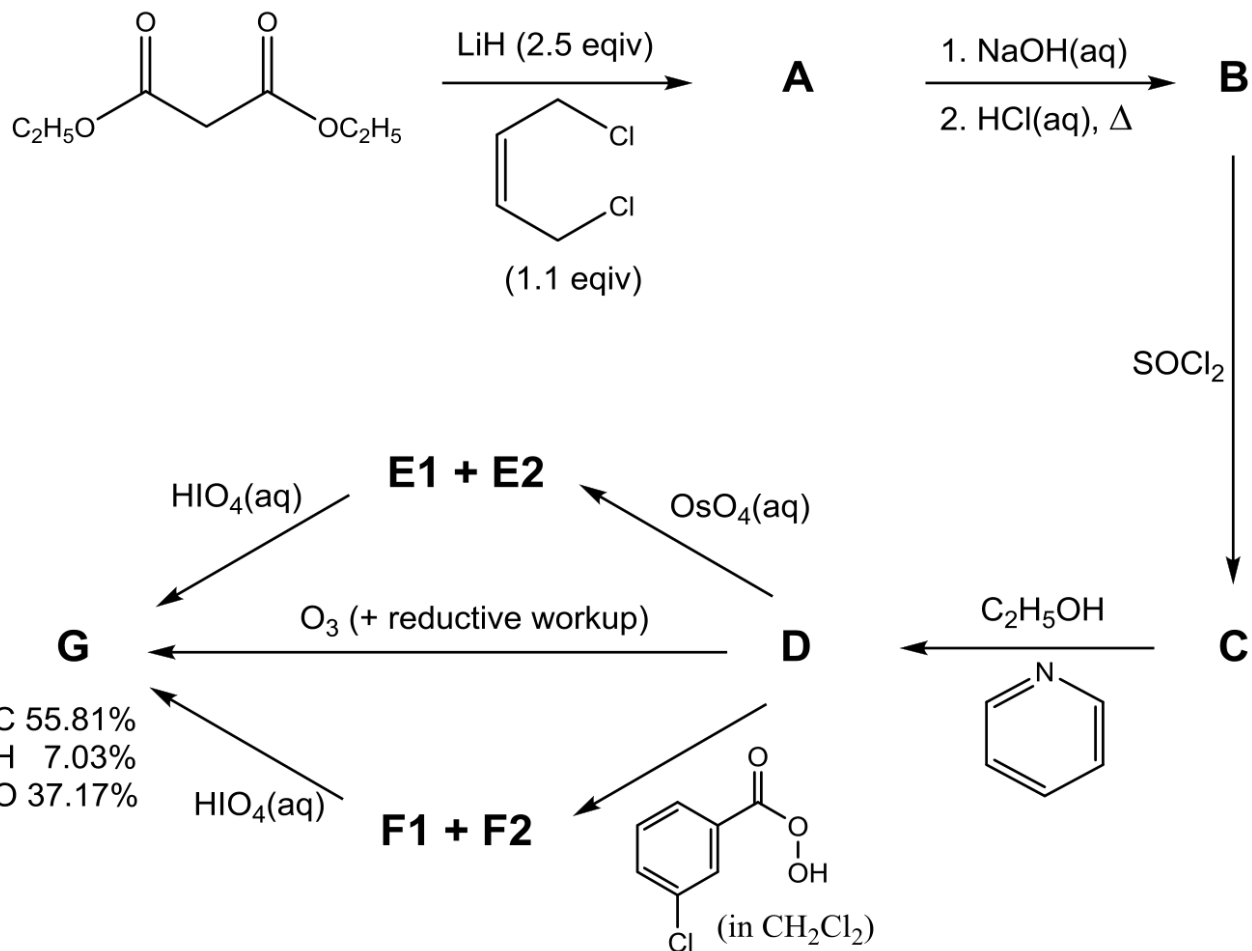
Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 7: Dolasetron mesilat sentezi

Bu soru, *Anzemet* ticari adıyla satılan ve ameliyat sonrası bulantı ve kusmayı tedavi etmek için kullanılan bir ilaç olan *dolasetron mesilatın*, **Z** (sağda gösterilmiştir), sentezini ele almaktadır.



Sentez aşağıda gösterildiği gibi başlar.

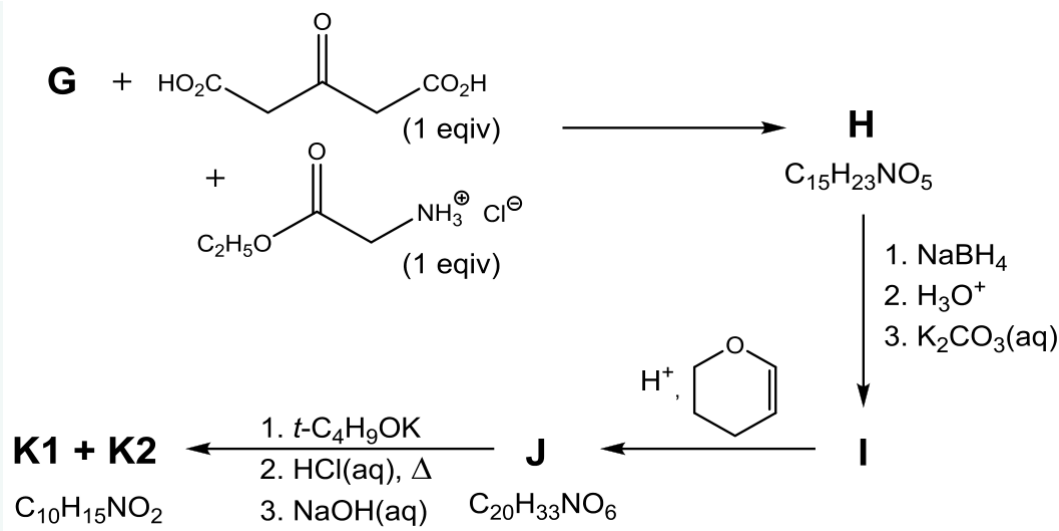


Önce, yalnızca C, H ve O içeren halkalı **A** bileşiği elde edilir. **G** bileşiği akiraldır ve indirgen koşullarda ozon kullanılarak doğrudan **D**'den ya da OsO₄ kullanılarak **E1** ve **E2** stereoizomerleri üzerinden veya gösterilen perasit kullanılarak **F1** ve **F2** stereoizomerleri üzerinden hazırlanabilir.

7.1 Verilen kütle yüzdelerinden **G**'nin basit formülünü belirleyiniz.

7.2 **A**, **B**, **C**, **D**, **E1**, **E2**, **F1**, **F2** ve **G**'nin yapılarını veriniz.

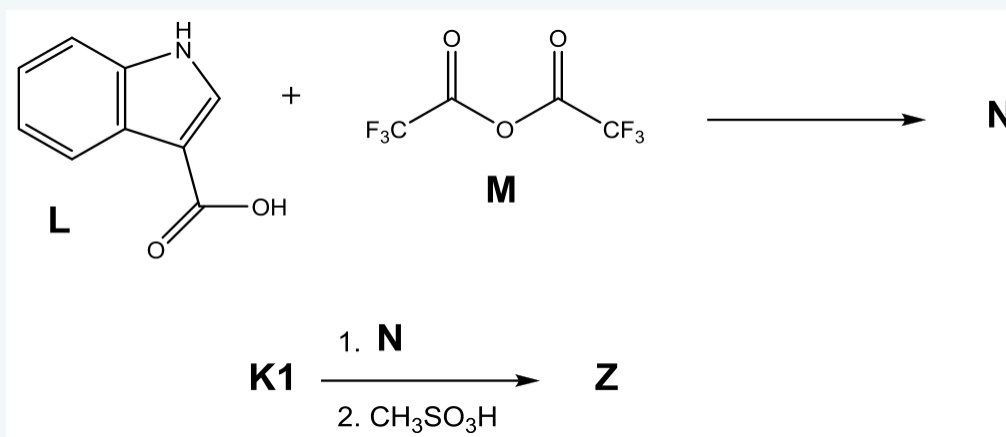
G bileşiği, sentezin bir sonraki aşamasında tamponlanmış koşullarda **H**'yi (iki akiral diastereoizomerin karışımı olarak) oluşturmak için kullanılır. **H**'nin NaBH₄ ile indirgenmesi, **I** alkolünü (dört akiral diastereoizomerin karışımı olarak) verir. **I**, asitlendirilmiş dihidropiran ile tepkimeye girerek **J**'yi (daha da fazla diastereoizomerin karışımı olarak) oluşturur. Ardından **J**, önce *t*-bütoksit bazıyla işleme tabi tutulur, sonra asitle geri soğutucu altında kaynatılır ve son olarak zayıf bazik koşullarda ekstrakte edilerek iki diastereomerin, **K1** (ana ürün) ve **K2** (yan ürün), karışımı hâlinde **K** elde edilir. Bunlar ayrılabilmiş ve sentezin son aşamalarında **K1** kullanılmıştır.



7.3.1 **H**, **I** ve **J**'nin yapılarını veriniz. Oluşan farklı diastereoizomerleri göstermeniz gerekmez.

7.3.2 **K1** ve **K2** diastereoizomerlerinin yapılarını veriniz.

Sentezin son aşamasında **L** ve **M** tepkimeye girerek **N** ara ürününü oluşturur. Daha sonra **N**, **K1** ile tepkimeye girerek ekstraksiyon sonrasında nötr amini oluşturur; bu amin, $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ile protonlandığında hedef bileşiği verir.



7.4 **N**'nin yapısını veriniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 7.1:** **G**'nin basit formülü $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ 'dur.
- 7.2:** Yapılar aşağıda listelenmiştir. Her bir **E** veya **F** çiftindeki sayısal etiketler birbiriyle değiştirilebilir.

Bileşik	Adı ve stereokimyasal açıklaması	SMILES
A	Dietil siklopent-3-en-1,1-dikarboksilat	<chem>CCOC(=O)C1(C(=O)OCC)CC=CC1</chem>
B	Siklopent-3-en-1-karboksilik asit	<chem>O=C(O)C1CC=CC1</chem>
C	Siklopent-3-en-1-karbonil klorür	<chem>O=C(Cl)C1CC=CC1</chem>

Bileşik	Adı ve stereokimyasal açıklaması	SMILES
D	Etil siklopent-3-en-1-karboksilat	<chem>CCOC(=O)C1CC=CC1</chem>
E1	Etil 3,4-dihidroksisiklopentan-1-karboksilat; her iki OH grubu ve ester sübstitüenti birbirlerine göre cis konumundadır	<chem>CCOC(=O)[C@H]1C[C@H](O)[C@H](O)C1</chem>
E2	Etil 3,4-dihidroksisiklopentan-1-karboksilat; OH grupları birbirlerine göre cis , her ikisi de ester sübstitüentine göre trans konumundadır	<chem>CCOC(=O)[C@H]1C[C@H](O)[C@@H](O)C1</chem>
F1	Etil 6-oksabisiklo[3.1.0]heksan-3-karboksilat; ester sübstitüenti epoksit oksijen köprüsüne göre syn konumundadır	<chem>CCOC(=O)[C@H]1C[C@H]2O[C@H]2C1</chem>
F2	Etil 6-oksabisiklo[3.1.0]heksan-3-karboksilat; ester sübstitüenti epoksit oksijen köprüsüne göre anti konumundadır	<chem>CCOC(=O)[C@@H]1C[C@H]2O[C@H]2C1</chem>
G	Etil 2-(2-oksoetil)-4-oksobütanoat	<chem>CCOC(=O)C(CC=O)CC=O</chem>

- **7.3.1:** Soruda izin verildiği üzere stereokimya gösterilmemiştir.

Bileşik	Adı	SMILES
H	Etil 9-(2-etoksi-2-oksoetil)-7-okso-9-azabisiklo[3.3.1]nonan-3-karboksilat	<chem>CCOC(=O)CN1C2CC(=O)CC1CC(C(=O)OCC)C2</chem>
I	Etil 9-(2-etoksi-2-oksoetil)-7-hidroksi-9-azabisiklo[3.3.1]nonan-3-karboksilat	<chem>CCOC(=O)CN1C2CC(O)CC1CC(C(=O)OCC)C2</chem>
J	Etil 9-(2-etoksi-2-oksoetil)-7-[(oksan-2-il)oksi]-9-azabisiklo[3.3.1]nonan-3-karboksilat —I'nın THP eteri	<chem>CCOC(=O)CN1C2CC(OC3OCCCC3)CC1CC(C(=O)OCC)C2</chem>

- **7.3.2:** Her iki ürün de **5-hidroksi-8-azatrisiklo[5.3.1.0^{3,8}]undekan-10-on** bileşiğinin stereoizomerleridir. Aşağıdaki "anti" ve "syn" ifadeleri, OH grubunun başlangıçtaki bisiklik iskeletin azot köprüsüne göre konumunu belirtir.

Bileşik	Konfigürasyon	SMILES
K1, ana ürün	Anti-OH izomeri; alkol konfigürasyonu Z 'deki ester taşıyan merkezin konfigürasyonu ile aynıdır	<chem>O=C1C[N@@]2[C@@H]3C[C@@H](O)C[C@H]2C[C@H]1C3</chem>
K2, yan ürün	Syn-OH izomeri; K1'in alkol epimeri	<chem>O=C1C[N@@]2[C@@H]3C[C@H](O)C[C@H]2C[C@H]1C3</chem>

- **7.4:** N, 1H-indol-3-karboksilik asit ile trifloroasetik asidin karışık anhidrididir:
O=C(OC(=O)C(F)(F)F)c1c[nH]c2cccc12

Çözüm

Tepkime sonrası işlemlerin tamamı belirtilmemiş redoks basamakları için aşağıdaki denklemlerde denkleştirilmiş net organik tepkimeler kullanılmıştır. Burada [O] bir oksijen atomu eşdeğerini, [H] ise bir hidrojen atomu eşdeğerini gösterir.

7.1 — G'nin basit formülü

100 g'lık bir örnek için, yaygın olarak kullanılan atomik molar kütlelerle:

Element	Kütle	Atomik molar kütle	Madde miktarı
Karbon	55.81 g	12.01 g mol ⁻¹	4.647 mol
Hidrojen	7.03 g	1.008 g mol ⁻¹	6.97 mol
Oksijen	37.17 g	16.00 g mol ⁻¹	2.323 mol

En küçük madde miktarına bölüldüğünde

$$n_C : n_H : n_O = \frac{4.647}{2.323} : \frac{6.97}{2.323} : 1 \approx 2.00 : 3.00 : 1.00.$$

Dolayısıyla,

$$\boxed{\text{G'nin basit formülü} = \text{C}_2\text{H}_3\text{O}}.$$

Aşağıda belirlenen molekül yapısının formülü C₈H₁₂O₄ olup bu basit formülün dört katıdır.

7.2 — A–G'nin belirlenmesi

A'nın oluşumu. Başlangıç maddeleri dietil malonat, CCOC(=O)CC(=O)OCC, ve (Z)-1,4-diklorobut-2-en, C1C/C=C\CC1, bileşikleridir.

Lityum hidrür, iki ester karbonili arasındaki metilen grubundan bir proton koparır. Oluşan karbon nükleofili, uçtaki klorometil gruplarından birindeki klorürü yerinden çıkarır. Geriye kalan malonat protonunun uzaklaştırılması, diğer klorometil grubunda ikinci bir molekül içi süstitüsyona olanak tanır.

Böylece malonat karbonu ve dört karbonlu zincir **beş üyeli bir halka** oluşturarak **A'yı** verir. Her iki ester grubu da aynı halka karbonuna bağlı kalır.

Stokiyometrik denklem şöyledir:



Verilen 2.5 eşdeğer LiH, bu net dönüşüm için gereken iki eşdeğerden fazladır.

A'dan B'ye. Her iki ester de bazik hidrolize uğrar. Asitlendirme sonucunda siklopent-3-en-1,1-dikarboksilik asit, O=C(O)C1(C(=O)O)CC=CC1, elde edilir. Bu, süstitüe bir malonik asittir ve ısıtıldığında bir karboksil grubunu kaybederek **B'yi** verir.

Hidroliz, asitlendirme ve dekarboksilasyon birleştirildiğinde:



B'den C'ye. Tiyonil klorür, karboksilik asidi açıl klorürüne dönüştürür:

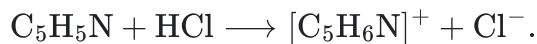


Dolayısıyla **C**, siklopent-3-en-1-karbonil klorürdür.

C'den D'ye. Etanol, açıl karbonundaki klorürün yerini alarak etil ester **D'yi** oluşturur:



Piridin, n1ccccc1, açığa çıkan asidi piridinyum klorür, [Cl-].[NH+]1ccccc1, olarak tutar:



D'den E1 ve E2'ye. Osmiyum tetroksit, halkalı bir osmat ara ürünü üzerinden alkenin çift bağına katılır. Hidroliz sonucunda **syn dihidroksilasyon** gerçekleşir: iki OH grubu halkanın aynı yüzünde olmalıdır.

Ester sübstitüentine göre iki yüzün herhangi birinden katılma şu ürünleri verir:

- **E1:** ester sübstitüenti ve her iki OH grubu aynı yüzde;
- **E2:** her iki OH grubu ester sübstitüentinin karşı yüzünde.

Bunları çizmek için C1'de ester, C3 ve C4'te OH grupları taşıyan bir siklopentan halkası çiziniz. İki OH bağını aynı tür kama ile gösteriniz; **E1** için ester bağında aynı tür kama, **E2** için ise zıt tür kama kullanınız. Her iki ürün de akıraldır.

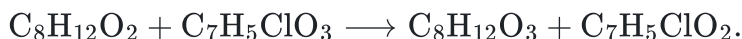
Net organik tepkime denklemi şöyledir:



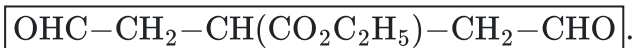
D'den F1 ve F2'ye. Perasit, 3-kloroperoksibenzoik asit veya mCPBA, O=C(O)c1cccc(Cl)c1, bileşiğidir. Belirtilen diklorometan ortamında alkeni bir **epokside** dönüştürür.

İki yüzden oksijen aktarımı, cevap tablosundaki iki epoksit konfigürasyonunu oluşturur. Epoksit oksijen köprüsü ve ester sübstitüenti **F1**'de syn, **F2**'de anti konumundadır.

Yan ürün 3-klorobenzoik asit, O=C(O)c1cccc(Cl)c1, bileşiğidir:



G'nin oluşumu. D'deki her bir alken karbonu bir hidrojen taşır. Bu nedenle indirgen ozonoliz her ikisini de aldehitlere dönüştürür. Bağın parçalanması beş üyeli halkayı açar ve şu yapıyı verir:



Bu yapı **G**, etil 2-(2-oksoetil)-4-oksobütanoat, CCOC(=O)C(CC=O)CC=O, bileşiğidir.

Merkezdeki karbonun iki özdeş $-\text{CH}_2\text{CHO}$ sübstitüenti vardır; bu nedenle stereojenik değildir; **G akıraldır**. Formülü, 7.1 kısmıyla uyumlu olarak $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$ 'tür.

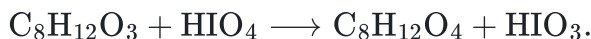
Net organik ozonoliz denklemi şöyledir:



Periyodik asit, **E** izomerlerinin her birinde hidroksil taşıyan iki karbon arasındaki bağı parçalar:



F1/F2 epoksitleri de sulu periyodik asitte epoksit halkasının açılmasını içeren bir parçalanmaya uğrar. Toplam tepkime denklemleri şöyledir:



Böylece üç yolun tümü aynı dialdehit **G**'yi verir.

7.3.1 — H, I ve J'nin yapıları ve oluşumu

H'nin oluşumu. Diğer tepkimeye giren maddeler şunlardır:

- Yaygın adı asetondikarboksilik asit olan 3-oksopentandioik asit: O=C(O)CC(=O)CC(=O)O;
- Etil glisinat hidroklorür: CCOC(=O)C[NH3+].[Cl-].

Bu, iki Mannich kondenzasyonu içeren **Robinson–Schöpf tipi bir bisiklik aminoketon sentezidir**.

Bağlantılar şu şekilde izlenebilir:

1. Etil glisinatin azotu, **G**'nin her iki uç aldehit karbonuna bağlanır.
2. Asetondikarboksilik asitte ketonun iki yanında bulunan metilen karbonları, aldehitten türeyen aynı karbonlarla karbon–karbon bağları oluşturur.
3. Asetondikarboksilik asidin her iki karboksilik asit grubu da CO_2 olarak ayrılır.
4. Azot, $-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ sübstitüentini korur ve başlangıçta **G**'de bulunan ester değişmeden kalır.

Oluşan köprübaşları, aralarında sırasıyla üç, üç ve bir atom bulunan üç yolla birbirine bağlanır: bu, **H**'nin **9-azabisiklo[3.3.1]nonan** iskeletidir.

Asit eşdeğeri, tampon tarafından tutulmasından ayrı yazıldığında toplam tepkime denklemi şöyledir:



Bu, verilen $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{NO}_5$ formülünü doğrular.

İki akiral diastereoizomer, halkaya bağlı esterin azot köprüsüne göre yönelimi bakımından farklılık gösterir.

H'den I'ya. Sodyum borohidür, her iki esteri de koruyarak halkadaki ketonu sekonder bir alkole indirger:



Olası iki alkol konfigürasyonu, **H**'de zaten bulunan iki konfigürasyonla birleştğinde I'nın dört akiral diastereoizomerini açıklar.

Tepkime sonrasında asit ve karbonatla yapılan işlemler, cevap tablosunda gösterilen serbest amino alkolü verir.

I'dan J'ye. 3,4-Dihidro-2H-piran, $\text{C}_1=\text{COCCC}_1$, ile asit katalizli tepkime, alkolü **tetrahidropiranil (THP) eter** olarak korur.

Alkol oksijeni, dihidropiranin halka oksijenine komşu karbonuna bağlanır. Bu, bir asetal karbonu ve ek stereoizomerler oluşturur.

Küçük bir molekül ayrılmaz:



Elde edilen formül, **J** için belirtilen formülle uyumludur.

7.3.2 — K1 ve K2'nin oluşumu ve stereokimyası

Potasyum *tert*-bütoksit, iki ester grubu arasında **molekül içi Claisen veya Dieckmann kondenzasyonunu** sağlar.

Azota bağlı $-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ grubundan proton koparılması bir enolat verir. Enolatın karbonu, bisiklik halkaya bağlı esterin karboniline saldırır ve etoksit ayrılır. Yeni karbon–karbon bağı üçüncü halkayı oluşturur.

Oluşan β -keto esterin stereokimyası belirtilmemiş bir gösterimi şöyledir:

Etil 5-[(oksan-2-il)oksi]-10-okso-8-azatrisiklo[5.3.1.0^{3,8}]undekan-9-karboksilat,
 $\text{O}=\text{C1C}(\text{C}(=\text{O})\text{OCC})\text{N2C3CC}(\text{OC4OCCCC4})\text{CC2CC1C3}.$

Bu geçici ara ürüne **Q** denirse, protonlanma sonrasındaki nötr organik tepkime denklemi şöyledir:



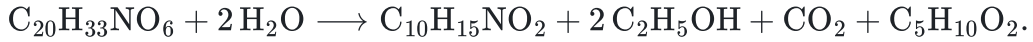
Ardından sulu asitle ısıtma üç dönüşüm gerçekleştirir:

- Kalan etil esterin hidrolizi;
- Oluşan β -keto asidin dekarboksilasyonu;
- THP koruyucu grubunun uzaklaştırılarak alkolün yeniden elde edilmesi.

THP hidrolizinde biçimsel olarak 5-hidroksipentanal, $\text{O}=\text{CCCCCO}$, açığa çıkar; bu bileşik, halkalı hemiasetaliyle dengede bulunabilir. Birleşik tepkime denklemi şöyledir:



Dolayısıyla **J**'den başlayan toplam organik tepkime denklemi şöyledir:



Bazik ortamda ekstraksiyon, nötr tersiyer amini verir. Ürünün formülü,



soruda verilenle örtüşür.

K'deki keton, ester kondenzasyonundan kaynaklanır. Daha önceki borohidrür indirgenmesinde oluşan alkol, koruma ve koruyucu grubun uzaklaştırılması işlemleri boyunca korunur ve geriye iki alkol konfigürasyonu kalır:

- **K1**: OH, başlangıçtaki azot köprüsüne göre anti konumundadır;
- **K2**: OH, bu köprüye göre syn konumundadır.

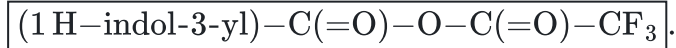
İstenen çizimlerde her ikisi için de aynı trisiklik kafesi kullanınız ve **yalnızca alkol taşıyan merkezin** konfigürasyonunu tersine çeviriniz. Hedef yapının çizimi **K1**'i belirler: OH hidrojeninin indol-3-karbonil grubuyla değiştirilmesi, **Z**'de gösterilen ester yönelimini verir. Kesin konfigürasyonları, cevap tablosundaki SMILES gösterimlerinde kodlanmıştır.

7.4 — N'nin yapısı ve sentezin tamamlanması

L, 1H-indol-3-karboksilik asit, $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{c1c[nH]c2ccccc12}$, bileşiğidir.

M, trifloroasetik anhidrit, $\text{O}=\text{C}(\text{OC}(=\text{O})\text{C}(\text{F})(\text{F})\text{F})\text{C}(\text{F})(\text{F})\text{F}$, bileşiğidir.

Karboksilik asit, anhidritle tepkimeye girerek etkinleştirilmiş **karışık anhidrit N**'yi oluşturur:



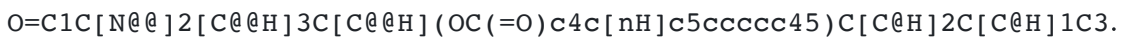
SMILES gösterimi $\text{O}=\text{C}(\text{OC}(=\text{O})\text{C}(\text{F})(\text{F})\text{F})\text{c1c[nH]c2ccccc12}$ şeklindedir.

Yan ürün trifloroasetik asit, $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{F})(\text{F})\text{F}$, bileşiğidir. Denkleştirilmiş tepkime denklemi şöyledir:

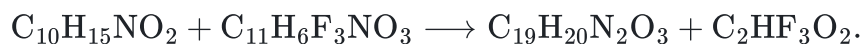


K1'in alkol oksijeni, **N**'nin indolden türeyen açıl karboniline saldırır ve trifloroasetat ayrılır.

Ekstraksiyondan sonra bu tepkime nötr **dolasetronu** verir:

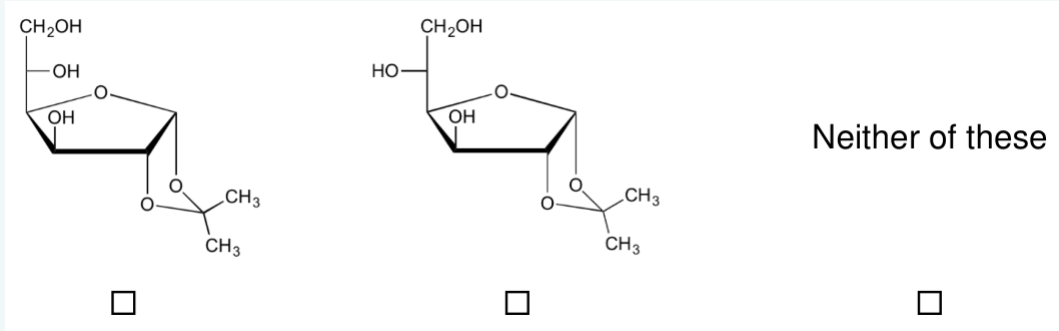


Net esterleşme denklemi şöyledir:

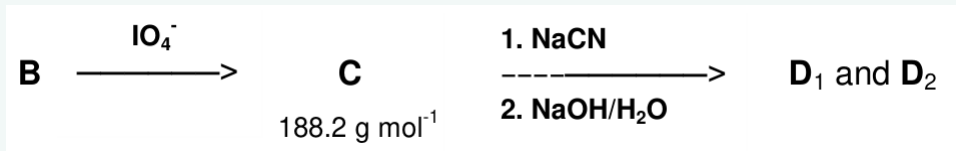


- ☐ suda HCl (6 mol dm^{-3})
- ☐ sulu NaOH çözeltisi (1 mol dm^{-3})
- ☐ asetik asitte HCl (6 mol dm^{-3})

8.1.4 B bileşiği için stereokimyasal olarak doğru yapı hangisidir?



B, sodyum metaperiyodat ile tepkimeye sokularak **C** elde edilir. Daha sonra **C**, sulu NaCN çözeltisiyle tepkimeye sokulur ve ardından %10'luk NaOH çözeltisiyle ısıtılarak birbirinin diastereomeri olan **D₁** ve **D₂** bileşiklerinin bir karışımı elde edilir. Bu bileşikler kolon kromatografisiyle ayrılabilir.



D₁'in LiAlH_4 ile tepkimesini takiben 1M HCl çözeltisiyle ısıtılması, doğada en bol bulunan polisakkaridin hidroliz ürünü olan **F** şekerini verir.

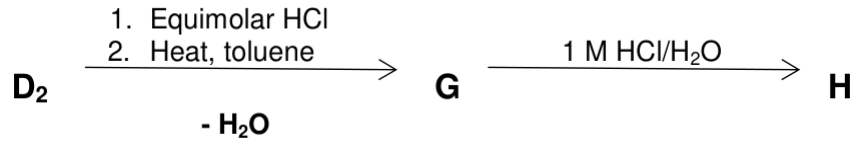


8.2.1 C, D₁, D₂, E ve **F**'nin yapılarını stereokimyasal bilgileri de içerecek şekilde çiziniz. Halka iskeletini kullanarak **F**'yi daha kararlı olan 6 üyeli halka içeren izomer biçiminde gösteriniz. Bir karbonun çevresindeki mutlak kiralite bilinmiyorsa bunu dalgalı bir çizgiyle belirtiniz.

8.2.2 Glukozdan **F**'ye uzanan tepkime dizisi yararlı görünmemektedir. Ancak bazı durumlarda bu, **F**'yi üretmenin en ekonomik yoludur. Hangi durumda?

- ☐ **F**'nin 6 numaralı karbonunda ^{13}C ile işaretleme
- ☐ **F**'nin 5 numaralı karbonunda ^{13}C ile işaretleme
- ☐ **F**'nin 1 numaralı karbonunda ^{13}C ile işaretleme
- ☐ **F**'nin glikozidik OH grubunda ^{15}O ile işaretleme
- ☐ **F**'nin yaygın olmayan bir izomerinin sentezi

D₂'nin HCl ile nötrleştirilmesini takiben toluen içinde ısıtılması, su ayrılmasına ve susuz çözücülerde üç halkalı bir yapıya sahip olan **G**'nin oluşmasına yol açar. **G**'nin HCl çözeltisinde ($c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$) kaynatılması, 6 üyeli bir halka içeren doğal bir şeker türevi olan **H**'yi ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_7$) verir. **H**, vücudumuzun ürettiği antikoagülan bir polisakkarit olan heparinin bir yapı taşıdır.



8.3.1 **G**'nin yapısını stereokimyası da içerecek şekilde çiziniz.

Halka iskeletini kullanarak **H**'yi daha kararlı olan 6 üyeli halka içeren izomer biçiminde çiziniz. Bir karbonun çevresindeki mutlak kiralite bilinmiyorsa bunu dalgalı bir çizgiyle belirtiniz.

8.3.2 **G**'nin halkaları birbirine nasıl kaynaşmıştır?

- ☐ her iki birleşme de cis,
- ☐ bir birleşme cis, diğeri trans,
- ☐ her iki birleşme de trans.

8.3.3 Aşağıdakilerden hangileri **H** için doğrudur? (Birden fazla seçenek seçebilirsiniz.)

- ☐ **H** indirgeyici bir şekerdir (Fehling reaktifiyle tepkime verir)
- ☐ **H** bir aldarik asittir (bir aldozun dikarboksilik türevi)
- ☐ **H** bir aldonik asittir (bir aldozun α-karboksil türevi)
- ☐ **H** bir üronik asittir (bir aldozun ω-karboksil türevi)
- ☐ **H** bir ketozdur
- ☐ **H** bir laktondur
- ☐ **H** bir D şekeridir
- ☐ **H** akiraldir
- ☐ **H** bir mezo bileşiktir

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **8.1.1: A bir α izomeridir. 1,2:5,6-di-O-izopropiliden-α-D-glukofuranoz**dur.
SMILES: CC1(C)O[C@H]2O[C@H]([C@H]3COC(C)(C)O3)[C@H](O)[C@H]2O1
- **8.1.2: Hem α-D-glukoz hem de β-D-glukoz kullanılabilir.** Piranoz yapıları şöyledir:
 - **α-D-glukopiranoz:** OC[C@H]1O[C@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H]1O
 - **β-D-glukopiranoz:** OC[C@H]1O[C@@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H]1O
- **8.1.3: %50'lik sulu asetik asit, CC(=O)O.**
- **8.1.4: C5 hidroksilinin sola çizildiği ikinci, ortadaki yapı. B, 1,2-O-izopropiliden-α-D-glukofuranoz**dur.
SMILES: CC1(C)O[C@H]2O[C@H]([C@H](O)CO)[C@H](O)[C@H]2O1
- **8.2.1:**
- **C: 1,2-O-izopropiliden-α-D-ksilo-pentodialdo-1,4-furanoz,** C5'te aldehit grubu bulunan, korunmuş beş karbonlu şeker.
SMILES: CC1(C)O[C@H]2O[C@H](C=O)[C@H](O)[C@H]2O1

- **D₁: Sodyum 1,2-O-izopropiliden-α-D-glukofuranüronat.**
SMILES: CC1(C)O[C@H]2O[C@H]([C@H](O)C(=O)[O-])[C@H](O)[C@H]2O1.[Na+]
- **D₂: Sodyum 1,2-O-izopropiliden-β-L-idofuranüronat, D₁'in C5 epimeri.**
SMILES: CC1(C)O[C@H]2O[C@H]([C@@H](O)C(=O)[O-])[C@H](O)[C@H]2O1.[Na+]
- **E: 1,2-O-izopropiliden-α-D-glukofuranoz, B ile aynıdır.**
SMILES: CC1(C)O[C@H]2O[C@H]([C@H](O)CO)[C@H](O)[C@H]2O1
- **F: Tepkime anomerler arasında denge kurulmasına izin verdiği için C1–OH bağı dalgali olarak gösterilen D-glukopiranoz.**
Anomeri belirtilmemiş SMILES: OC[C@H]1OC(O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H]1O
Baskın anomeri **β-D-glukopiranoz**dur ve en kararlı sandalye konformasyonu ⁴C₁'dir.
- **8.2.2: F'nin 6 numaralı karbonunda ¹³C ile işaretleme. Ürün [6-¹³C]-D-glukozdur.**
Anomeri belirtilmemiş piranoz SMILES'i: O[¹³CH₂][C@H]1OC(O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H]1O
- **8.3.1:**
- **G: 1,2-O-izopropiliden-β-L-idofuranürono-6,3-lakton.**
SMILES: CC1(C)O[C@H]2O[C@H]3[C@H](OC(=O)[C@@H]3O)[C@H]2O1
- **H: L-idüronik asit; C1–OH bağı dalgali olarak gösterilerek L-idopiranüronik asit biçiminde çizilir.**
Anomeri belirtilmemiş SMILES: O=C(O)[C@@H]1OC(O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H]1O
- **8.3.2: Her iki birleşme de cis'tir.**
- **8.3.3: Şunları seçiniz:**
- **H indirgeyici bir şekerdir.**
- **H bir üronik asittir.**

Çözüm

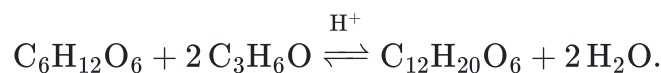
Aşağıdaki karbon numaralandırması başlangıçtaki glukoz zincirine göredir: C1 indirgeyici karbon, C6 ise uç karbondur. Başlangıçtaki C6 daha sonra uzaklaştırılır ve yerine siyanürden gelen karbon geçer. Yukarıdaki SMILES gösterimleri moleküllerdeki bağlanma düzenini ve konfigürasyonu belirtir; sandalye konformasyonları ve gerekli çizim kuralları aşağıda açıklanmıştır.

8.1.1 — A'nın konfigürasyonu ve oluşumu

Ürün, beş üyeli bir glukofuranoz halkası ile C1/C2 ve C5/C6'daki oksijenleri birbirine bağlayan iki izopropiliden koruyucu grup içerir.

Gösterilen furanoz yöneliminde C1 ve C2'deki oksijenli sübstitüentlerin ikisi de halkanın altına yönelmiştir. Bu nedenle bu D-glukoz türevinin anomerik konfigürasyonu **α**'dır. Cis düzenlenmesi, beş üyeli 1,2-asetonid halkasının oluşmasına da olanak tanır.

Aseton, CC(=O)C, iki çift hidroksil grubuyla tepkimeye girerek iki su molekülünün, O, ayrılmasını sağlar. Denkleştirilmiş toplam tepkime şöyledir:



$C_{12}H_{20}O_6$ ürünü **A**'dır.

8.1.2 — Her iki başlangıç anomerinin de neden kullanılabildiği

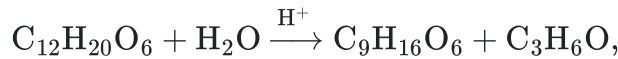
Asit katalizi, halka açılmasına ve glukoz anomerleri ile halka biçimlerinin birbirine dönüşmesine olanak tanır. Açık zincirli ara ürün **D-glukoz**dur: $O=C[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO$.

Dolayısıyla her iki başlangıç anomeri de **A** olarak sabitlenen α -glukofuranoz konfigürasyonunu verebilir. Başlangıç anomeri, korunmuş ürünü tek başına belirlemez.

8.1.3 — Seçici hidroliz

Uçtaki 5,6-asetonid, yeterince ılımlı sulu asidik koşullarda 1,2-asetonid korunarak uzaklaştırılabilir. Uygun reaktif **%50'lik sulu asetik asittir**.

Denkleştirilmiş dönüşüm şöyledir:



yani **A**, **B** ve aseton verir.

Daha kuvvetli asidik seçenekler, amaçlanan seçici hidroliz için uygun değildir. Asetonidler sulu baz ortamında karardır; bu nedenle sodyum hidroksit, $[Na^+].[OH^-]$, uygun reaktif değildir.

8.1.4 — B'nin doğru çiziminin seçilmesi

Bir asetonidin hidrolizi C5'te konfigürasyonun tersine dönmesine yol açmaz. Dolayısıyla **B**, D-glukozun C5 konfigürasyonunu korumalıdır.

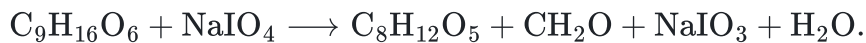
Önerilen iki çizimde yan zincir izdüşümünde C6 üstte, C4 ise alttadır. Bu, alışılmış glukoz Fischer izdüşümüne göre dikey sıralarını tersine çevirir. Bir Fischer izdüşümünün 180° döndürülmesi konfigürasyonu korur, ancak sağ ile solun yerini değiştirir.

Bu nedenle C6, C5'in üzerindeyken C5 hidroksili **solda** olmalıdır. Böylece **ikinci yapı** seçilir.

8.2.1 — C, D₁, D₂, E ve F'nin yapıları

C'nin oluşumu. B'deki korunmamış tek komşu diol, C5–C6 birimidir. Sodyum metaperiyodat, $[Na^+].[O-]I(=O)(=O)=O$, bu bağı koparır. C5 bir aldehide dönüşürken başlangıçtaki C6, **metanal**, $C=O$, olarak ayrılır.

Sodyum iyodati, $[Na^+].[O-]I(=O)=O$, da içeren denkleştirilmiş tepkime şöyledir:



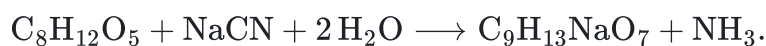
Böylece **C**, korunmuş furanoz iskeletini muhafaza eder, ancak C4'e doğrudan bağlı bir aldehit grubu taşır. Formülü, verilen molar kütleyle uyumludur:

$$M(C_8H_{12}O_5) = 8(12.01) + 12(1.008) + 5(16.00) = 188.18 \text{ g mol}^{-1} \approx 188.2 \text{ g mol}^{-1}.$$

C'yi çizmek için **B**'nin furanoz konfigürasyonunu koruyunuz ve C4'teki yan zincirini $-CHO$ ile değiştiriniz. C5 artık üçgensel düzlemseldir ve bir konfigürasyona sahip değildir.

D₁ ve D₂'nin oluşumu. Sodyum siyanür, $[Na^+].[C-]\#N$, düzlemsel C5 aldehidinin her iki yüzünden de saldırarak C5'te iki farklı konfigürasyon oluşturur. Bazik hidroliz, eklenen nitril grubunu karboksilata dönüştürür ve **amonyak**, N , açığa çıkarır.

Her iki epimer için denkleştirilmiş toplam dönüşüm şöyledir:



Belirtilen bazik koşullarda ürünler sodyum karboksilatlarıdır. Eklenen siyanür karbonu, bu ürünlerin **C6** karbonudur.

Doğada en bol bulunan polisakkarit selülozdur ve hidrolizi D-glukoz verir. Bu nedenle **F**, D-glukozdur ve **D₁**, indirgendiğinde D-glukoz konfigürasyonunu veren epimer olmalıdır. **D₂**, C5'te zıt konfigürasyona sahiptir.

Temel konfigürasyonlar şu Fischer izdüşümü düzeniyle gösterilebilir: C1 üstte, C6 altta.

Merkez	D ₁ kolu: D-glukoz konfigürasyonu	D ₂ kolu: L-idoz konfigürasyonu
C2 oksijenli sübstitüenti	Sağda	Sağda
C3 oksijenli sübstitüenti	Solda	Solda
C4 oksijenli sübstitüenti	Sağda	Sağda
C5 oksijenli sübstitüenti	Sağda	Solda

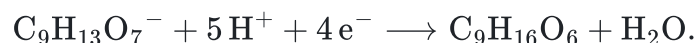
Korunmuş furanozun C1–C4 konfigürasyonları değişmeden kalır. C5'teki D/L referans merkezinin konfigürasyonu değiştiği için korunan anomerik konfigürasyon **D₁**'de **α-D**, **D₂**'de ise **β-L** olarak adlandırılır.

Korunmuş furanoz çizimleri için sorudaki yönelimi kullanınız:

- Halka oksijeni üstte, C1 sağda ve C2–C3 alt kenar boyunca yer alır.
- C1 ve C2 asetonid oksijenleri halkanın altına yönelir.
- C3 hidroksili ve C4 yan zinciri halkanın üstüne yönelir.
- **D₁** ve **D₂** yalnızca yan zincirdeki C5 konfigürasyonu bakımından farklıdır.

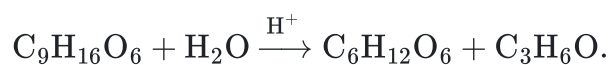
E'ye indirgenme. Lityum alüminyum hidrür, [Li⁺] . [AlH₄⁻], C5'i değiştirmeden C6 karboksilatını bir birincil alkole indirger. Dolayısıyla **E**, **B ile aynıdır**.

Organik anyon için denkleştirilmiş bir indirgenme yarı tepkimesi şöyledir:



Bu, protonlama içeren tepkime sonrası işlem de dâhil olmak üzere net redoks bilançosunu ifade eder.

F'ye hidroliz. Sulu hidroklorik asit, [H⁺] . [Cl⁻], kalan asetonidi uzaklaştırır:



Serbest kalan şekerin farklı halka boyutları ve anomerleri arasında denge kurulur.

F'yi altı üyeli bir halka olarak çizmek için geleneksel glukopiranoz Haworth yönelimini kullanınız: halka oksijeni sağ üstte, C1 sağda olmalı ve numaralandırma C2–C5 boyunca saat yönünde ilerlemelidir.

Çizimde:

- C2–OH **aşağı** yönelmeli;
- C3–OH **yukarı** yönelmeli;
- C4–OH **aşağı** yönelmeli;
- C5 hidroksimetil sübstitüenti **yukarı** yönelmeli;
- C1–OH **dalgalı bir bağla** gösterilmelidir.

Anomerik konfigürasyon hidrolizle sabitlenmez. Baskın anomer olan β -D-glukopiranoz, tüm hidroksil gruplarının ve hidroksimetil sübstitüentinin ekvatoryal olduğu $^4C_1$ sandalye konformasyonunu benimser. SMILES bu sandalye konformasyonunu belirtmez.

8.2.2 — 6 numaralı karbonun seçici olarak işaretlenmesi

Karbonların izlediği yol şöyledir:

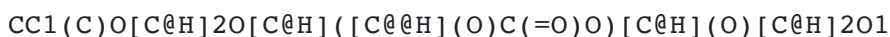
Başlangıçtaki glukozun C6 karbonu $\longrightarrow$ metanal,
Siyanür karbonu $\longrightarrow$ D₁'in C6 karboksilat karbonu
 $\longrightarrow$ F'nin C6 hidroksimetil karbonu.

Bu nedenle **sodyum** ^{13}C -**siyanür**, $[\text{Na}^+] \cdot [^{13}\text{C}-]\#\text{N}$, kullanılması **[6- ^{13}C]-D-glukoz** verir.

Bu sentez yolu, iskeletteki yalnızca bir karbonu siyanürden gelen işaretli karbonla değiştirir; bu da onu seçici **C6 işaretlemesi** için yararlı kılar.

8.3.1 — G ve H'nin yapıları

Nötrleşme ve laktonlaşma. Bir eşdeğer hidroklorik asit, D₂'yi **1,2-O-izopropiliden- β -L-idofuranüronik aside** dönüştürür:



Denkleştirilmiş nötrleşme tepkimesi şöyledir:



burada sodyum klorür $[\text{Na}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$ ile gösterilir.

Toluen, Cc1ccccc1, içinde ısıtma, C6 karboksil grubu ile C3 hidroksili arasındaki molekül içi esterleşmeyi destekler:

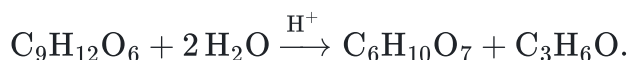


Bunun sonucunda **6,3-lakton G** oluşur. Üç halkası şunlardır:

1. Başlangıçtaki beş üyeli furanoz halkası.
2. Beş üyeli 1,2-asetonid halkası.
3. Başlangıçta C3'e bağlı olan oksijeni ve ardından C6, C5, C4 ve C3'ü içeren beş üyeli bir lakton.

Çizim için mevcut tüm konfigürasyonları koruyarak C3 oksijenini C6 karbonil karbonuna bağlayınız. C5 hidroksili serbest kalır. Cevaplar bölümündeki stereokimyasal SMILES gösterimi, bu grubun yönelimini belirler.

H'ye hidroliz. Sulu asit hem asetoni di hem de laktonu hidroliz eder. Denkleştirilmiş toplam tepkime şöyledir:



Oluşan şeker asidi, L-idoz konfigürasyonuna ve C6'da bir karboksil grubuna sahiptir: bu bileşik **L-idüronik asittir**.

Altı üyeli **L-idopiranüronik asit** çizimi için **F** ile aynı Haworth yönelimini kullanınız. Çizimde:

- C2-OH **aşağı** yönelmeli;
- C3-OH **yukarı** yönelmeli;

- C4–OH **aşağı** yönelmeli;
- C5 karboksil sübstitüenti **aşağı** yönelmeli;
- C1–OH **dalgalı bir bağla** gösterilmelidir.

Halka oksijeni, başlangıçta C5'e bağlı olan oksijendir. Dalgalı bağ, koruyucu grupların uzaklaştırılmasından sonra anomerler arasında denge kurulmasını yansıtır. Bu Haworth tanımı, belirli bir sandalye konformasyonu atamadan konfigürasyonu belirler.

8.3.2 — G'deki halka birleşmeleri

Asetonid ve furanoz **C1–C2 bağını** ortaklaşa paylaşır. İki asetonid oksijeninin bağlandığı noktalar furanoz halkasının aynı yüzünde olduğundan bu birleşme **cis**'tir.

Lakton ve furanoz **C3–C4 bağını** ortaklaşa paylaşır. Laktonu oluşturan C3 oksijeni ile C4 yan zinciri de aynı yüzde olduğundan bu birleşme **cis**'tir.

Dolayısıyla **her iki birleşme de cis**'tir.

8.3.3 — H'nin özellikleri

Önerilen özellik	Doğru mu?	Gerekçe
İndirgeyici şeker	Evet	Serbest anomerik hemiasetali açılarak bir aldehit oluşturabilir ve Fehling reaktifiyle tepkimeye girebilir.
Aldarik asit	Hayır	Yalnızca bir karboksil grubu vardır.
Aldonik asit	Hayır	Karboksil grubu C6'dadır; C1 indirgeyici uç olarak kalır.
Üronik asit	Evet	Uçtaki C6 birincil alkol konumunda bir karboksil grubu bulunur.
Ketoz	Hayır	Açık zincirli biçimindeki indirgeyici grup bir aldehittir.
Lakton	Hayır	G 'nin laktonu hidroliz edilmiştir; piranoz halkası bir hemiasetaldir.
D şekeri	Hayır	C5 konfigürasyonu onu L serisine yerleştirir.
Akiral	Hayır	Sabit stereomerkezleri vardır ve onu akiral kılacak bir iç simetriye sahip değildir.
Mezo bileşik	Hayır	Gerekli iç simetriye sahip değildir.

Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi.