

IChO 2017

Teorik sorular ve çözümler · Nakhon Pathom, Tayland · 11 teori sorusu, tam çözümleriyle

eulersolve.org/icho/2017/

Soru 1: Heterojen katalizörler kullanılarak propen üretimi

Propen veya propilen, Tayland'da ve dünya genelinde petrokimya endüstrisi için en değerli kimyasallardan biridir. Propenin ticari kullanımına iyi bir örnek, polipropilen (PP) üretimidir.

Bölüm A.

Propen, heterojen bir katalizör varlığında propanın doğrudan dehidrojenasyonu yoluyla sentezlenebilir. Ancak böyle bir tepkime, tepkimenin kendi doğası nedeniyle ekonomik açıdan uygulanabilir değildir. Aşağıdaki soruların her biri için kısa bir açıklama yapınız. Ek bilgi:

$H_{\text{bond}}(\text{C}=\text{C}) = 1.77H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C})$, $H_{\text{bond}}(\text{H}-\text{H}) = 1.05H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{H})$ ve $H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{H}) = 1.19H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C})$; burada H_{bond} , belirtilen kimyasal bağın ortalama bağ entalpisini ifade eder.

1.1 Propanın doğrudan dehidrojenasyonunun entalpi değişimi nedir? Hesabınızı gösteriniz ve cevabınızı $H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C})$ cinsinden ifade ediniz.

1.2 Sabit sıcaklıkta basıncı artırarak propen miktarını artırmak zordur. Bu olguyu en iyi hangi yasa veya ilke açıklayabilir? Boş dairelerden **birine** "✓" işareti koyarak cevabınızı seçiniz.

- ☐ Boyle yasası
- ☐ Charles yasası
- ☐ Dalton yasası
- ☐ Raoult yasası
- ☐ Le Chatelier ilkesi

1.3 Başlangıçta sistem dengededir. **1.1** sorusuyla tutarlı olarak, propanın doğrudan dehidrojenasyonu için sistemin aşağıdaki termodinamik değişkenlerine ait doğru işaret kümesi/kümeleri hangileridir? Boş karelerden uygun olanlara „✓" işareti koyarak cevabınızı/cevaplarınızı seçiniz.

	ΔH	ΔS	ΔG	T^*
☐	–	+	+	daha düşük
☐	–	+	–	daha yüksek
☐	–	–	+	daha düşük
☐	–	–	–	daha yüksek
☐	+	+	+	daha düşük
☐	+	+	–	daha yüksek
☐	+	–	+	daha düşük

	ΔH	ΔS	ΔG	T^*
☐	+	-	-	daha yüksek

☐ Yukarıdakilerin hiçbiri doğru değildir

* Aynı kısmi basınçta başlangıç sıcaklığına göre.

Bölüm B.

Büyük miktarda propen üretmek için daha iyi bir tepkime, moleküler oksijen gazı ortamında vanadyum oksitler gibi katı katalizörlerin kullanıldığı *oksidatif dehidrojenasyondur* (ODH). Bu tür tepkimelere yönelik yoğun araştırma ve geliştirme çalışmaları hâlâ sürmekle birlikte, endüstriyel ölçekte propen üretimi açısından sundukları potansiyel, doğrudan dehidrojenasyonunkini gölgede bırakmaktadır.

1.4 Tepkimede propanın toplam tüketim hızı şöyledir:

$$r_{C_3H_6} = \frac{1}{\frac{p^0}{k_{red}p_{C_3H_6}} + \frac{p^0}{k_{ox}p_{O_2}}}$$

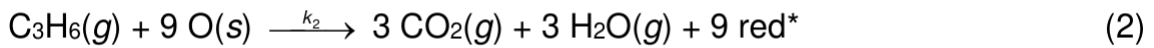
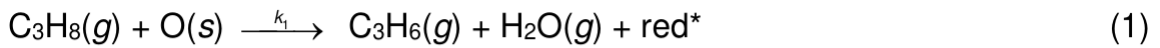
Burada k_{red} ve k_{ox} , sırasıyla metal oksit katalizörün propan tarafından indirgenmesinin ve katalizörün moleküler oksijen tarafından yükseltgenmesinin hız sabitleridir; p^0 ise 1 bar değerindeki standart basınçtır. Bazı deneylerde, katalizörün yükseltgenme hızının propanın yükseltgenme hızından 100.000 kat daha yüksek olduğu bulunmuştur. Deneysel hız ifadesi şöyledir:

$$r_{C_3H_8} = k_{obs} \frac{p_{C_3H_6}}{p^0}$$

Burada k_{obs} , gözlenen hız sabitidir (0.062 mol s^{-1}). Katalizör içeren reaktörden toplam 1 bar basınçta sürekli olarak propan ve oksijen geçiriliyorsa, propanın kısmi basıncı 0.10 bar olduğunda k_{red} ve k_{ox} değerlerini belirleyiniz. Propenin kısmi basıncının ihmal edilebilir olduğunu varsayınız.

Bölüm C.

Metal oksit katalizörün yüzeyinde, ODH için aktif merkez görevi gören oksijen atomları bulunur. İndirgenmiş bir merkez red^* ile ve katalizör yüzeyindeki bir oksijen atomu $O(s)$ ile gösterildiğinde, katalizör varlığında ODH için önerilen mekanizmalardan biri aşağıdaki gibi yazılabilir:



Şu tanım verilmiştir:

$$\beta = \frac{\text{indirgenmiş merkez sayısı}}{\text{toplam aktif merkez sayısı}}$$

Yukarıdaki 3 basamağın hız yasaları şöyledir:

$$r_1 = k_1 p_{C_2H_8} (1 - \beta)$$

$$r_2 = k_2 p_{C_3H_6} (1 - \beta)$$

ve

$$r_3 = k_3 p_{O_2} \beta$$

1.5 Yüzeydeki oksijen atomlarının miktarının tepkimenin her anında sabit kaldığını varsayarak, β değerini aşağıdakilerin bir fonksiyonu olarak hesaplayınız:

$$k_1, k_2, k_3, p_{C_2H_8}, p_{C_3H_6}, \text{ ve } p_{O_2}.$$

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **1.1:** $\Delta H \approx +0.36 H_{\text{bond}}(C-C)$. Tepkime endotermiktir.
- **1.2:** Le Chatelier ilkesini işaretleyiniz.
- **1.3:** Beşinci ve altıncı satırları işaretleyiniz: (+, +, +, daha düşük) ve (+, +, -, daha yüksek); sıralama ($\Delta H, \Delta S, \Delta G, T^*$) şeklindedir.
- **1.4:** $k_{\text{red}} \approx 0.062 \text{ mol s}^{-1}$ ve $k_{\text{ox}} \approx 6.9 \times 10^2 \text{ mol s}^{-1}$.
- **1.5:** Propana ait alt indis düzeltilerek,

$$\beta = \frac{k_1 p_{C_3H_8} + 9k_2 p_{C_3H_6}}{k_1 p_{C_3H_8} + 9k_2 p_{C_3H_6} + 2k_3 p_{O_2}}.$$

Çözüm

Aşağıda kullanılan moleküler türler propan CCC, propen C=CC, hidrojen [H][H], moleküler oksijen O=O, su O ve karbon dioksittir O=C=O. Adsorplanmış oksijen atomları ve indirgenmiş katalizör merkezleri, yapısı belirtilmemiş bir katı yüzeye aittir; bu nedenle yüzeye bağlanma biçimleri için tek bir moleküler SMILES gösterimi tanımlanamaz.

1.1 — Doğrudan dehidrojenasyonun entalpisi

Denkleştirilmiş tepkime şöyledir:



Propan, iki karbon–karbon tekli bağı ve sekiz karbon–hidrojen bağı içerir. Ürünler bir karbon–karbon tekli bağı, bir karbon–karbon çift bağı, altı karbon–hidrojen bağı ve bir hidrojen–hidrojen bağı içerir.

Ortalama bağ entalpileri kullanıldığında,

$$\begin{aligned} \Delta H &\approx [2H_{\text{bond}}(C-C) + 8H_{\text{bond}}(C-H)] \\ &\quad - [H_{\text{bond}}(C-C) + H_{\text{bond}}(C=C) + 6H_{\text{bond}}(C-H) + H_{\text{bond}}(H-H)] \\ &= H_{\text{bond}}(C-C) + 2H_{\text{bond}}(C-H) - H_{\text{bond}}(C=C) - H_{\text{bond}}(H-H). \end{aligned}$$

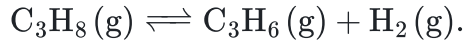
$D = H_{\text{bond}}(C-C)$ olsun. Verilen oranlardan şu sonuç elde edilir:

$$\begin{aligned} \Delta H &\approx [1 + 2(1.19) - 1.77 - 1.05(1.19)]D \\ &= 0.3605D \\ &\approx +0.36 H_{\text{bond}}(C-C). \end{aligned}$$

Sonuç, bağ entalpisiyle aynı molar enerji birimine sahiptir. İşaretinin pozitif olması, tepkimenin **endotermik** olduğunu gösterir.

1.2 — Basıncın etkisi

İleri yöndeki tepkime, gaz moleküllerinin sayısını birden ikiye çıkarır:



Le Chatelier ilkesine göre, sabit sıcaklıkta sıkıştırma yoluyla basıncın artırılması, gaz molekülü sayısının daha az olduğu tarafı destekler. Bu nedenle denge propan yönüne kayar ve dengedeki propen miktarı azalır.

Le Chatelier ilkesini işaretleyiniz.

1.3 — Sıcaklık değiştirildikten sonraki termodinamik işaretler

1.1'den,

$$\Delta H > 0.$$

Başlangıçtaki denge sıcaklığı T_0 için,

$$\Delta G(T_0) = \Delta H - T_0 \Delta S = 0.$$

Dolayısıyla,

$$\Delta S(T_0) = \frac{\Delta H}{T_0} > 0,$$

bu da gaz hâlindeki moleküllerin sayısındaki artışla tutarlıdır.

Sabit kısmi basınçlarda,

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_{\{p_i\}} = -\Delta S < 0.$$

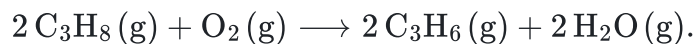
Böylece, sıcaklık başlangıçtaki denge değerinden değiştirildiğinde şu sonuçlar elde edilir:

Sıcaklık değişimi	ΔH	ΔS	ΔG
Daha düşük sıcaklık	+	+	+
Daha yüksek sıcaklık	+	+	-

Beşinci ve altıncı satırları işaretleyiniz. Bu işaretler, belirtilen kısmi basınçlarda yapılan sıcaklık değişikliğini betimler. Bileşim yeni denge değerine ulaştığında, tepkimenin Gibbs enerjisi yeniden sıfır olur.

1.4 — İndirgenme ve yükseltgenme hız sabitleri

Denkleştirilmiş toplam oksidatif dehidrojenasyon tepkimesi şöyledir:



Kinetik ifadelerde, propan tüketimini betimleyen her yerde **propanın** kısmi basıncı olan $p_{\text{C}_3\text{H}_8}$ kullanılmalıdır.

Ürünlerin ihmal edilebilir olduğu, belirtilen propan–oksijen karışımı için,

$$p_{\text{O}_2} = 1.00 - 0.10 = 0.90 \text{ bar}.$$

Deneysel tüketim hızı şöyledir:

$$r = k_{\text{obs}} \frac{p_{\text{C}_3\text{H}_8}}{p^0} = (0.062 \text{ mol s}^{-1}) \frac{0.10 \text{ bar}}{1 \text{ bar}} = 6.2 \times 10^{-3} \text{ mol s}^{-1}.$$

Basınçla ağırlıklandırılmış iki kinetik terimi tanımlayalım:

$$a = k_{\text{red}} \frac{p_{\text{C}_3\text{H}_8}}{p^0}, \quad b = k_{\text{ox}} \frac{p_{\text{O}_2}}{p^0}.$$

Bu durumda verilen hız ifadesi şu hâle gelir:

$$r = \frac{1}{1/a + 1/b} = \frac{ab}{a + b}.$$

Belirtilen hız karşılaştırması $b = 10^5 a$ olarak yorumlandığında,

$$r = \frac{a}{1 + 10^{-5}} = \frac{k_{\text{red}}}{1 + 10^{-5}} \frac{p_{\text{C}_3\text{H}_8}}{p^0}.$$

Deneysel ifadeyle karşılaştırıldığında şu sonuç elde edilir:

$$k_{\text{red}} = k_{\text{obs}}(1 + 10^{-5}) \approx \boxed{0.062 \text{ mol s}^{-1}}.$$

Yükseltgenme sabiti de aynı hız karşılaştırmasından elde edilir:

$$\frac{k_{\text{ox}} p_{\text{O}_2}}{k_{\text{red}} p_{\text{C}_3\text{H}_8}} = 10^5,$$

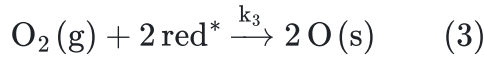
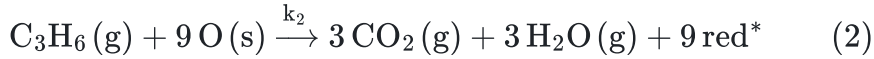
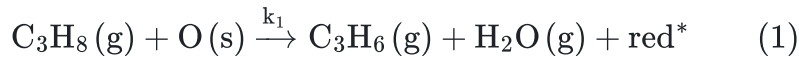
dolayısıyla

$$\begin{aligned} k_{\text{ox}} &= 10^5 k_{\text{red}} \frac{p_{\text{C}_3\text{H}_8}}{p_{\text{O}_2}} \\ &= 10^5 (0.06200062) \frac{0.10}{0.90} \text{ mol s}^{-1} \\ &\approx \boxed{6.9 \times 10^2 \text{ mol s}^{-1}}. \end{aligned}$$

Bu ifadelerdeki basınç çarpanları boyutsuz olduğundan, her iki sabitin de birimi mol s^{-1} olur.

1.5 — İndirgenmiş merkezlerin kararlı durum kesri

Verilen üç tepkime şöyledir:



Burada $\text{O} (\text{s})$, soruda tanımlandığı gibi, katalizör yüzeyindeki bir oksijen atomunu gösterir.

1. basamağın her gerçekleşmesinde yüzeydeki bir oksijen atomu tüketilir; 2. basamak dokuz oksijen atomu tüketir; 3. basamak ise iki oksijen atomu sağlar. Bu nedenle yüzeydeki oksijen atomlarının sayısının sabit kalması şu koşulu gerektirir:

$$2r_3 - r_1 - 9r_2 = 0.$$

Verilen hız yasaları, propana ait alt indis düzeltilerek kullanıldığında,

$$2k_3 p_{\text{O}_2} \beta = k_1 p_{\text{C}_3\text{H}_8} (1 - \beta) + 9k_2 p_{\text{C}_3\text{H}_6} (1 - \beta).$$

Sağ tarafı ortak çarpan parantezine alalım:

$$2k_3p_{O_2}\beta = (k_1p_{C_3H_8} + 9k_2p_{C_3H_6})(1 - \beta).$$

β için çözüldüğünde,

$$\beta = \frac{k_1p_{C_3H_8} + 9k_2p_{C_3H_6}}{k_1p_{C_3H_8} + 9k_2p_{C_3H_6} + 2k_3p_{O_2}}.$$

9 ve 2 çarpanları, oksijen atomu bilançosundan kaynaklanır. Basınç ve yüzey örtülme kesrine ait üsler, soruda açıkça verilenlerle aynı kalır.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 2: Kinetik izotop etkisi (KIE) ve sıfır noktası titreşim enerjisi (ZPE)

ZPE ve KIE hesaplanması

Kinetik izotop etkisi (KIE), atomlardan biri izotopuyla değiştirildiğinde tepkimenin hız sabitinin değişmesiyle ilişkili bir olgudur. KIE, tepkimede hidrojene bağlı belirli bir bağın kırılıp kırılmadığını doğrulamak için kullanılabilir. Harmonik osilatör modeli, C–H ve C–D bağlarının aktivasyon hızları arasındaki farkı tahmin etmek için kullanılır (D – döteryum).

Harmonik osilatör modeliyle ifade edilen titreşim frekansı (ν) şöyledir:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Burada k kuvvet sabiti, μ ise indirgenmiş kütledir.

Molekülün titreşim enerjileri şu bağıntıyla verilir:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu$$

Burada n , 0, 1, 2, ... değerlerini alabilen titreşim kuantum sayısıdır. En düşük titreşim enerji düzeyinin enerjisine ($n = 0$ için E_n) **sıfır noktası titreşim enerjisi (ZPE)** denir.

2.1 C–H (μ_{CH}) ve C–D (μ_{CD}) için indirgenmiş kütleleri atomik kütle birimi cinsinden hesaplayınız.

Döteryumun kütlelerinin hidrojeninkinin iki katı olduğunu varsayınız.

Not: Bir öğrenci μ_{CH} ve μ_{CD} değerlerini hesaplayamazsa sorunun sonraki kısımlarında $\mu_{CH} = 1.008$ ve $\mu_{CD} = 2.016$ değerlerini kullanabilir. Verilen değerler doğru değerlere yakın olmak zorunda değildir.

2.2 C–H gerilmesinin kuvvet sabitinin (k), C–D gerilmesinkiyle aynı olduğu ve C–H gerilme frekansının 2900 cm^{-1} olduğu veriliyor. Buna karşılık gelen C–D gerilme frekansını (cm^{-1} cinsinden) bulunuz.

2.3 2.2 sorusundaki C–H ve C–D gerilme frekanslarını kullanarak C–H ve C–D gerilmelerinin sıfır noktası titreşim enerjilerini (ZPE) kJ mol^{-1} cinsinden hesaplayınız.

Not: Bir öğrenci 2.3'teki ZPE değerlerini hesaplayamazsa sorunun sonraki kısımlarında $ZPE_{CH} = 7.23 \text{ kJ mol}^{-1}$ ve $ZPE_{CD} = 2.15 \text{ kJ mol}^{-1}$ değerlerini kullanabilir. Verilen değerler doğru değerlere yakın olmak zorunda değildir.

Kinetik izotop etkisi (KIE)

Sıfır noktası titreşim enerjileri arasındaki fark nedeniyle, hidrojen içeren bir bileşiğin ve buna karşılık gelen döteryumlanmış bileşiklerin farklı hızlarda tepkimeye girmesi beklenir.

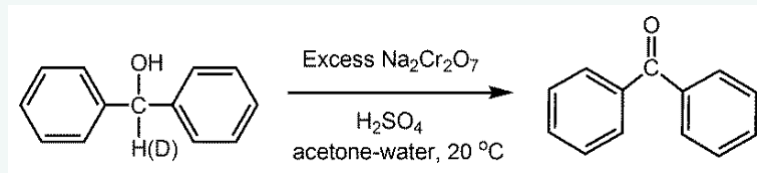
C–H ve C–D bağlarının ayrışma tepkimelerinde, iki geçiş durumunun enerjileri de iki ürünün enerjileri de birbirine eşittir. Bu durumda izotop etkisini, C–H ve C–D bağlarının ZPE değerleri arasındaki fark belirler.

2.4 C–D bağı ile C–H bağı arasındaki bağ ayrışma enerjisi (BDE) farkını ($BDE_{CD} - BDE_{CH}$) kJ mol^{-1} cinsinden hesaplayınız.

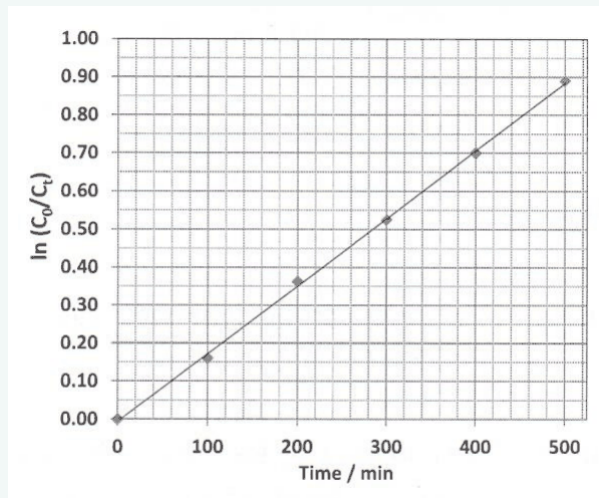
2.5 C–H/C–D bağının kırılması için aktivasyon enerjisinin (E_a) yaklaşık olarak bağ ayrışma enerjisine eşit olduğunu ve Arrhenius çarpanının hem C–H hem de C–D bağının kırılması için aynı olduğunu varsayınız. 25°C sıcaklıkta C–H/C–D bağının kırılması için hız sabitlerinin oranını (k_{CH}/k_{CD}) bulunuz.

Tepkime mekanizmasını incelemek için KIE kullanımı

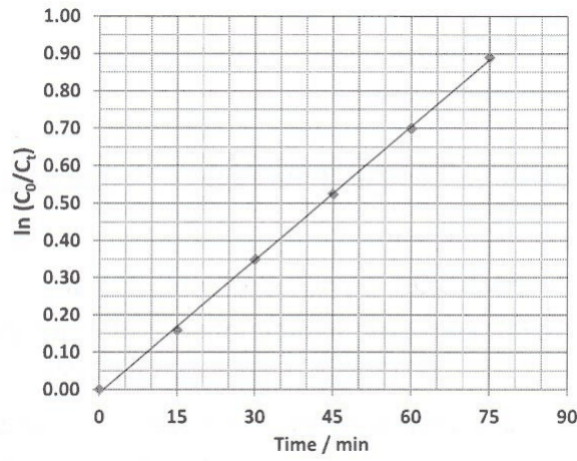
Döteryumlanmamış ve döteryumlanmış difenilmetanolün aşırı miktarda kromik asit kullanılarak yükseltgenmesi incelenmiştir.



2.6 C_0 , döteryumlanmamış difenilmetanolün veya döteryumlanmış difenilmetanolün başlangıç derişimi; C_t ise t anındaki derişimi olsun. Deney sonucunda, birinci dereceden hız sabitinin belirlenebildiği iki grafik (Şekil 2a ve Şekil 2b) elde edilmiştir.



Şekil 2a



Şekil 2b

Hangi grafik döteryumlanmamış difenilmetanolün, hangisi döteryumlanmış difenilmetanolün yükseltgenmesine ait olmalıdır?

Her ifade için karelerden birine "✓" işareti koyarak cevabınızı seçiniz.

Döteryumlanmamış difenilmetanolün yükseltgenmesi:

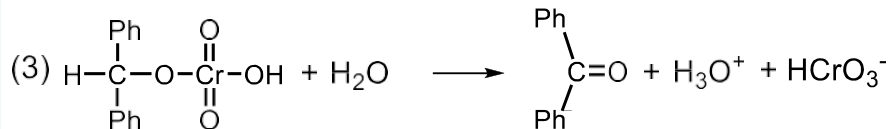
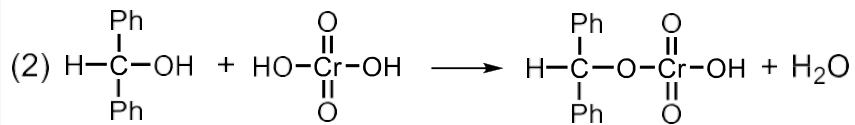
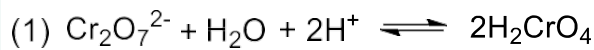
- ☐ Şekil 2a
☐ Şekil 2b

Döteryumlanmış olanın yükseltgenmesi

- ☐ Şekil 2a
☐ Şekil 2b

2.7 2.6 sorusundaki grafiklerden bu tepkimenin k_{CH} , k_{CD} (min^{-1} cinsinden) ve k_{CH}/k_{CD} değerlerini belirleyiniz.

2.8 Aşağıdaki mekanizma önerilmiştir:



2.6 ve 2.7'deki bilgilere göre hangi basamak hız belirleyici basamak olmalıdır?

İlgili karelerden birine "✓" işareti koyarak cevabınızı seçiniz:

- ☐ Basamak (1)
☐ Basamak (2)
☐ Basamak (3)

Cevaplar

- 2.1: $\mu_{CH} = 0.9299 \text{ u}, \quad \mu_{CD} = 1.726 \text{ u}.$
- 2.2: $\tilde{\nu}_{CD} = 2.13 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}.$
- 2.3: $ZPE_{CH} = 17.35 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad ZPE_{CD} = 12.73 \text{ kJ mol}^{-1}.$
- 2.4: $BDE_{CD} - BDE_{CH} = +4.61 \text{ kJ mol}^{-1}.$
- 2.5: $k_{CH}/k_{CD} = 6.43$ (25 °C sıcaklıkta).
- 2.6: Döteryumlanmamış difenilmetanol: **Şekil 2b**. Döteryumlanmış difenilmetanol: **Şekil 2a**.
- 2.7: $k_{CH} \approx 1.2 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}, \quad k_{CD} \approx 1.8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}, \quad k_{CH}/k_{CD} \approx 6.7.$
- 2.8: Hız belirleyici basamak **Basamak (3)**'tür.

Çözüm

Hesaplamalarda kullanılan standart atom kütleleri

$$m_C = 12.01 \text{ u}, \quad m_H = 1.008 \text{ u}, \quad m_D = 2m_H = 2.016 \text{ u},$$

ve sabitler şöyledir:

$$\begin{aligned} h &= 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}, \\ c &= 2.99792458 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1}, \\ N_A &= 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}, \\ R &= 8.314462618 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}. \end{aligned}$$

Burada $\tilde{\nu} = \nu/c, \text{ cm}^{-1}$ cinsinden spektroskopik dalga sayısını gösterir.

2.1 — İndirgenmiş kütleler

Birbirine bağlı iki atom için

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}.$$

Dolayısıyla,

$$\begin{aligned} \mu_{CH} &= \frac{(12.01)(1.008)}{12.01 + 1.008} \text{ u} = \boxed{0.9299 \text{ u}}, \\ \mu_{CD} &= \frac{(12.01)(2.016)}{12.01 + 2.016} \text{ u} = \boxed{1.726 \text{ u}}. \end{aligned}$$

2.2 — C–D gerilme dalga sayısı

Kuvvet sabitleri eşit olduğunda hem frekans hem de dalga sayısı $\mu^{-1/2}$ ile orantılıdır. Böylece,

$$\frac{\tilde{\nu}_{CD}}{\tilde{\nu}_{CH}} = \sqrt{\frac{\mu_{CH}}{\mu_{CD}}}.$$

Yuvarlanmamış indirgenmiş kütleler kullanıldığında,

$$\tilde{\nu}_{CD} = (2900 \text{ cm}^{-1}) \sqrt{\frac{0.9299493}{1.7262341}} = 2128.52 \text{ cm}^{-1}.$$

Buradan,

$$\boxed{\tilde{\nu}_{CD} \approx 2.13 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}}.$$

İndirgenmiş kütlenin daha büyük olması gerilme frekansını düşürür.

2.3 — Sıfır noktası titreşim enerjileri

$n = 0$ için osilatör başına enerji $\frac{1}{2}h\nu$ 'dür. Dolayısıyla molar sıfır noktası enerjisi şöyledir:

$$ZPE = \frac{1}{2}N_A h\nu = \frac{1}{2}N_A hc\tilde{\nu}.$$

c , cm s^{-1} cinsinden ifade edildiğinde,

$$\frac{1}{2}N_A hc = 5.9813283 \times 10^{-3} \text{ kJ cm mol}^{-1}.$$

Bunun sonucunda,

$$ZPE_{CH} = (5.9813283 \times 10^{-3})(2900) = \boxed{17.35 \text{ kJ mol}^{-1}},$$

$$ZPE_{CD} = (5.9813283 \times 10^{-3})(2128.52) = \boxed{12.73 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

Sonraki hesaplamalarda kullanılmak üzere yuvarlanmamış 17.34585 ve 12.73138 kJ mol^{-1} değerleri korunur.

2.4 — Bağ ayrışma enerjileri arasındaki fark

D_e , bağ potansiyelinin minimumu ile ayrılmış ürünler arasındaki enerji farkı olsun. Belirtilen varsayımlar altında D_e her iki izotop için aynıdır. Ayrışma, titreşim temel durumundan başladığı için

$$BDE_{CH} = D_e - ZPE_{CH}, \quad BDE_{CD} = D_e - ZPE_{CD}.$$

Çıkarma işlemiyle

$$\begin{aligned} BDE_{CD} - BDE_{CH} &= ZPE_{CH} - ZPE_{CD} \\ &= 17.34585 - 12.73138 \\ &= \boxed{+4.61 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

C–D bağının titreşim temel durumu daha düşük enerjide bulunduğundan, bu bağın ayrışması daha fazla enerji gerektirir.

2.5 — 25 °C sıcaklıkta hız sabitlerinin oranı

Arrhenius denklemi şöyledir:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right).$$

Üstel öncesi çarpanlar eşit olduğunda,

$$\frac{k_{CH}}{k_{CD}} = \exp\left(\frac{E_{a,CD} - E_{a,CH}}{RT}\right).$$

$E_a \approx BDE$ kullanıldığında aktivasyon enerjileri arasındaki fark 4.61447 kJ mol^{-1} olur. $T = 298.15 \text{ K}$ için,

$$\frac{k_{CH}}{k_{CD}} = \exp \left[\frac{4.61447 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{(8.314462618 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298.15 \text{ K})} \right] = \boxed{6.43}.$$

Dolayısıyla bu model, C–H bağının kırılmasının yaklaşık 6.4 kat daha hızlı olduğunu öngörür.

2.6 — Grafiklerin belirlenmesi

Organik bileşikler şunlardır:

Bileşik	SMILES
Benzhidrol olarak da adlandırılan döteryumlanmamış difenilmetanol	<chem>OC(c1ccccc1)c1ccccc1</chem>
Metin karbonunda döteryumlanmış difenilmetanol	<chem>OC([2H])(c1ccccc1)c1ccccc1</chem>
Yükseltgenme ürünü olan benzofenon	<chem>O=C(c1ccccc1)c1ccccc1</chem>

Tepkime şemasında gösterildiği gibi döteryum karbona bağlıdır. İki fenil grubu özdeş olduğundan, substratların hiçbirinde stereojenik merkez bulunmaz.

Birinci dereceden tüketilme için,

$$-\frac{dC}{dt} = kC, \quad \ln \left(\frac{C_0}{C_t} \right) = kt.$$

Dolayısıyla her grafiğin eğimi, ilgili hız sabitidir. Yükseltgen madde aşırı miktarda bulunduğundan bunlar gözlenen yalancı birinci dereceden hız sabitleridir.

Şekil 2b, aynı $\ln(C_0/C_t)$ değerine Şekil 2a'dan çok daha kısa sürede ulaşır. Bu nedenle daha hızlı tepkimeye giren döteryumlanmamış substratı temsil eder.

Cevap kâğıdında yapılacak seçimler şunlardır:

- **Döteryumlanmamış difenilmetanol: Şekil 2b'yi işaretleyiniz.**
- **Döteryumlanmış difenilmetanol: Şekil 2a'yı işaretleyiniz.**

2.7 — Grafiklerden hız sabitlerinin bulunması

Orijin ve $\ln(C_0/C_t) = 0.70$ yakınındaki açıkça okunabilen noktalar kullanılarak:

Şekil 2b için,

$$k_{CH} \approx \frac{0.70}{60 \text{ min}} = 1.17 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1} \approx \boxed{1.2 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}}.$$

Şekil 2a için,

$$k_{CD} \approx \frac{0.70}{400 \text{ min}} = 1.75 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} \approx \boxed{1.8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}}.$$

Yuvarlamadan önce oran alındığında,

$$\frac{k_{CH}}{k_{CD}} \approx \frac{0.70/60}{0.70/400} = \frac{400}{60} = \boxed{6.7}.$$

Bunlar, 20 °C sıcaklıktaki yükseltgenme deneyi için grafiklerden elde edilen yaklaşık değerlerdir.

2.8 — Hız belirleyici basamak

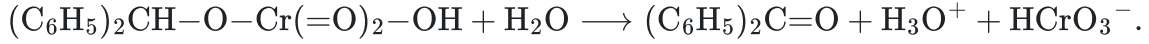
Büyük normal izotop etkisi, $k_{CH}/k_{CD} \approx 6.7$, karbon–hidrojen veya karbon–döteryum bağının kırılmasının hızı belirleyen geçiş durumuna doğrudan katkıda bulunduğunu gösterir.

Önerilen mekanizmada:

- **Basamak (1)** inorganik bir asit–baz dengesidir ve substratın hiçbir C–H bağıını içermez.
- **Basamak (2)**, metin C–H bağıını koruyarak kromat esterini oluşturur.
- **Basamak (3)**, karbonil grubu oluşurken bu C–H bağıını kırar.

Kromat ester, **difenilmetil hidrojen kromat(VI)**, $O=[Cr](=O)(O)OC(c1ccccc1)c1ccccc1$ bileşiğidir.

Bu bileşiğin eliminasyonu aşağıdaki denkleştirilmiş denklemle gösterilir:



Diğer türler su, O ; hidronyum, $[OH_3^+]$; ve hidrojen trioksidokromat(IV), $HCrO_3^-$, $[O^-][Cr](=O)O$ türleridir.

Önerilen eliminasyonda su, metin hidrojenini alır; C–H bağıının elektronları karbonil π bağıını oluşturur ve O–Cr bağı, elektron çifti kroma doğru aktarılacak şekilde kırılır. Krom içeren SMILES gösterimleri biçimsel bağlanmayı belirtir; bu elektron akışını, koordinasyon geometrisini veya spin durumunu kodlamaz.

Buna göre, önerilen mekanizma kapsamında şunu işaretleyiniz:

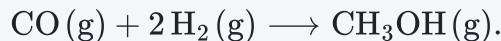
Basamak (3).

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 3: Kimyasal tepkimelerin termodinamiği

Bölüm A.

Metanol, ticari olarak karbon monoksit ve hidrojen karışımının çinko oksit/bakır oksit katalizörü üzerinden geçirilmesiyle üretilir:



Üç gazın her biri için oda sıcaklığında (298 K) ve 1 bar standart basınçta standart oluşum entalpisi (ΔH_f°) ve mutlak entropi (S°) değerleri aşağıda verilmiştir.

Gaz	ΔH_f° (kJ mol ⁻¹)	S° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
CO (g)	-111	198
H ₂ (g)	0	131
CH ₃ OH (g)	-201	240

3.1 Tepkimenin 298 K'deki ΔH° , ΔS° , ΔG° ve K_p değerlerini hesaplayınız.

(3.1 sorusunda 298 K'deki K_p değerini hesaplayamadıysanız, sonraki hesaplamalarda $K_p = 9 \times 10^5$ kullanınız.)

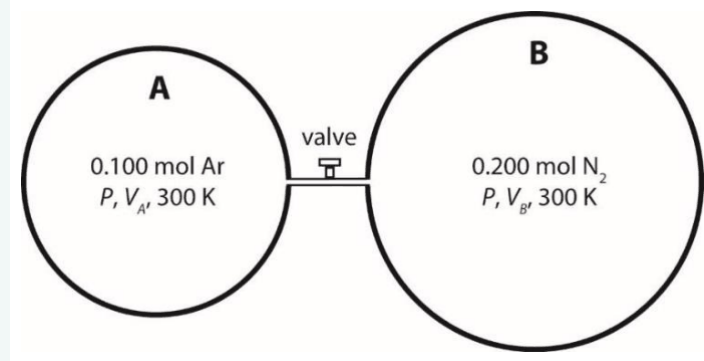
3.2 Ticari bir reaktör 600 K sıcaklıkta çalıştırılmaktadır. ΔH° ve ΔS° değerlerinin sıcaklıktan bağımsız olduğunu varsayarak bu sıcaklıktaki K_p değerini hesaplayınız.

(3.2 sorusunda 600 K'deki K_p değerini hesaplayamadıysanız, sonraki hesaplamalarda $K_p = 1.0 \times 10^{-2}$ kullanınız.)

3.3 Endüstride metanol üretimi, her bir mol CO için 2.00 mol H₂ içeren gazın reaktöre beslenmesine dayanır. Reaktörden çıkan gazdaki metanolün mol kesrinin 0.18 olduğu bulunmuştur. Dengenin kurulduğunu varsayarak, 600 K gibi yüksek bir sıcaklıkta reaktördeki toplam basınç kaçtır?

Bölüm B.

3.4 300 K'deki aşağıdaki kapalı sistemi ele alınız. Sistem, hacmi ihmal edilebilir kapalı bir vana ile birbirinden ayrılan 2 bölmeden oluşmaktadır (bir sonraki şekle bakınız). Aynı P basıncında, A bölmesi ve B bölmesi sırasıyla 0.100 mol argon gazı ve 0.200 mol azot gazı içermektedir. İki bölmenin hacimleri, V_A ve V_B , gazların ideal gaz gibi davranacağı şekilde seçilmiştir.



Vana yavaşça açıldıktan sonra sistemin dengeye ulaşması beklenir. İki gazın ideal bir gaz karışımı oluşturduğu varsayılmaktadır. 300 K'deki Gibbs serbest enerjisi değişimini, ΔG , hesaplayınız.

3.1 sorusunda 298 K'deki K_p değerini hesaplayamadıysanız, sonraki hesaplamalarda $K_p = 9 \times 10^5$ kullanınız.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

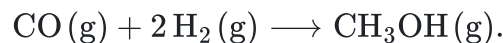
- **3.1:** $\Delta H^\circ = -90 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta S^\circ = -220 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $\Delta G^\circ = -24.4 \text{ kJ mol}^{-1}$; $K_p(298 \text{ K}) = 1.9 \times 10^4$.
- **3.2:** $K_p(600 \text{ K}) = 2.2 \times 10^{-4}$.
- **3.3:** $P = 1.0 \times 10^2 \text{ bar}$.
- **3.4:** Tüm sistem için $\Delta G = -476 \text{ J} = -0.476 \text{ kJ}$.

Çözüm

$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ve standart basınç olarak $p^\circ = 1 \text{ bar}$ kullanınız. p_i/p° kullanılarak tanımlanan denge sabitleri boyutsuzdur.

3.1 — 298 K'deki termodinamik büyüklükler ve denge sabiti

Karbon monoksit ($[C^-] \# [O^+]$), hidrojen ($[H] [H]$) ile tepkimeye girerek metanol (co) oluşturur:



Standart tepkime entalpisi, stokiometrik katsayılar hesaba katılarak, ürünlerin oluşum entalpileri toplamından girenlerin oluşum entalpileri toplamının çıkarılmasıyla bulunur:

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= \Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})) - \Delta H_f^\circ(\text{CO}(\text{g})) - 2\Delta H_f^\circ(\text{H}_2(\text{g})) \\ &= -201 - (-111) - 2(0) \\ &= \boxed{-90 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

Benzer şekilde,

$$\begin{aligned}\Delta S^\circ &= S^\circ(\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})) - S^\circ(\text{CO}(\text{g})) - 2S^\circ(\text{H}_2(\text{g})) \\ &= 240 - 198 - 2(131) \\ &= \boxed{-220 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

Böylece, 298 K'de,

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \\ &= -90 - (298)(-0.220) \\ &= -24.44 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &\approx \boxed{-24.4 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$ kullanılarak,

$$K_p = \exp\left(\frac{24440}{8.314 \times 298}\right) = 1.9235 \times 10^4 \approx \boxed{1.9 \times 10^4}.$$

3.2 – 600 K'deki denge sabiti

ΔH° ve ΔS° değerlerinin sıcaklıktan bağımsız olduğuna ilişkin verilen varsayım altında,

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ(600 \text{ K}) &= -90 - (600)(-0.220) \\ &= +42.0 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Dolayısıyla,

$$K_p(600 \text{ K}) = \exp\left(-\frac{42000}{8.314 \times 600}\right) = 2.2052 \times 10^{-4} \approx \boxed{2.2 \times 10^{-4}}.$$

Sıcaklık arttıkça K_p değerinin azalması, tepkimenin ekzotermik olmasıyla tutarlıdır.

Soruda, hesaplanamadığında kullanılmak üzere verilen alternatif sabitler, tablodan hesaplanan değerlerden farklıdır. Aşağıdaki hesaplamada, hesaplanan $K_p(600 \text{ K}) = 2.2052 \times 10^{-4}$ değeri kullanılmıştır.

3.3 – Reaktördeki toplam basınç

Besleme, hidrojen ve karbon monoksiti, tepkimede tüketildikleri aynı 2 : 1 oranında içerir. Bu nedenle, tepkimeye girmemiş gazlar dengede bu oranı korur:

$$y_{\text{H}_2} = 2y_{\text{CO}}.$$

$y_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0.18$ olduğundan,

$$y_{\text{CO}} + y_{\text{H}_2} = 1 - 0.18 = 0.82.$$

Buradan,

$$y_{\text{CO}} = \frac{0.82}{3} = 0.273333, \quad y_{\text{H}_2} = \frac{2(0.82)}{3} = 0.546667.$$

İdeal gazlar için $p_i = y_i P$ olduğundan,

$$K_p = \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}/p^\circ}{(p_{\text{CO}}/p^\circ)(p_{\text{H}_2}/p^\circ)^2}$$

$$= \frac{y_{\text{CH}_3\text{OH}}}{y_{\text{CO}}y_{\text{H}_2}^2} \left(\frac{p^\circ}{P} \right)^2.$$

P için çözümlerse,

$$P = p^\circ \sqrt{\frac{y_{\text{CH}_3\text{OH}}}{K_p y_{\text{CO}}y_{\text{H}_2}^2}}$$

$$= (1 \text{ bar}) \sqrt{\frac{0.18}{(2.2052 \times 10^{-4})(0.273333)(0.546667)^2}}$$

$$= 99.96 \text{ bar}.$$

Böylece,

$$\boxed{P = 1.0 \times 10^2 \text{ bar}}.$$

3.4 — Karışma sırasında Gibbs serbest enerjisi değişimi

Gazlar argon, Ar ($[\text{Ar}]$), ve azot, N_2 ($[\text{N}_2]$), gazlarıdır.

Başlangıçta her iki bölmenin sıcaklığı ve basıncı aynıdır. Dolayısıyla ideal gaz yasası şu bağıntıları verir:

$$V_A = \frac{n_{\text{Ar}}RT}{P}, \quad V_B = \frac{n_{\text{N}_2}RT}{P}.$$

Vana açıldıktan sonra toplam madde miktarı ve toplam hacim değişmez. Aynı sıcaklıkta, son toplam basınç şöyledir:

$$P_f = \frac{(n_{\text{Ar}} + n_{\text{N}_2})RT}{V_A + V_B} = P.$$

Son durumdaki mol kesirleri şöyledir:

$$y_{\text{Ar}} = \frac{0.100}{0.300} = \frac{1}{3}, \quad y_{\text{N}_2} = \frac{0.200}{0.300} = \frac{2}{3}.$$

İdeal bir gaz için,

$$\mu_i(T, p_i) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \left(\frac{p_i}{p^\circ} \right).$$

Her gazın başlangıçtaki basıncı P , son durumdaki kısmi basıncı ise $y_i P$ 'dir. Dolayısıyla,

$$\Delta G = \sum_i n_i (\mu_{i,f} - \mu_{i,i})$$

$$= RT \sum_i n_i \ln \left(\frac{y_i P}{P} \right)$$

$$= RT (n_{\text{Ar}} \ln y_{\text{Ar}} + n_{\text{N}_2} \ln y_{\text{N}_2}).$$

Değerler yerine konulduğunda,

$$\Delta G = (8.314)(300) \left[0.100 \ln \left(\frac{1}{3} \right) + 0.200 \ln \left(\frac{2}{3} \right) \right] \text{ J}$$

$$= -476.28 \text{ J}.$$

Böylece, tüm sistem için,

$$\Delta G = -476 \text{ J} = -0.476 \text{ kJ}.$$

Negatif değer, karışmanın kendiliğinden gerçekleştiğini gösterir. Bu ideal gaz karışımı için $\Delta H_{\text{mix}} = 0$ olup entropi şu miktarda artar:

$$\Delta S_{\text{mix}} = -\frac{\Delta G}{T} = 1.59 \text{ J K}^{-1}.$$

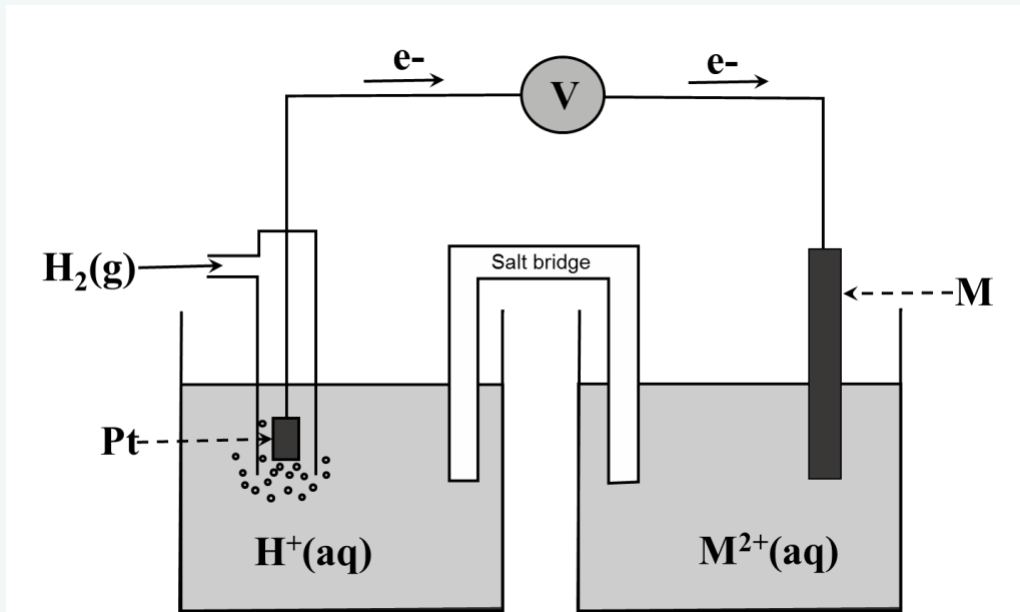
Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi. Bu çözümün resmi çözümden ayrıldığı yerlerde resmi çözümde bir hata ya da baskı hatası vardır.

Soru 4: Elektrokimya

Bölüm A. Galvanik hücre

Deney 30.00°C'de gerçekleştirilmektedir. Elektrokimyasal hücre, hidrojen gazı basıncı altında bir tampon çözeltiye daldırılmış metalik platin elektrot içeren bir hidrojen yarı hücresinden $[\text{Pt}(s) | \text{H}_2(g) | \text{H}^+(aq)]$ oluşmaktadır. Bu hidrojen yarı hücresi, derişimi bilinmeyen bir $\text{M}^{2+}(aq)$ çözeltisine daldırılmış metal (M) şeritten oluşan bir yarı hücreye bağlanmıştır. İki yarı hücre, Şekil 1'de gösterildiği gibi bir tuz köprüsü *aracılığıyla* birbirine bağlanmıştır.

Not: Standart indirgenme potansiyelleri Tablo 1'de verilmiştir.



Şekil 1 Galvanik hücre

Tablo 1. Standart indirgenme potansiyeli (298-308 K aralığında)

Yarı tepkime	$E^\circ \text{ (V)}$
$\text{Ba}^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Ba}(s)$	-2.912
$\text{Sr}^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Sr}(s)$	2.899
$\text{Ca}^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Ca}(s)$	-2.868
$\text{Er}^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Er}(s)$	-2.000
$\text{Ti}^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Ti}(s)$	-1.630

Yarı tepkime	E° (V)-
$\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}(\text{s})$	-1.185
$\text{V}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{V}(\text{s})$	-1.175
$\text{Cr}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cr}(\text{s})$	-0.913
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0.447
$\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cd}(\text{s})$	-0.403
$\text{Co}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Co}(\text{s})$	-0.280
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ni}(\text{s})$	-0.257
$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Sn}(\text{s})$	-0.138
$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Pb}(\text{s})$	-0.126
$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0.000
$\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	+0.151
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}^+(\text{aq})$	+0.153
$\text{Ge}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ge}(\text{s})$	+0.240
$\text{VO}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{V}^{3+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+0.337
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0.340
$\text{Tc}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Tc}(\text{s})$	+0.400
$\text{Ru}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ru}(\text{s})$	+0.455
$\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{I}^-(\text{aq})$	+0.535
$\text{UO}_2^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{U}^{4+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+0.612
$\text{PtCl}_4^{2-}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Pt}(\text{s}) + 4\text{Cl}^-(\text{aq})$	+0.755
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	+0.770
$\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Hg}(\text{l})$	+0.797
$\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Hg}(\text{l})$	+0.851
$2\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Hg}_2^{2+}(\text{aq})$	+0.920
$\text{Pt}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Pt}(\text{s})$	+1.180
$\text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.224
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14\text{H}^+(\text{aq}) + 6\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.360
$\text{Co}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Co}^{2+}(\text{aq})$	+1.920
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	+2.010

4.1 Galvanik hücrenin toplam tepkimesinin tepkime bölümü (Q), 30.00°C 'de 2.18×10^{-4} değerine eşit olduğunda elektromotor kuvvet $+0.450\text{ V}$ 'tur. Standart indirgenme potansiyelinin (E°) değerini hesaplayınız ve "**M**" metalini belirleyiniz.

Not: $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$

4.2 Galvanik hücrede kendiliğinden gerçekleşen redoks tepkimesinin denkleştirilmiş denklemini yazınız.

4.3 Hücredeki (Şekil 1) $M^{2+} (aq)$ çözeltisinin bilinmeyen derişimi iyodometrik titrasyonla belirlenebilir. $M^{2+} (aq)$ çözeltisinden alınan 25.00 cm^3 hacminde bir örnek bir erlenmayere konulur ve üzerine aşırı miktarda KI eklenir. Eşdeğerlik noktasına ulaşmak için derişimi $0.800 \text{ mol dm}^{-3}$ olan sodyum tiyosülfat çözeltisinden 25.05 cm^3 gerekmektedir. Bu titrasyonla ilgili tüm redoks tepkimelerini yazınız ve $M^{2+} (aq)$ çözeltisinin derişimini hesaplayınız.

Not: Öğrenci cevabı bulamazsa sonraki hesaplamalarda M^{2+} derişimi olarak $0.950 \text{ mol dm}^{-3}$ kullanabilir.

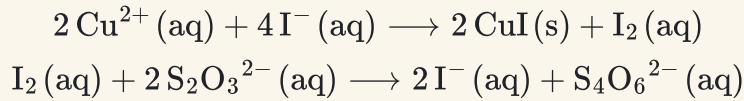
4.4 Şekil 1'de hidrojen yarı hücresi 0.360 bar hidrojen gazı basıncı altındaysa ve platin elektrot, 0.050 mol laktik asit ($\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3$) ve 0.025 mol sodyum laktat ($\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{Na}$) içeren 500 cm^3 tampon çözeltiye daldırılmışsa galvanik hücrenin ölçülen elektromotor kuvveti $+0.534 \text{ V}$ 'tur. Tampon çözeltinin pH'ını ve laktik asidin $30.00 \text{ }^\circ\text{C}$ 'deki ayrışma sabitini (K_a) hesaplayınız.

Not: Öğrenci cevabı bulamazsa sonraki hesaplamalarda tampon çözeltinin pH'ı olarak 3.46 kullanabilir.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **4.1:** $E^\circ = +0.340 \text{ V}$; **M metali bakırdır, Cu.**
- **4.2:** $\text{H}_2 (\text{g}) + \text{Cu}^{2+} (\text{aq}) \longrightarrow 2 \text{H}^+ (\text{aq}) + \text{Cu} (\text{s}).$
- **4.3:** $[\text{Cu}^{2+}] = 0.802 \text{ mol dm}^{-3}$. Tepkimeler şunlardır:



- **4.4:** $\text{pH} = 3.50$ ve $K_a = 1.6 \times 10^{-4}$.

Çözüm

$T = 303.15 \text{ K}$, $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ve $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ değerlerini kullanalım. Böylece,

$$\frac{RT}{2F} = 0.0130610 \text{ V}, \quad \frac{RT \ln 10}{F} = 0.0601483 \text{ V}.$$

Derişim hesaplamalarında aktiviteler, derişimlerin $c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ değerine bölünmesiyle yaklaşık olarak ifade edilir; gaz basıncı ise $p^\circ = 1 \text{ bar}$ değerine bölünür.

4.1

Elektron akışını gösteren oklar, hidrojen elektrodunun anot, metal elektrodun ise katot olduğunu göstermektedir. Bir metal iyonunun indirgenmesi için iki elektron gerekir:



Dolayısıyla $n = 2$ olur.

$$\Delta G = -nFE, \quad \Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

bağıntıları verilen bağıntıyla birleştirildiğinde Nernst denklemi elde edilir:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln Q.$$

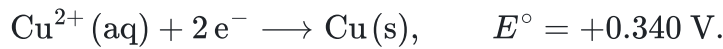
Buna göre,

$$\begin{aligned} E_{\text{cell}}^{\circ} &= E + \frac{RT}{2F} \ln Q \\ &= 0.450 \text{ V} + (0.0130610 \text{ V}) \ln(2.18 \times 10^{-4}) \\ &= 0.339882 \text{ V} \\ &\approx \boxed{+0.340 \text{ V}}. \end{aligned}$$

Hidrojenin standart indirgenme potansiyeli sıfır olduğundan,

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{metal}}^{\circ} - E_{\text{hydrogen}}^{\circ} = E_{\text{metal}}^{\circ}.$$

Tabloda bu değerle eşleşen tepkime, bakır(II) iyonlarının, Cu^{2+} , SMILES [Cu+2], bakıra indirgenmesidir:



Dolayısıyla $\boxed{\text{M} = \text{Cu}}$ olur.

4.2

Hidrojen, H_2 , SMILES [H][H], hidrojen iyonlarına (protonlara), H^{+} , SMILES [H+], yükseltgenir.

Anot:



Katot:



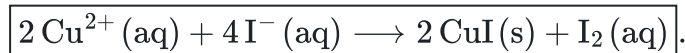
Yarı tepkimeler toplandığında şu denklem elde edilir:



Atomlar ve yük bakımından denklik sağlanmıştır; hücre potansiyelinin pozitif olması, belirtilen koşullarda tepkimenin bu yönde kendiliğinden gerçekleştiğini doğrular. Platin, elektronları iletir ve hidrojen elektrodu tepkimesini katalizler.

4.3

İyodür iyonları, I^{-} , SMILES [I-], bakır(II)'yi bakır(I)'e, Cu^{+} , SMILES [Cu+], indirger. Bakır(I), az çözünen bakır(I) iyodür olarak çöker ve bu çökeltme tepkimenin ilerlemesini sağlar:

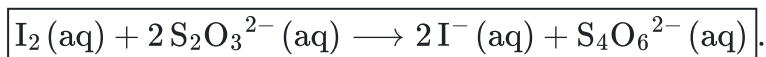


Bakır(I) iyodür, bileşimi bakımından $[\text{Cu}^{+}] \cdot [\text{I}^{-}]$ şeklinde gösterilebilir; bu gösterim katının kristal örgüsünü değil, iyonik bir formül birimini temsil eder.

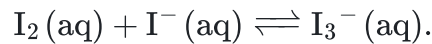
Her bakır(II) iyonu bir elektron alır. İki iyodür iyonu iki elektron vererek bir iyot molekülü oluştururken diğer iki iyodür iyonu çökeltilmeye katılır.

Açığa çıkan iyot, I_2 , SMILES I I, tiyosülfat, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SMILES [O-]S(=O)(=O)[S-], ile titre edilir.

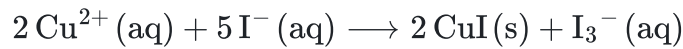
Tiyosülfat, tetratiyonata, $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, SMILES [O-]S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-], yükseltgenir:



Aşırı miktarda iyodür varlığında iyot, triiyodür, I_3^- , SMILES $\text{I}[\text{I}-]\text{I}$, oluşturur:



Bu, ek bir redoks tepkimesi değil, bir kompleks oluşum dengesidir. Triiyodür doğrusaldır; SMILES gösterimi bu geometriyi belirtmez. Eşdeğer biçimde, iki redoks basamağı şöyle yazılabilir:



ve



Her iki gösterim de aynı stokiometriyi verir:

$$n(\text{Cu}^{2+}) = 2n(\text{açığa çıkan iyot}) = n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}).$$

Kullanılan tiyosülfatın madde miktarı şöyledir:

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = (0.800 \text{ mol dm}^{-3})(25.05 \times 10^{-3} \text{ dm}^3) = 0.02004 \text{ mol}.$$

Dolayısıyla,

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{0.02004 \text{ mol}}{25.00 \times 10^{-3} \text{ dm}^3} = 0.8016 \text{ mol dm}^{-3},$$

ya da üç anlamlı basamakla,

$$[\text{Cu}^{2+}] = 0.802 \text{ mol dm}^{-3}.$$

4.4

4.2'deki toplam tepkime için katı bakırın aktivitesi bir olduğundan,

$$Q = \frac{a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{Cu}^{2+}}(p_{\text{H}_2}/p^\circ)}.$$

Bakırın tabloda verilen potansiyeli, $E^\circ = 0.340 \text{ V}$, kullanılıp 4.3'teki yuvarlanmamış derişim korunduğunda,

$$0.534 = 0.340 - 0.0130610 \ln \left(\frac{a_{\text{H}^+}^2}{0.8016(0.360)} \right).$$

$\ln a_{\text{H}^+} = -(\ln 10)\text{pH}$ olduğundan,

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln[a_{\text{Cu}^{2+}}(p_{\text{H}_2}/p^\circ)] + \frac{RT \ln 10}{F} \text{pH}.$$

Böylece,

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \frac{0.534 - 0.340 - 0.0130610 \ln(0.8016 \times 0.360)}{0.0601483} \\ &= 3.49523. \end{aligned}$$

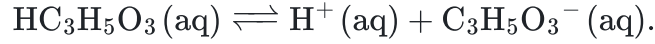
Dolayısıyla,

$$\boxed{\text{pH} = 3.50}, \quad [\text{H}^+] \approx 3.1972 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Laktik asit, $\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3$, 2-hidroksipropanoik asittir; SMILES gösterimi $\text{CC}(\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{O}$ şeklindedir. Eşlenik bazı laktattır, $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-$, SMILES $\text{CC}(\text{O})\text{C}(=\text{O})[\text{O}-]$. Sodyum laktatın bileşen SMILES gösterimi $\text{CC}(\text{O})\text{C}(=\text{O})[\text{O}-].[Na+]$ şeklindedir. Soruda herhangi bir stereoizomer belirtilmediğinden

stereokimyasal etiketler atanmamıştır.

Asidin ayrışması şöyledir:



0.500 dm³ içindeki formal derişimler şöyledir:

$$C_{\text{acid}} = \frac{0.050}{0.500} = 0.100 \text{ mol dm}^{-3},$$
$$C_{\text{lactate}} = \frac{0.025}{0.500} = 0.050 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Alışlagelen tampon yaklaşımı kullanıldığında,

$$K_a \approx \frac{[\text{H}^+]}{c^\circ} \frac{[\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-]}{[\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3]}$$
$$= (3.1972 \times 10^{-4}) \frac{0.050}{0.100}$$
$$= 1.5986 \times 10^{-4}.$$

Laktik asidin az miktardaki ek ayrışması da hesaba katılıp $h = [\text{H}^+]$ alınır ve suyun otoiyonlaşması ihmal edilirse,

$$K_a \approx \frac{h}{c^\circ} \frac{0.050 \text{ mol dm}^{-3} + h}{0.100 \text{ mol dm}^{-3} - h} = 1.6140 \times 10^{-4}.$$

Her iki hesaplama da tampon bileşenlerinin miktarlarının verildiği hassasiyette şu sonucu verir:

$$K_a = 1.6 \times 10^{-4}.$$

Burada derişimler c° ile normalize edildiğinden K_a boyutsuzdur.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 5: Toprakta fosfat ve silikat

Fosforun topraktaki dağılımı ve hareketliliği genellikle ardışık ekstraksiyonla incelenir. Ardışık ekstraksiyon, topraktaki inorganik fosforu fraksiyonlarına ayırmak için asidik veya bazik reaktifler kullanılarak gerçekleştirilir. Bir toprak örneği aşağıdaki şekilde ekstrakte edilmiş ve analiz edilmiştir:

Bölüm A. Toplam fosfat (PO_4^{3-}) ve silikat (SiO_4^{4-}) tayini

5.00 gramlık bir toprak örneği, fosfor ve silisyumun tamamını çözen ve son hacmi 50.0 cm³ olan bir çözelti elde edilecek şekilde yaş yakma işlemine tabi tutulur. Ekstrakttaki toplam fosfor ve silisyum derişimleri analiz edilir. Fosfor ve silisyum derişimleri sırasıyla 5.16 mg dm⁻³ ve 5.35 mg dm⁻³ olarak bulunur.

5.1.1 1.00 g toprak başına PO_4^{3-} kütlesini mg cinsinden belirleyiniz.

5.1.2 1.00 g toprak başına PO_4^{3-} kütlesini mg cinsinden belirleyiniz.

Bölüm B. Asidik ekstraktta yararlanılabilir PO_4^{3-} tayini

Fosfat, molibden mavisi yöntemi kullanılarak analiz edilebilir. Bir mol fosfat, bir mol molibden mavisi bileşiğine dönüştürülür. Bu yöntem, asidik ekstrakttaki fosfatın tayini için kullanılır. Absorbans (A) ve geçirgenlik (T) 800 nm'de kaydedilir. Molibden mavisi bileşiğinin molar absorptivitesi $6720 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ olup tüm ölçümler 1.00 cm'lik bir küvette gerçekleştirilir.

Geçirgenlik ve absorbans aşağıdaki denklemlerle verilir:

$$T = I/I_0$$
$$A = \log(I_0/I)$$

Burada I , geçen ışığın şiddeti; I_0 ise gelen ışığın şiddetidir.

5.2.1 Yüksek derişimde fosfat içeren bir örnek analiz edilirken absorbansı sıfıra ayarlamak için $7.5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ derişiminde molibden mavisi bileşiği içeren bir referans çözeltisi kullanılır. Daha sonra örnek çözeltisinin geçirgenliği 0.55 olarak ölçülür. Örnek çözeltisindeki fosfat derişimini (mol dm^{-3}) hesaplayınız.

Bölüm C. Bazik ekstraktta PO_4^{3-} ve SiO_4^{4-} tayini

Hem fosfat hem de silikat iyonları bazik çözeltide molibdatla tepkimeye girerek sarı renkli molibdofosfat ve molibdatosilikat oluşturabilir. Ardından askorbik asitle indirgenmeleri, yoğun renkli molibden mavisi bileşiklerini oluşturur. Her iki kompleks de 800 nm'de maksimum absorpsiyon gösterir. Tartarik asit ilavesi, fosfat tayininde silikattan kaynaklanan girişimin önlenmesine yardımcı olur.

İki seri fosfat standardından biri tartarik asit varlığında, diğeri tartarik asit yokluğunda işleme tabi tutulurken bir seri silikat standardı tartarik asit eklenmeden işleme tabi tutulur. Bu kalibrasyon eğrilerinden elde edilen doğrusal denklemler aşağıdaki gibidir:

Koşullar	Doğrusal denklemler
Tartarik asit varlığında ve yokluğunda fosfat	$y = 6720x_1$
Tartarik asit yokluğunda silikat	$y = 868x_2$

y , 800 nm'deki absorbanstır,

x_1 , mol dm^{-3} cinsinden fosfat derişimidir,

x_2 , mol dm^{-3} cinsinden silikat derişimidir.

Toprak ekstraktının bazik fraksiyonunun tartarik asit varlığında ve yokluğunda işleme tabi tutulduktan sonra 800 nm'deki absorbansları sırasıyla 0.267 ve 0.510'dur.

5.3.1 Bazik toprak ekstraktındaki fosfat derişimini mol dm^{-3} cinsinden ve buna karşılık gelen fosfor derişimini mg dm^{-3} cinsinden hesaplayınız.

5.3.2 Toprak örneğinin bazik fraksiyonundaki silikat derişimini mol dm^{-3} cinsinden ve buna karşılık gelen silisyum derişimini mg dm^{-3} cinsinden hesaplayınız.

Bölüm D. Amonyum fosfomolibdatın ön deriştirilmesi

Amonyum fosfomolibdat $((\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})$ bileşiği içeren 100 cm^3 hacmindeki sulu örnek, 5.0 cm^3 organik çözücü ile ekstrakte edilir. Organik faz-su dağılım katsayısı (K_{ow}), bileşiğin organik fazdaki derişiminin (c_o) su fazındaki derişimine (c_w) oranı olarak tanımlanır. Amonyum

fosfomolibdatın K_{ow} değeri 5.0'dır.

Amonyum fosfomolibdatın organik fazdaki molar absorptivitesi $5000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 'dir.

5.4 Organik fazdaki absorbans 0.200 ise başlangıçtaki sulu örnek çözeltisinde bulunan toplam fosfor kütlesini (mg biriminde) hesaplayınız. Küvetin optik yol uzunluğu 1.00 cm'dir.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **5.1.1:** 1.00 g toprak başına 0.158 mg fosfat, PO_4^{3-} .
- **5.1.2:** Basılı hâliyle, 1.00 g toprak başına 0.158 mg fosfat. Kastedilen tür silikat, SiO_4^{4-} , ise cevap 1.00 g toprak başına 0.175 mg 'dir.
- **5.2.1:** $c(\text{PO}_4^{3-}) = 1.14 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$.
- **5.3.1:** $c(\text{PO}_4^{3-}) = 3.97 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$; bu, 1.23 mg dm^{-3} fosfora karşılık gelir.
- **5.3.2:** $c(\text{SiO}_4^{4-}) = 2.80 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$; bu, 7.86 mg dm^{-3} silisyuma karşılık gelir.
- **5.4:** Başlangıçtaki sulu örnekte $m(\text{P}) = 0.031 \text{ mg}$.

Çözüm

Miktarları belirlenen iyonlar **fosfat (ortofosfat)**, PO_4^{3-} , SMILES $\text{O=P}([O-])([O-])[O-]$, ve **ortosilikat**, SiO_4^{4-} , SMILES $[O-][Si]([O-])([O-])[O-]$, iyonlarıdır. Her ikisinde de oksijen atomları merkez atomun çevresinde tetrahedral olarak düzenlenmiştir. Fosfatın SMILES gösterimi, yerleşmiş bir Lewis yapısını temsil eder; rezonans delokalizasyonunu yansıtmaz.

Kütle dönüşümleri için standart atomik molar kütleleri kullanınız:

$$M(\text{P}) = 30.97, \quad M(\text{Si}) = 28.09, \quad M(\text{O}) = 16.00 \text{ g mol}^{-1}.$$

Böylece,

$$M(\text{PO}_4^{3-}) = 94.97 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{SiO}_4^{4-}) = 92.09 \text{ g mol}^{-1}.$$

5.1.1

Yaş yakma sonucunda elde edilen çözeltinin hacmi

$$50.0 \text{ cm}^3 = 0.0500 \text{ dm}^3.$$

5.00 g'lık toprak örneğinin tamamındaki fosfor kütlesi

$$m(\text{P}) = (5.16 \text{ mg dm}^{-3})(0.0500 \text{ dm}^3) = 0.258 \text{ mg}.$$

Her fosfat iyonu bir fosfor atomu içerir. Dolayısıyla, bir gram toprak başına fosfat kütlesi

$$\frac{m(\text{PO}_4^{3-})}{m_{\text{soil}}} = \frac{0.258 \text{ mg}}{5.00 \text{ g}} \frac{94.97}{30.97} = 0.158 \text{ mg g}^{-1}.$$

5.1.2

Yazıldığı şekliyle ele alındığında bu soru 5.1.1'i tekrarlar; dolayısıyla cevap yine

$$\boxed{0.158 \text{ mg of PO}_4^{3-} \text{ per 1.00 g of soil}}.$$

Kastedilen soru silikatla ilgiliyse yaş yakma sonucunda elde edilen çözeltideki silisyum kütlesi

$$m(\text{Si}) = (5.35 \text{ mg dm}^{-3})(0.0500 \text{ dm}^3) = 0.2675 \text{ mg}.$$

Her ortosilikat iyonu bir silisyum atomu içerir; buradan

$$\frac{m(\text{SiO}_4^{4-})}{m_{\text{soil}}} = \frac{0.2675 \text{ mg}}{5.00 \text{ g}} \frac{92.09}{28.09} = \boxed{0.175 \text{ mg g}^{-1}}.$$

5.2.1

Beer–Lambert yasası şöyledir:

$$A = \varepsilon \ell c.$$

Cihaz, molibden mavisi içeren bir çözeltiye karşı sıfırlandığı için ölçülen geçirgenlik, örnekten geçen ışığın şiddetinin referanstan geçen ışığın şiddetine oranıdır:

$$T_{\text{meas}} = \frac{I_{\text{sample}}}{I_{\text{reference}}} = 10^{-\varepsilon \ell (c_{\text{sample}} - c_{\text{reference}})}.$$

Bunun sonucunda,

$$-\log_{10} T_{\text{meas}} = \varepsilon \ell (c_{\text{sample}} - c_{\text{reference}}).$$

Ölçülen absorbens farkı

$$\Delta A = -\log_{10}(0.55) = 0.259637.$$

Dolayısıyla,

$$\begin{aligned} c_{\text{sample}} &= c_{\text{reference}} + \frac{\Delta A}{\varepsilon \ell} \\ &= 7.5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} + \frac{0.259637}{(6720 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})(1.00 \text{ cm})} \\ &= 1.13637 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

Belirtilen fosfattan molibden mavisine dönüşüm oranı 1:1 olduğundan

$$\boxed{c(\text{PO}_4^{3-}) = 1.14 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}}.$$

5.3.1

Tartarik asit, fosfat kalibrasyonunu değiştirmeden silikatın katkısını baskılar. Bu nedenle tartarik asit varlığındaki absorbens yalnızca fosfatı ölçer:

$$0.267 = 6720 c(\text{PO}_4^{3-}),$$

burada derişim mol dm^{-3} cinsindendir.

Dolayısıyla,

$$c(\text{PO}_4^{3-}) = \frac{0.267}{6720} = \boxed{3.97 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}}.$$

Her fosfat iyonunda bir fosfor atomu bulunduğundan buna karşılık gelen fosforun kütle derişimi

$$\begin{aligned} \rho(\text{P}) &= (3.97321 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3})(30.97 \text{ g mol}^{-1})(1000 \text{ mg g}^{-1}) \\ &= \boxed{1.23 \text{ mg dm}^{-3}}. \end{aligned}$$

5.3.2

Tartarik asit yokluğunda iki absorbands katkısı toplanır:

$$A_{\text{without}} = 6720c(\text{PO}_4^{3-}) + 868c(\text{SiO}_4^{4-}).$$

Fosfatın katkısı çıkarıldığında

$$A_{\text{silicate}} = 0.510 - 0.267 = 0.243.$$

Böylece,

$$c(\text{SiO}_4^{4-}) = \frac{0.243}{868} = \boxed{2.80 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}}.$$

Her silikat iyonu bir silisyum atomu içerir:

$$\begin{aligned} \rho(\text{Si}) &= (2.79954 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3})(28.09 \text{ g mol}^{-1})(1000 \text{ mg g}^{-1}) \\ &= \boxed{7.86 \text{ mg dm}^{-3}}. \end{aligned}$$

5.4

Önce amonyum fosfomolibdatın organik fazdaki denge derişimini belirleyiniz:

$$c_o = \frac{A}{\varepsilon \ell} = \frac{0.200}{(5000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})(1.00 \text{ cm})} = 4.00 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Dağılım katsayısı kullanılarak,

$$K_{ow} = \frac{c_o}{c_w} = 5.0,$$

suda kalan bileşiğin derişimi bulunur:

$$c_w = \frac{4.00 \times 10^{-5}}{5.0} = 8.0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Çözünen maddenin korunumu, her iki fazın da hesaba katılmasını gerektirir:

$$\begin{aligned} n_{\text{initial}} &= c_o V_o + c_w V_w \\ &= (4.00 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3})(0.0050 \text{ dm}^3) \\ &\quad + (8.0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3})(0.100 \text{ dm}^3) \\ &= 2.0 \times 10^{-7} + 8.0 \times 10^{-7} \\ &= 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol}. \end{aligned}$$

Böylece bileşiğin yalnızca %20'si organik faza ekstrakte edilir. Her $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ formül birimi bir fosfor atomu içerdiğinden

$$\begin{aligned} m(\text{P}) &= (1.0 \times 10^{-6} \text{ mol})(30.97 \text{ g mol}^{-1})(1000 \text{ mg g}^{-1}) \\ &= 0.03097 \text{ mg} \\ &\approx \boxed{0.031 \text{ mg}}. \end{aligned}$$

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 6: Demir

Demir (Fe), yer kabuğunda en bol bulunan dördüncü elementtir ve 5.000 yılı aşkın süredir kullanılmaktadır.

Bölüm A.

Saf demir kolayca yükseltgenir ve bu durum kullanımını sınırlar. **X** elementi, demirin yükseltgenmeye karşı direncini artırmak için eklenen alaşım elementlerinden biridir.

6.1 **X** elementi hakkında bazı bilgiler aşağıda verilmiştir:

- (1) Birinci iyonlaşmada, kuantum sayıları $n_1 = 4 - l_1$ olan bir elektron uzaklaştırılır.
- (2) İkinci iyonlaşmada, kuantum sayıları $n_2 = 5 - l_2$ olan bir elektron uzaklaştırılır.
- (3) **X** elementinin atom kütlesi, Fe elementininkinden küçüktür.

X hangi elementtir?

(Cevabınızı periyodik tablodaki uygun simgeyi yazarak veriniz.)

6.2 Hem Fe hem de **X**, hacim merkezli kübik yapıda kristallenir. Fe atomları sert küreler olarak kabul edildiğinde, birim hücre içindeki Fe atomlarının kapladığı hacim $1.59 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$ olur. **X** elementinin birim hücre hacmi 0.0252 nm^3 değerindedir. Tam bir yer alan katı çözelti genellikle

$$\Delta R = \left(\frac{|R_X - R_{Fe}|}{R_{Fe}} \right) \times 100$$

değerinin 15'e eşit veya daha küçük olması durumunda oluşur; burada R_X ve R_{Fe} , sırasıyla **X** ve Fe elementlerinin atom yarıçaplarıdır. **X** ve Fe, tam bir yer alan katı çözelti oluşturabilir mi?

İlgili kutuyu işaretleyiniz ☐ EVET ☐ HAYIR.

Hesaplamanızı gösteriniz. Kürenin hacmi $4/3\pi r^3$ ile verilir.

Bölüm B.

Doğal sularda demir, Fe^{2+} ve HCO_3^- iyonlarına ayrıışan $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ biçiminde bulunur. Demiri sudan uzaklaştırmak için $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$, süzülerek sudan ayrılabilen, çözünmeyen bir kompleks olan $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 'e yükseltgenir.

6.3 Fe^{2+} , bazik çözeltide KMnO_4 ile yükseltgenerek $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ve MnO_2 çökeleklerini oluşturabilir. Bu tepkimenin bazik çözeltideki denkleştirilmiş iyon denklemini yazınız.

6.4 Bu koşullarda HCO_3^- iyonları CO_3^{2-} iyonlarına dönüşür. Bu tepkimenin bazik çözeltideki denkleştirilmiş iyon denklemini yazınız.

6.5 İki atomlu halojen molekülü (X_2) ile NaQO_2 arasındaki tepkimeyle hazırlanabilir.



Burada x , y ve z , denkleştirilmiş denklemin katsayılarıdır. Hidrojen ile halojenlerin oluşturduğu ikili bileşikler arasında HX , en düşük kaynama noktasına sahiptir. **X** elementini belirleyiniz ve **A** eşleşmemiş bir elektrona sahipse, **A** bileşiğinin tüm atomlarında formal yükün sıfır olduğu bir Lewis

yapısını çiziniz.

6.6 D bileşiği, doğal sulardan $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ 'yi uzaklaştırmak için kullanılabilen kararsız bir yükseltgendir. **G**, **Z** ve hidrojen elementlerinden oluşur ve **Z** elementinin yükseltgenme basamağı +1'dir. Bu bileşikte hidrojen, bu elementler arasında elektronegatifliği daha yüksek olan elemente bağlıdır. **G** ve **Z** elementleri hakkında bazı bilgiler aşağıda verilmiştir:

(1) **G**, normal hâlinde iki atomlu bir molekül, G_2 , olarak bulunur.

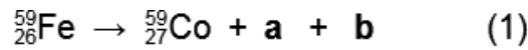
(2) **Z** elementinin proton sayısı, **E** elementininkinden bir eksiktir. **E**, standart koşullarda gaz hâlinde bulunur. Z_2 , uçucu bir katıdır.

(3) EG_3 bileşiği piramidal bir şekle sahiptir.

G ve **Z** elementlerini belirleyiniz ve **D** bileşiğinin molekül yapısını çiziniz.

Bölüm C.

^{59}Fe , dalaktaki demir metabolizmasının incelenmesinde kullanılan radyofarmasötik bir izotoptur. Bu izotop, aşağıdaki gibi ^{59}Co 'a bozunur:



6.7 Denklem (1)'deki **a** ve **b** nedir? (Uygun kutulara ✓ işareti koyunuz.)

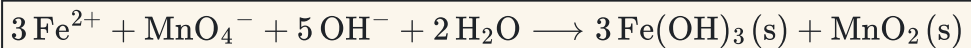
proton	nötron	beta	pozitron	alfa	gama

6.8 Denklem (1)'i ele alınız. ^{59}Fe izotopu, yarı ömrünün ($t_{1/2}$) n katı olan 178 gün boyunca bekletilirse, ^{59}Co 'ın ^{59}Fe 'e mol oranı 15 : 1 olur. n bir tam sayı ise ^{59}Fe 'in yarı ömrü kaç gündür? Hesaplamanızı gösteriniz.

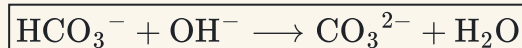
Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

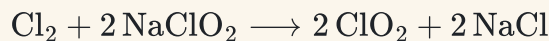
- **6.1:** $X = \text{Cr}$, krom.
- **6.2:** Verilen ölçüte göre **EVET**. $R_{\text{Fe}} = 0.124 \text{ nm}$, $R_X = 0.127 \text{ nm}$; yarıçap uyumsuzluğu yaklaşık 2.5%'tir.
- **6.3:**



- **6.4:**



- **6.5:** $X = \text{Cl}$; **A**, klor dioksittir, ClO_2 , SMILES $\text{o}=[\text{Cl}]=\text{o}$.



İstenen Lewis yapısında iki klor–oksijen çift bağı, her oksijen üzerinde iki ortaklanmamış elektron çifti ve klor üzerinde bir ortaklanmamış elektron çifti ile bir eşleşmemiş elektron bulunur. Tüm formal yükler sıfırdır.

- **6.6:** $G = O$, $Z = I$. **D**, hipoyodöz asittir, HOI , SMILES $[\text{H}]\text{OI}$. Yapısı $\text{H}-\text{O}-\text{I}$ biçimindedir ve oksijen atomunda açısaldır.
- **6.7:** **beta** ve **gama** seçeneklerini işaretleyiniz: $a = \beta^-$, $b = \gamma$; bunların sırası değiştirilebilir.
- **6.8:** $n = 4$ ve $t_{1/2} = 44.5$ gün.

Çözüm

6.1

Kuantum sayısı koşulları şunlardır:

$$n_1 + l_1 = 4, \quad n_2 + l_2 = 5.$$

Birinci koşulu sağlayan izinli alt kabuklar $4s$ ve $3p$; ikinci koşulu sağlayanlar ise $5s$, $4p$ ve $3d$ 'dir. Demirden daha hafif bir element için ilgili ardışık elektron uzaklaştırmaları önce $4s$, ardından $3d$ alt kabuğundan gerçekleşir.

Kromun temel hâl elektron dizilimi şöyledir:



Tek $4s$ elektronunun uzaklaştırılmasıyla, elektron dizilimi $[\text{Ar}] 3d^5$ olan krom(I), Cr^+ , SMILES $[\text{Cr}+]$, oluşur. Bir sonraki elektron $3d$ alt kabuğundan uzaklaştırılır ve elektron dizilimi $[\text{Ar}] 3d^4$ olan krom(II), Cr^{2+} , SMILES $[\text{Cr}+2]$, oluşur.

Dolayısıyla,

$$(n_1, l_1) = (4, 0), \quad (n_2, l_2) = (3, 2),$$

olur ve bu değerler her iki koşulu da sağlar. Kromun atom kütlesi de demirinkinden küçüktür. Bu nedenle,

$$X = \text{Cr}.$$

6.2

Hacim merkezli kübik bir birim hücre,

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

atom içerir. Demir için verilen hacim, bu iki atom küresinin kapladığı hacimdir; dolayısıyla

$$2 \left(\frac{4}{3} \pi R_{\text{Fe}}^3 \right) = 1.59 \times 10^{-23} \text{ cm}^3.$$

Bunun sonucunda,

$$R_{\text{Fe}} = \left(\frac{3(1.59 \times 10^{-23} \text{ cm}^3)}{8\pi} \right)^{1/3} = 1.23811 \times 10^{-8} \text{ cm} = 0.123811 \text{ nm}.$$

X için verilen değer, birim hücrenin tüm hacmidir. Kenar uzunluğu şöyledir:

$$a_X = (0.0252 \text{ nm}^3)^{1/3} = 0.293179 \text{ nm}.$$

Hacim merkezli kübik bir yapıda atomlar, cisim köşegeni boyunca birbirine temas eder:

$$4R_X = \sqrt{3} a_X.$$

Bu nedenle,

$$R_X = \frac{\sqrt{3}}{4}(0.293179 \text{ nm}) = 0.126950 \text{ nm}.$$

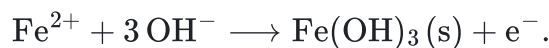
Yuvarlanmamış yarıçaplar kullanıldığında,

$$\Delta R = \frac{|0.126950 - 0.123811|}{0.123811} \times 100 = 2.5356.$$

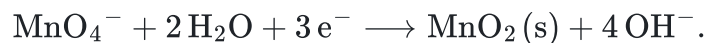
Yarıçap uyumsuzluğu yaklaşık 2.5% olup belirtilen 15% sınırının altındadır. Bu nedenle **EVET** seçeneğini işaretleyiniz.

6.3

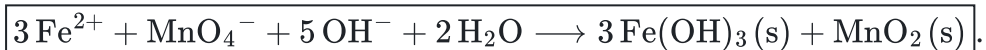
Demir, +2 yükseltgenme basamağından +3'e yükseltgenir:



Mangan, permanganattaki +7 yükseltgenme basamağından mangan dioksitteki +4'e indirgenir:



Demir yarı tepkimesi üçle çarpılıp tepkimeler toplandığında ve elektronlar ile hidroksit iyonları sadeleştirildiğinde şu denklem elde edilir:



Sol taraftaki toplam yük $3(2) - 1 - 5 = 0$ olup sağ taraftaki yüke eşittir.

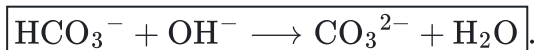
Türlerin adları ve SMILES gösterimleri şöyledir:

Formül	Ad	SMILES
Fe^{2+}	Demir(II) iyonu	[Fe+2]
MnO_4^-	Permanganat iyonu	[O-][Mn](=O)(=O)=O
OH^-	Hidroksit iyonu	[OH-]
H_2O	Su	O
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	Demir(III) hidroksit	[Fe+3].[OH-].[OH-].[OH-]
MnO_2	Mangan(IV) oksit veya mangan dioksit	[Mn+4].[O-2].[O-2]

İki çökelek için, bağlantısız SMILES gösterimleri biçimsel iyonik formül birimlerini temsil eder. Bunlar, uzanımlı katı yapılarını veya metal koordinasyon geometrilerini betimlemez.

6.4

Hidroksit, hidrojen karbonattan bir proton uzaklaştırır:



Bu bir asit-baz tepkimesidir; karbonun yükseltgenme basamağı +4 olarak kalır.

Bikarbonat olarak da adlandırılan hidrojen karbonatın, HCO_3^- , SMILES gösterimi $\text{O}=\text{C}(\text{O})[\text{O}-]$ şeklindedir. Karbonatın, CO_3^{2-} , SMILES gösterimi $\text{O}=\text{C}([\text{O}-])[\text{O}-]$ şeklindedir. Bu SMILES gösterimleri, ayrı ayrı rezonans yapılarını gösterir; karbonat iyonu düzlemseldir ve serbest iyonunda oksijen konumları eşdeğerdir.

6.5

Burada **X** bir halojendir ve Bölüm A'daki **X** etiketinden bağımsızdır.

Hidrojen halojenürler arasında:

- Hidrojen florür, **HF**, SMILES **[H]F**, hidrojen bağları nedeniyle olağan dışı derecede yüksek bir kaynama noktasına sahiptir.
- Hidrojen klorür, **HCl**, SMILES **[H]Cl**, en düşük kaynama noktasına sahiptir.
- Hidrojen bromür, **HBr**, SMILES **[H]Br**, ve hidrojen iyodür, **HI**, SMILES **[H]I**, hidrojen klorürden daha güçlü dispersiyon etkileşimlerine sahiptir.

Dolayısıyla,

$$\boxed{X = \text{Cl}}.$$

Tek sayıda elektron içeren **A** bileşiğini belirlemek için, bileşiğin p klor atomu ve q oksijen atomu içerdiğini varsayalım. Verilen tepkime şemasında sodyumun korunumu $z = x$ sonucunu verir. Klor ve oksijenin korunumu ise şunları verir:

$$2 + x = py + z \Rightarrow py = 2, \quad 2x = qy.$$

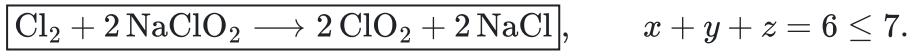
Toplam değerlik elektronu sayısının tek olması, $7p + 6q$ değerinin tek olmasını gerektirir; dolayısıyla p tektir. $py = 2$ olduğundan,

$$p = 1, \quad y = 2, \quad q = x = z.$$

İkiden fazla atom bulunması koşulu $q \geq 2$ sonucunu verir. Katsayı sınırı ise

$$x + y + z = 2q + 2 \leq 7,$$

olduğundan $q = 2$ bulunur. Dolayısıyla **A**, klor dioksittir:



Tepkimeye girenler ve ürünler; klor, **Cl₂**, SMILES **c1c1**; sodyum klorit, **NaClO₂**, SMILES **[Na+] . [O-]Cl=O**; klor dioksit, **ClO₂**, SMILES **O=[Cl]=O**; ve sodyum klorür, **NaCl**, SMILES **[Na+] . [Cl-]** şeklindedir.

Klor dioksitin

$$7 + 2(6) = 19$$

değerlik elektronu vardır. İstenen, formal yüklerin sıfır olduğu Lewis yapısı için kloru merkeze yerleştiriniz ve her bir oksijene bir çift bağla bağlayınız. Her oksijene iki ortaklanmamış elektron çifti, klora ise bir ortaklanmamış elektron çifti ve bir eşleşmemiş elektron yerleştiriniz.

Formal yükler şöyledir:

$$\text{FC}(\text{Cl}) = 7 - 3 - \frac{8}{2} = 0, \quad \text{FC}(\text{O}) = 6 - 4 - \frac{4}{2} = 0.$$

Molekül açısalıdır. SMILES gösterimi, ortaklanmamış elektron çiftlerini veya bağ açısını göstermez; yukarıda belirtilen elektron yerleşimi, istenen Lewis gösterimini tanımlar.

6.6

İki atomlu moleküllerden oluşan uçucu katı iyottur, **I₂**, SMILES **I I**. Bu nedenle,

$$Z = \text{I}.$$

İyodun atom numarası 53'tür; dolayısıyla bir fazla protonu olan element, atom numarası 54 olan ve standart koşullarda gaz hâlinde bulunan ksenondur, Xe .

Piramidal bileşik, ksenon trioksittir, XeO_3 , SMILES $\text{O}=[\text{Xe}](=\text{O})=\text{O}$. Merkezdeki ksenon atomunun üç bağ bölgesi ve bir ortaklanmamış elektron çifti vardır; bu da üçgen piramidal molekül geometrisi oluşturur. Bu nedenle,

$$G = \text{O}.$$

Bu sonuç, iki atomlu element ipucunu da sağlar: oksijen, dioksijen, O_2 , SMILES $\text{O}=\text{O}$, olarak bulunur. Bu basit SMILES gösterimi, dioksijenin triplet elektronik hâlini kodlamaz.

Hidrojen, oksijen ve iyot içeren ve iyodun yükseltgenme basamağının +1 olduğu bileşik **hipoiyodöz asittir**, HOI , SMILES $[\text{H}]\text{OI}$:

$$(+1)_{\text{H}} + (-2)_{\text{O}} + (+1)_{\text{I}} = 0.$$

Oksijenin elektronegatifliği iyodunkinden daha yüksektir; bu nedenle hidrojen oksijene bağlanır. Dolayısıyla istenen çizim, oksijen atomunda açılal olan $\text{H}-\text{O}-\text{I}$ yapısıdır. Oksijenin iki, iyodun ise üç ortaklanmamış elektron çifti vardır.

$$\boxed{G = \text{O}, \quad Z = \text{I}, \quad D = \text{HOI}}.$$

6.7

Kütle numarası 59 olarak kalırken atom numarası 26'dan 27'ye çıkar. Bu durum beta-eksi bozunmasını gösterir:

$$59 = 59 + 0, \quad 26 = 27 - 1.$$

Yayımlanan beta parçacığı bir elektrondur. Listelenen seçenekler arasında gama ışınlamı, yavru çekirdeğin uyarılmış hâlden daha düşük enerjili bir hâle geçişine karşılık gelen, yükü ve kütle numarası sıfır olan ikinci yayımı sağlar.

Dolayısıyla, sorudaki şematik gösterimle,



beta ve **gama** seçeneklerini işaretleyiniz. Fiziksel olarak beta-eksi bozunmasında, sorunun şematik gösteriminde yer almayan bir elektron antinötrinosu, $\bar{\nu}_e$, da yayımlanır.

6.8

Başlangıçta N_0 demir-59 çekirdeği içeren saf bir örnek için, n yarı ömür sonra,

$$N_{\text{Fe}} = \frac{N_0}{2^n}.$$

Oluşan kobalt-59 çekirdeği sayısı şöyledir:

$$N_{\text{Co}} = N_0 - \frac{N_0}{2^n}.$$

Mol oranı, çekirdek sayılarının oranına eşittir; dolayısıyla

$$\frac{N_{\text{Co}}}{N_{\text{Fe}}} = \frac{N_0 - N_0/2^n}{N_0/2^n} = 2^n - 1 = 15.$$

Bu nedenle,

$$2^n = 16, \quad n = 4,$$

ve

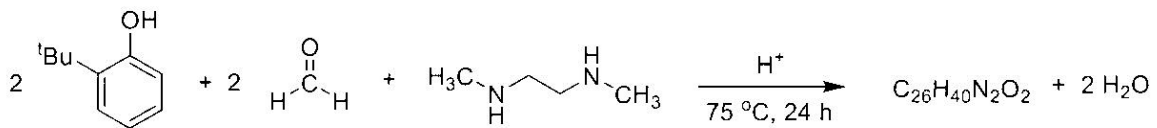
$$t_{1/2} = \frac{178 \text{ days}}{4} = 44.5 \text{ days}.$$

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 7: Kimyasal Yapı Bulmacaları

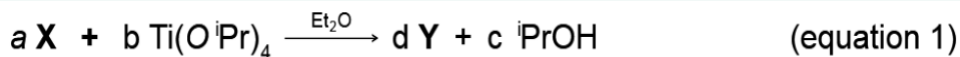
Titanyum kompleksleri, antitümör etkinlikleri bakımından araştırılmıştır. İzomerlik ve boyutlar da dâhil olmak üzere birçok etkenin komplekslerin etkinliğini etkilediği gösterilmiştir. Bu soru, bazı titanyum komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu ile ilgilidir.

7.1 2 eşdeğer 2-tert-bütilfenol, 2 eşdeğer formaldehit ve *N, N'*-dimetiletilen-1,2-diaminin asidik koşullarda 75 °C sıcaklıkta tepkimesi, aşağıdaki denklemde gösterildiği gibi, aynı $C_{26}H_{40}N_2O_2$ kimyasal formülüne sahip üç ana ürün verir. Her ürünün yapısını çiziniz.



7.2 7.1'dekiyle aynı stokiyometri kullanılarak, başlangıç maddesi olarak 2-tert-bütilfenol yerine 2,4-di-tert-bütilfenol kullanıldığında yalnızca tek bir ürün, **X**, elde edilmiştir. **X**'in yapısını çiziniz.

7.2'deki **X** ile $Ti(O^iPr)_4$ [iPr = izopropil] arasında dietil eter içinde, inert atmosfer altında, oda sıcaklığında gerçekleşen tepkime sonucunda sarı kristal bir katı olan altı koordinasyonlu Ti kompleksi **Y** ve izopropanol oluşmuştur.



X, $Ti(O^iPr)_4$ ve **Y**'nin UV-VIS spektrumları, yalnızca **Y** ürününün $\lambda = 370 \text{ nm}$ dalga boyunda soğurma yaptığını göstermektedir. Her birinin derişimi 0.50 mol dm^{-3} olan **X** ve $Ti(O^iPr)_4$ çözeltilerinin hacimleri değiştirilerek ve çözücü olarak benzen kullanılarak elde edilen $\lambda = 370 \text{ nm}$ dalga boyundaki absorbans verileri aşağıda verilmiştir:

X hacmi (cm^3)	$Ti(O^iPr)_4$ hacmi (cm^3)	Benzen hacmi (cm^3)	Absorbans
0	1.20	1.80	0.05
0.20	1.00	1.80	0.25
0.30	0.90	1.80	0.38
0.50	0.70	1.80	0.59
0.78	0.42	1.80	0.48
0.90	0.30	1.80	0.38
1.10	0.10	1.80	0.17
1.20	0	1.80	0.02

7.3 Aşağıdaki tabloyu uygun değerlerle doldurunuz.

X'in mol sayısı	Absorbans
X'in mol sayısı + mol sayısı: $Ti(O^iPr)_4$	
	0.05
	0.25
	0.38
	0.59
	0.48
	0.38
	0.17
	0.02

Sonraki şekil: Aşağıda ayrılan alana

$$\frac{X'in\ mol\ sayısı}{X'in\ mol\ sayısı + mol\ sayısı: Ti(O^iPr)_4}$$

ile absorbans arasındaki ilişkiyi gösteren bir grafik çiziniz.

Y ürününün miktarını en büyük yapan

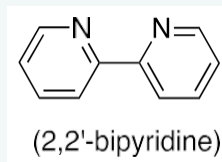
$$\frac{X'in\ mol\ sayısı}{X'in\ mol\ sayısı + mol\ sayısı: Ti(O^iPr)_4}$$

değeri, **Y**'nin kimyasal formülündeki **X**'in stokiyometrisini temsil eder. Yukarıdaki grafiğe dayanarak **Y** kompleksindeki Ti : X mol oranını gösteriniz.

7.4 Titanyum kompleksi **Y**, altı koordinasyonludur. **Y**'nin IR spektrumunda $3200-3600\ cm^{-1}$ aralığında geniş bir soğurma bandı bulunmamaktadır. **Y**, üç diastereomer hâlinde bulunur. N atomlarındaki stereokimyayı göz ardı ederek üç diastereomerin de yapılarını açıkça çiziniz.

Ligandın yapısının tamamını çizmeniz gerekmediğine dikkat ediniz. Yalnızca titanyumla koordinasyona katılan donör atomları belirtiniz; donör atomlar arasındaki ligand iskeleti aşağıdaki gibi çizilebilir:

Örneğin:



(2,2'-bipiridin)

şu şekilde çizilebilir:



****7.2'**de **X** için bir yapı elde edemediyseniz, **X**'i temsil etmek için aşağıdaki ligand simgesini kullanınız (**A** ve **Z** donör atomlardır):



7.5 Belirli koşullarda, **denklem 1**'de gösterilen tepkime **Y**'nin yalnızca bir diastereomerini verir. **Y**'nin yapısının "sabit" olduğu (molekül içi hareket bulunmadığı) bilindiğine göre, **Y**'nin CDCl_3 içindeki ^1H NMR spektrumu, tert-bütıl gruplarına karşılık gelen δ 1.25, 1.30, 1.66 ve 1.72 değerlerinde dört singlet rezonans göstermektedir. **Y**'nin mümkün olan tek diastereomerinin yapısını çiziniz.

(Ligandın yapısının tamamını çizmeniz gerekmez. Yalnızca koordinasyona katılan donör atomları belirtiniz; donör atomlar arasındaki ligand iskeleti **7.4**'te gösterildiği gibi çizilebilir).

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **7.1:** Üç ürün, **orto/orto**, **orto/para** ve **para/para** bis-Mannich ürünleridir. Adları ve tam SMILES gösterimleri **Çözüm 7.1**'de verilmiştir.
- **7.2:** **X**, *N*, *N'*-bis(3,5-di-tert-bütıl-2-hidroksibenzil)-*N*, *N'*-dimetiletan-1,2-diamindir, $\text{C}_{34}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_2$:
CN(Cc1c(O)c(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)c1)CCN(C)Cc1c(O)c(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)c1
- **7.3:** Mol kesirleri sırasıyla 0, 0.167, 0.250, 0.417, 0.650, 0.750, 0.917, 1.000 şeklindedir. Grafik 0.50 yakınında maksimuma ulaşır ve **Ti : X = 1 : 1** oranını verir.
- **7.4:** **X** = H_2L olarak yazıldığında **Y**, formülü $\text{C}_{40}\text{H}_{68}\text{N}_2\text{O}_4\text{Ti}$ olan titanyum(IV) bis(izopropoksit) kompleksi $[\text{Ti}(\text{L})(\text{O}^i\text{Pr})_2]$ 'dir. Üç geometrik diastereomerinde: **I**'de izopropoksit donörleri trans, fenolat donörleri cis; **II**'de izopropoksit donörleri cis, fenolat donörleri trans; **III**'te her iki çift de cis konumundadır. Kesin yapılar ve stereokimyasal SMILES gösterimleri **Çözüm 7.4**'te yer almaktadır. Denklem 1'de $a = b = d = 1$, $c = 2$ 'dir.
- **7.5:** Hem izopropoksit çiftinin hem de fenolat çiftinin cis konumunda olduğu **izomer III** seçilir. İki aromatik halkası eşdeğer değildir; bu da dört farklı tert-bütıl rezonansına olanak verir.

Çözüm

7.1 — Üç Mannich ürünü

Başlangıç maddelerinin yapıları şöyledir:

- 2-tert-Bütılfenol: Oc1c(C(C)(C)C)cccc1
- Formaldehit: C=O
- *N*, *N'*-Dimetiletan-1,2-diamin: CNCCNC

Tepkime, bir Mannich aminometillemesidir. Her sekonder amin grubu, bir formaldehit molekülü ve bir fenol halkasıyla tepkimeye girerek aromatik bir $-\text{CH}_2-\text{N}$ bağlantısı oluşturur ve su, o, ayrılır.

Başlangıçtaki her fenol halkasını, hidroksil grubu C1'de ve tert-bütil grubu C2'de olacak şekilde numaralandıralım. Hidroksil grubu orto ve para konumlarını etkinleştirir. C2 dolu olduğundan, kullanılabilir konumlar **C6, orto** ve **C4, para** konumlarıdır.

Ortak ürün iskeleti şöyledir:



İki halkada orto veya para bağlanmanın birbirinden bağımsız olarak seçilmesi üç farklı kombinasyon verir; iki ucun yer değiştirmesi orto/para ile para/orto kombinasyonlarını özdeş kılar.

Orto/orto ürünü, P_{oo} :

N, N' -Bis(3-tert-bütil-2-hidroksibenzil)- N, N' -dimetiletan-1,2-diamin.



Çizimde her iki aminometil grubunu da ait oldukları başlangıç fenol halkalarının C6 konumuna bağlayınız.

Orto/para ürünü, P_{op} :

N -(3-tert-Bütil-2-hidroksibenzil)- N' -(3-tert-bütil-4-hidroksibenzil)- N, N' -dimetiletan-1,2-diamin.



Bir aminometil grubunu C6'ya, diğerini C4'e bağlayınız.

Para/para ürünü, P_{pp} :

N, N' -Bis(3-tert-bütil-4-hidroksibenzil)- N, N' -dimetiletan-1,2-diamin.



Her iki aminometil grubunu da C4'e bağlayınız.

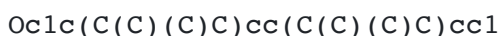
Her ürün için, belirtilen asidik koşullardaki denkleştirilmiş toplam tepkime denklemi şöyledir:



Böylece üç yapının tümü istenen molekül formülüne sahiptir.

7.2 — X'in belirlenmesi

Yeni başlangıç fenolü 2,4-di-tert-bütilfenoldür:



Hem C2 orto konumu hem de C4 para konumu doludur. Bu nedenle aminometilleme, her halkada kalan orto konumu olan C6'da gerçekleşir.

Dolayısıyla **X**, Cevaplar bölümünde adı ve yapısı belirtilen orto/orto ürünüdür. Çizmek için P_{oo} 'dakiyle aynı diamin köprüsünü kullanınız ve her fenol halkasının C2 ve C4 konumlarındaki tert-bütil sübstitüentlerini koruyunuz.

Denkleştirilmiş sentez tepkimesi şöyledir:



X, iki fenolik hidroksil grubu ve iki tersiyer amin azot atomu içerir. Bunlar, son yapıda şu dört donörlü diziyi sağlar:



burada her eğri bağlantı, ardışık donörler arasındaki ligand iskeletini temsil eder.

7.3 — Sürekli değişim grafiği ve stokiyometri

x_X , tabloda istenen mol kesrini gösterebilir. Her iki stok çözeltinin derişimi aynı olduğundan,

$$x_X = \frac{cV_X}{cV_X + cV_{Ti}} = \frac{V_X}{V_X + V_{Ti}} = \frac{V_X}{1.20 \text{ cm}^3}.$$

İki reaktifin toplam madde miktarı sabittir:

$$n_X + n_{Ti} = (0.50 \text{ mol dm}^{-3})(1.20 \times 10^{-3} \text{ dm}^3) = 6.0 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Her karışımın toplam hacmi de aynıdır: 3.00 cm^3 . Böylece absorpsanslar bir Job grafiğinde doğrudan karşılaştırılabilir.

Tamamlanmış tablo şöyledir:

x_X	370 nm dalga boyunda absorpsans
0.000	0.05
0.167	0.25
0.250	0.38
0.417	0.59
0.650	0.48
0.750	0.38
0.917	0.17
1.000	0.02

İstenen grafik için yatay eksene 0 ile 1 arasında x_X 'i, düşey eksene absorpsansı yerleştiriniz. Bu sekiz noktayı işaretleyiniz. Yükselen ve alçalan kollar yaklaşık olarak doğrusaldır ve kesişimleri $x_X = 0.50$ yakınındadır.

Sayısal bir kontrol için, ilk dört ve son dört noktaya en küçük kareler yöntemiyle uydurulan doğrular şöyledir:

$$A_{\text{left}} \approx 0.0454 + 1.3062x_X, \quad A_{\text{right}} \approx 1.3406 - 1.3003x_X.$$

Bu doğruların kesişimi şöyledir:

$$x_{X,\text{max}} = \frac{1.3406 - 0.0454}{1.3062 + 1.3003} \approx 0.497, \quad A_{\text{max}} \approx 0.69.$$

Tepe noktası, ölçüm yapılan bileşimlerin arasında yer alır. Her b titanyum atomu başına a adet X ligandı içeren bir kompleks için,

$$x_{X,\text{max}} = \frac{a}{a + b}.$$

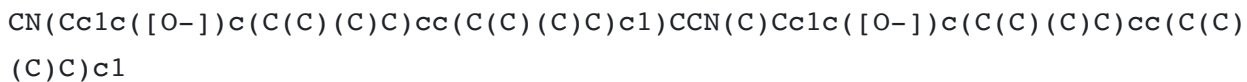
Dolayısıyla

$$Ti : X = (1 - x_{X,\text{max}}) : x_{X,\text{max}} \approx 0.503 : 0.497 \approx \boxed{1 : 1}.$$

7.4 — Bileşim ve üç oktahedral diastereomer

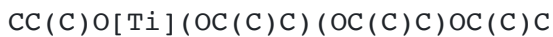
Nötr ligandı H_2L olarak yazalım. Geniş hidroksil soğurmasının bulunmaması, her iki fenolik grubun da protonlarını kaybettiğini gösterir.

Oluşan ligand, formülü $C_{34}H_{54}N_2O_2^{2-}$ olan **X'in bis(fenolat) dianyonu**, L^{2-} 'dir:

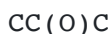


İki fenolat oksijen atomu ve iki tersiyer amin azot atomu titanyuma bağlanır. İki izopropoksit oksijen donörü, altı koordinasyonlu oktahedral kompleksi tamamlar.

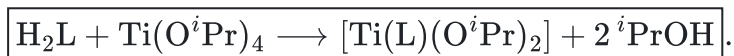
Reaktif, **titanyum(IV) izopropoksittir**:



Ayrılan alkol, **propan-2-ol (izopropanol)**'dür:



Denkleştirilmiş kompleksleşme tepkimesi şöyledir:



Bu nedenle,

$$a = b = d = 1, \quad c = 2.$$

Yük dengesi, nötr bir kompleksle uyumludur:

$$(+4)_{Ti} + (-2)_L + 2(-1)_{isopropoxide} = 0.$$

Dolayısıyla molekül formülü $C_{40}H_{68}N_2O_4Ti$ 'dir.

Geometri için fenolat donörlerini O_1, O_2 , bunlara karşılık gelen amin donörlerini N_1, N_2 ve iki izopropoksit oksijen donörünü O_{a1}, O_{a2} olarak etiketleyelim. Ligand bağlantıları her zaman şöyledir:



Ardışık her donör çifti, bir şelat halkası oluşturduğundan cis konumlarında bulunmalıdır. Sonuçta üç geometrik sınıf ortaya çıkar:

İzomer	İzopropoksit oksijen çifti	Fenolat oksijen çifti
I	trans	cis
II	cis	trans
III	cis	cis

Aşağıdaki tablo, her sınıftan bir temsilcinin çizimini kesin olarak tanımlar. Ti'yi orijine yerleştiriniz; $+x$ sağa, $-x$ sola, $+y$ yukarı, $-y$ aşağı, $+z$ okuyucuya doğru ve $-z$ okuyucudan uzağa yönelsin. $+z$ bağıını dolu kama, $-z$ bağıını kesikli kama olarak çizin; ardından ligand iskeletinin üç bağlantısını ekleyiniz.

İzomer	$+x$	$-x$	$+y$	$-y$	$+z$	$-z$
I	N_1	O_2	N_2	O_1	O_{a1}	O_{a2}
II	N_1	O_{a1}	N_2	O_{a2}	O_1	O_2
III	N_1	O_{a1}	N_2	O_1	O_2	O_{a2}

Bu temsilcilerin tam stereokimyasal SMILES gösterimleri aşağıda verilmiştir. Bunlarda oktahedral stereokimya için genişletilmiş @OH gösterimi, azottan titanyuma koordinatif bağlar için ise $\rightarrow$ kullanılmıştır. İstendiği üzere azot konfigürasyonları bilinçli olarak belirtilmemiştir.

I — Titanyum(IV) kompleksinin trans-izopropoksit izomeri:

[Ti@OH23]123(OC(C)C)(OC(C)C)Oc4c(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)cc4CN->1(C)CCN->2(C)Cc1cc(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)c1O3

II — Titanyum(IV) kompleksinin cis-izopropoksit/trans-fenolat izomeri:

[Ti@OH16]123(OC(C)C)(OC(C)C)Oc4c(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)cc4CN->1(C)CCN->2(C)Cc1cc(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)c1O3

III — Titanyum(IV) kompleksinin cis-izopropoksit/cis-fenolat izomeri:

[Ti@OH21]123(OC(C)C)(OC(C)C)Oc4c(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)cc4CN->1(C)CCN->2(C)Cc1cc(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)c1O3

Donör iskeleti düzeyinde, II ve III'ün her birinin birbirinin ayna görüntüsü olan biçimleri vardır. Enantiyomerlerden herhangi birinin çizilmesi, ilgili diastereomerik sınıfı temsil eder.

7.5 — tert-Bütil NMR sinyallerinden seçim

Dört tert-bütil grubu vardır: her aromatik halkada fenolat oksijenine göre biri orto, diğeri para konumundadır.

I ve II'de simetri, iki ligand kolunu birbiriyle yer değiştirir. Dolayısıyla iki orto tert-bütil grubu birbirine eşdeğerdir ve iki para tert-bütil grubu da birbirine eşdeğerdir. Bu düzenlenmeler, her biri 18 H'ye karşılık gelen **iki tert-bütil rezonansı** öngörür.

III'te iki fenolat donörünün trans konumlarındaki donörler farklıdır:

- O₁, karşı kolun amin donörü N₂'ye göre trans konumundadır.
- O₂, bir izopropoksit oksijeni olan O_{a2}'ye göre trans konumundadır.

İki aromatik halkayı birbiriyle yer değiştiren hiçbir simetri işlemi yoktur. Bu nedenle dört tert-bütil grubunun tümü kimyasal olarak birbirinden farklı olabilir ve her biri 9 H'ye karşılık gelen **dört singlet** verir.

Dolayısıyla istenen çizim, koordinat tablosundaki **izomer III**'ün tam olarak kendisidir:

cis izopropoksit donörleri; cis fenolat donörleri; eşdeğer olmayan ligand kolları

Adı ve stereokimyasal SMILES gösterimi yukarıda III altında verilmiştir. Her iki enantiyomer de rasemik karışım da akiral CDCl₃ içinde aynı spektrumu verir; bu veriler mutlak konfigürasyonu belirlemez.

Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 8: Silika Yüzeyi

Silika, amorf ve kristalin gibi çeşitli biçimlerde bulunur. Silika, tetrametoksisilan (TMOS) ve tetraetoksisilan (TEOS) gibi silisyum alkoksitler kullanılarak, ayrıntıları aşağıda verilen sol-jel işlemi *yoluyla* sentezlenebilir:

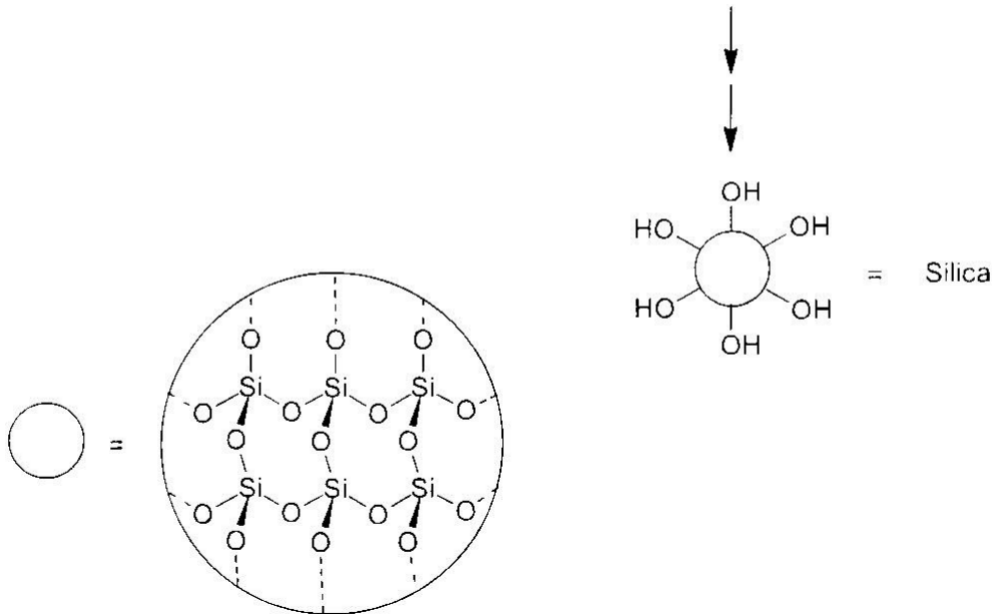
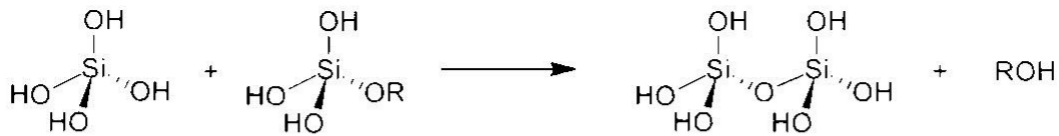
a. Hidroliz



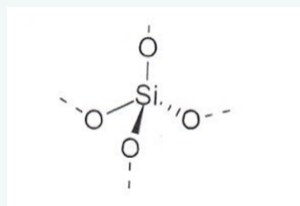
b. Su kondenzasyonu



c. Alkol kondenzasyonu



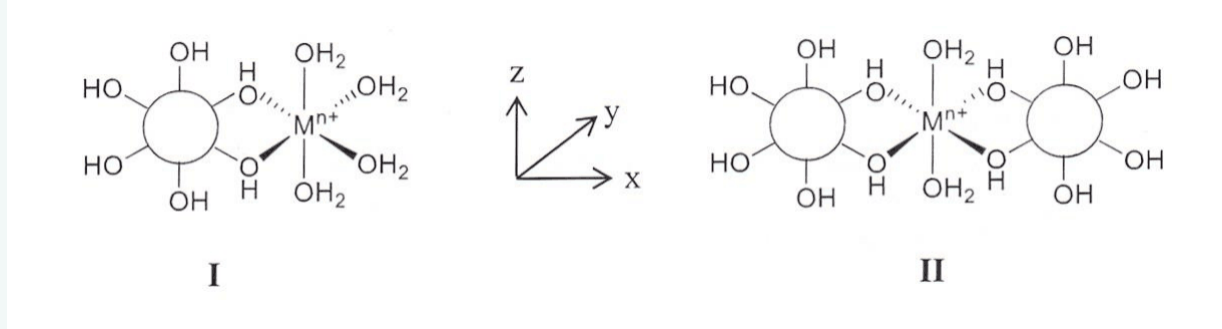
Silikanın iç kısmında tüm silisyum atomları, dört oksijen atomuna tetrahedral olarak bağlanarak üç boyutlu bir katı ağ oluşturur. Silikanın içinde bulunan silisyum çevreleri aşağıda gösterilmiştir:



8.1 Silika yüzeyinde yaygın olarak (yukarıdaki örneğe benzer) üç farklı silisyum atomu çevresi gözlenir. Bu üç silisyum çevresinin yapısını verilen kutulara **çiziniz**.



Silika, sudaki metal iyonları için etkili bir adsorban olarak kullanılabilir. Metal-silika kompleksi için önerilen yapı aşağıdaki gibidir:



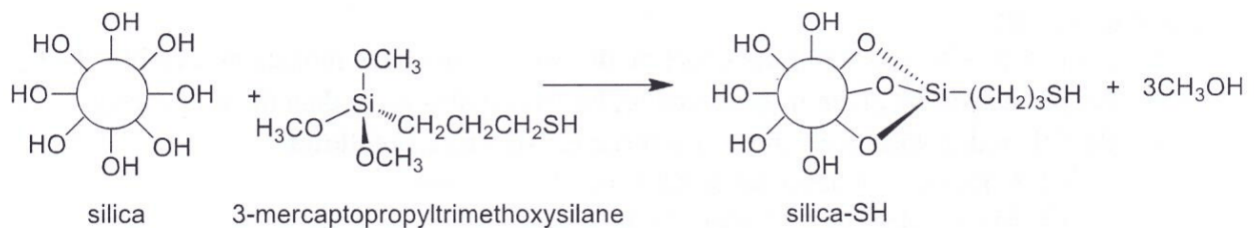
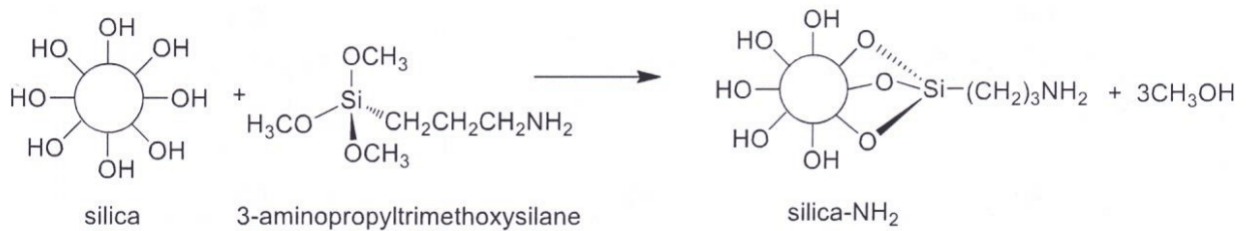
8.2 Cu^{2+} adsorplandıktan sonra silikanın rengi beyazdan açık maviye dönüşür. Görünür bölge spektrumunda $\lambda_{\text{max}} = 550 \text{ nm}$ değerinde geniş bir soğurma bandı (bir omuzla birlikte) görülür.

Cu^{2+} , silikaya bağlanıp **II'**ye benzer bir yapı oluşturabiliyorsa, kompleksteki d orbitallerini de etiketleyerek Cu^{2+} iyonunun d orbitallerinin yarılama diyagramını çizin ve görünür bölgedeki soğurmaya karşılık gelen elektronik geçişi (geçişleri) **belirtiniz**.

8.3 Birinci sıra geçiş metali iyonları silika ile Cu^{2+} 'ya benzer kompleksler oluşturursa, hangi metal iyonu (iyonları) Cu^{2+} 'ninkine benzer elektronik geçişe (geçişlere) sahiptir?

Metal iyonu (iyonları) +2 veya +3 yükseltgenme basamağında olmalıdır. Silanol gruplarının ($\text{Si}-\text{OH}$) ve suyun zayıf alan ligandları olduğunu göz önünde bulundurunuz.

Ancak silika, çeşitli türlerdeki metal iyonlarına rastgele bağlanır. Seçiciliği artırmak için silika yüzeyi, 3-aminopropiltrimetoksisilan ve 3-merkaptopropiltrimetoksisilan gibi çeşitli organik moleküller aşılansarak modifiye edilmiştir.



8.4 Hg^{2+} , silika-SH'deki yalnızca kükürt bağlanma bölgelerine bağlanıyorsa, **simetrik** $[\text{Hg}(\text{silica-SH})_2]^{2+}$ kompleksi oluşur. $[\text{Hg}(\text{silica-SH})_2]^{2+}$ 'nin yapısını çiziniz, bağ eksenlerinin yönünü belirtiniz ve buna karşılık gelen d orbitali yarılmalarını çiziniz. (Silika-SH'nin tüm yapısını çizmek yerine R-SH kullanabilirsiniz.).

Yapı: d orbitali yarıma diyagramı:

8.5 Aşağıdaki ifadelerin doğru mu yanlış mı olduğunu belirtiniz:

a) $[(\text{Hg}(\text{silica-SH})_x)]^{2+}$ 'de $d-d$ geçişi görülür.

☐ Doğru ☐ Yanlış

b) Benzer bir geometrideki $[\text{Cu}(\text{silica-NH}_2)_x]^{2+}$ 'nin, diğer bakır(II) amin komplekslerine benzer bir renge sahip olması beklenir.

☐ Doğru ☐ Yanlış

c) Görünür bölge soğurma spektrumlarında, $[\text{Cu}(\text{silica-NH}_2)_x]^{2+}$ 'nin λ_{max} değeri, $[\text{Cu}(\text{silica-OH})_x]^{2+}$ 'ninkinden büyüktür.

☐ Doğru ☐ Yanlış

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

Aşağıdaki yüzey parçası SMILES gösterimlerinde $[*]$, yapının geri kalanına bağlanmayı temsil eder. Bu parçalar, silika ağının tamamını değil, yerel bağlanma düzenini tanımlar.

- **8.1:** Hidroksillenmiş üç tetrahedral silisyum çevresi şunlardır:
- **Monohidroksil bölgesi, Q^3 :** üç köprü oksijeni ve bir hidroksil; parça SMILES gösterimi $\text{O}[\text{Si}](\text{O}[*])(\text{O}[*])\text{O}[*]$.
- **Geminal dihidroksil bölgesi, Q^2 :** iki köprü oksijeni ve iki hidroksil; parça SMILES gösterimi $\text{O}[\text{Si}](\text{O})(\text{O}[*])\text{O}[*]$.
- **Trihidroksil bölgesi, Q^1 :** bir köprü oksijeni ve üç hidroksil; parça SMILES gösterimi $\text{O}[\text{Si}](\text{O})(\text{O})\text{O}[*]$.

- **8.2:** Bakır(II), Cu^{2+} , $[\text{Cu}+2]$, $3d^9$ elektron dizilimine sahiptir. Olağan tetragonal olarak uzamış oktahedron için yaygın bir sıralama şöyledir:

$$d_{xz} = d_{yz} < d_{xy} < d_{z^2} < d_{x^2-y^2}.$$

En yüksek enerjili orbitalde tek elektron bulunur; diğerlerinin tümünde ikişer elektron vardır. Soğurma şu geçişleri içerir:

$$d_{z^2} \rightarrow d_{x^2-y^2}, \quad d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}, \quad (d_{xz}, d_{yz}) \rightarrow d_{x^2-y^2}.$$

Ortadaki iki düzeyin birbirine göre sıralaması, bozulmanın şiddetine bağlıdır.

- **8.3: Krom(II), Cr^{2+} , $[\text{Cr}+2]$, ve mangan(III), Mn^{3+} , $[\text{Mn}+3]$.** Her ikisi de yüksek spinli $3d^4$ elektron dizilimine sahiptir.

- **8.4: Doğrusal bis(tiyol)cıva(II)**, $[\text{Hg}(\text{RSH})_2]^{2+}$; koordinasyon parçasının SMILES gösterimi $[*] [\text{SH}] \rightarrow [\text{Hg}+2] <- [\text{SH}] [*]$. İki kükürt donörünü $+z$ ve $-z$ eksenlerine yerleştiriniz:

$$\angle \text{S}-\text{Hg}-\text{S} = 180^\circ, \quad d_{xy} = d_{x^2-y^2} < d_{xz} = d_{yz} < d_{z^2}.$$

Beş orbitalin tümünde ikişer elektron bulunur.

- **8.5: (a) Yanlış; (b) Doğru; (c) Yanlış.**

Çözüm

8.1 — Yüzeydeki silisyum çevreleri

Her silisyum, dört oksijen atomuna tetrahedral olarak koordine olmuş hâlde kalır. İç kısımda dört oksijenin tümü diğer silisyum atomlarına köprü oluşturur. Hidroksillenmiş bir yüzeyde ise bu konumların bazıları silanol grupları olarak sonlanır.

Q^n gösterimi, bir silisyum atomuna bağlı köprü oksijenlerinin sayısını belirtir. Buna göre kısmen kondenzasyona uğramış, yüzeye bağlı üç olası yapı şunlardır:

Bölge	Yerel yapı formülü	Köprü oksijenleri	Uç hidroksiller
Monohidroksil, Q^3	$\text{Si}(\text{OH})(\text{O}-\text{Si})_3$	3	1
Geminal dihidroksil, Q^2	$\text{Si}(\text{OH})_2(\text{O}-\text{Si})_2$	2	2
Trihidroksil, Q^1	$\text{Si}(\text{OH})_3(\text{O}-\text{Si})$	1	3

Bu formüller yapı parçalarını gösterir: dıştaki her silisyum, katı yapı içinde devam eder.

Kutuları doldurmak için merkezde, oksijenlere yönelmiş dört tetrahedral bağı olan bir silisyum çiziniz. İlk kutuda bir oksijeni hidroksil olarak etiketleyip diğer üçünü ağa devam ettiriniz; ikinci kutuda her birinden ikişer tane kullanınız; üçüncü kutuda üç hidroksil ve ağa bir bağlantı kullanınız. Karşılık gelen parça SMILES gösterimleri Cevaplar bölümünde verilmiştir.

Köprü oksijeni içermeyen bir bölge, silika yüzeyine bağlı bir silisyum atomu yerine, yüzeyden ayrılmış ve tamamen hidroksillenmiş bir silisyum türü olurdu.

8.2 — Bakırın orbital yarılması ve soğurması

Bakır(II), Cu^{2+} , $[\text{Cu}+2]$, şu elektron dizilimine sahiptir:

$$[\text{Ar}] 3d^9.$$

II yapısında, yüzeydeki dört silanol oksijen donörü metali xy düzleminde çevrelerken, iki su ligandı z boyunca eksenel konumları işgal eder. Suyun, H_2O , SMILES gösterimi o'dur.

Bakır yüzey kompleksi, koordinasyon parçasının şu SMILES gösterimiyle temsil edilebilir: $[\text{Cu}+2] (<- [\text{OH}2]) (<- [\text{OH}2]) (<- [\text{OH}] [*]) (<- [\text{OH}] [*]) (<- [\text{OH}] [*]) <- [\text{OH}] [*]$, burada her joker simge, yüzeydeki bir silisyumu temsil eder. Koordinatif bağ okları, oksijenden metale elektron çifti aktarımını gösterir; SMILES gösterimi oktahedral geometriyi veya bağ uzunluklarını belirtmez.

İdeal bir oktahedral alanda elektron dizilimi şöyledir:

$$t_{2g}^6 e_g^3.$$

e_g orbitallerindeki eşit olmayan elektron dağılımı, bu dizilimi Jahn–Teller etkin kılar. Bakır(II)'deki olağan bozulma, eksenel uzamadır: z boyunca uzanan iki bağ, ekvator düzlemindeki dört bağdan daha uzundur.

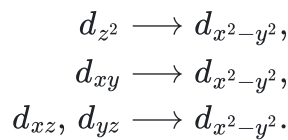
Bunun sonucunda:

- Ekvator düzlemindeki dört donöre yönelen $d_{x^2-y^2}$, en yüksek enerjili orbital olur.
- d_{z^2} 'nin enerjisi, $d_{x^2-y^2}$ 'ye göre düşer.
- d_{xz} ve d_{yz} 'nin enerjileri, d_{xy} 'ye göre düşer ve bu iki orbital birbirine eş enerjili kalır.

Alışılacağı orta dereceli bir uzama için, enerji yukarı doğru artacak şekilde aşağıdaki düzeyleri çiziniz:

Konum	Orbital(ler)	Elektron doluluğu
En yüksek	$d_{x^2-y^2}$	$\uparrow$
Bir alt	d_{z^2}	$\uparrow\downarrow$
Bir alt	d_{xy}	$\uparrow\downarrow$
En düşük	d_{xz}, d_{yz}	$\uparrow\downarrow \quad \uparrow\downarrow$

Her bir düşük enerji düzeyinden $d_{x^2-y^2}$ 'ye doğru yukarı yönlü soğurma okları çiziniz:



Her uyarılma, $d_{x^2-y^2}$ 'deki boşluğu doldurur ve daha düşük enerjili bir orbitalde boşluk bırakır. d_{xz} ve d_{yz} eş enerjili olduğundan üç farklı geçiş enerjisi vardır.

Bu geçişler üst üste binerek gözlenen omuzlu geniş bandı oluşturabilir. Verilen 550 nm maksimumu, her geçiş için ayrı bir dalga boyu belirlemez.

8.3 — Benzer geçişlere sahip diğer iyonlar

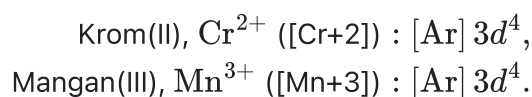
Buradaki benzerlik, en yüksek enerjili $d_{x^2-y^2}$ orbitaline aynı orbital uyarılmalarının mümkün olmasıdır.

Yüksek spinli bir d^4 iyonunda, daha düşük enerjili dört orbitalin her birinde bir elektron bulunur ve $d_{x^2-y^2}$ boş kalır:

Orbital(ler)	Bakır(II), d^9	Yüksek spinli d^4
$d_{x^2-y^2}$	$\uparrow$	Boş
d_{z^2}	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$
d_{xy}	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$
d_{xz}, d_{yz}	$\uparrow\downarrow \quad \uparrow\downarrow$	$\uparrow \quad \uparrow$

Böylece 8.2'de gösterilen aynı üç tür uyarılma, toplam spin değişmeden gerçekleşebilir. Oktahedral elektron dizilimi $t_{2g}^3 e_g^1$ olan yüksek spinli d^4 diziliminde de e_g elektron dağılımı eşit değildir ve bu dizilim güçlü bir Jahn–Teller etkinliği gösterir.

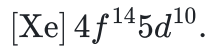
İzin verilen yükseltgenme basamaklarında bu elektron dizilimine sahip birinci sıra iyonları şunlardır:



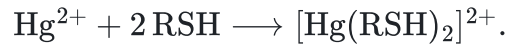
Zayıf alan koşulu, bu d^4 iyonlarının yüksek spinli olmasını sağlar. Geçiş dalga boylarının bakır(II)'ninkilere eşit olması gerekmez.

8.4 — Cıva kompleksi ve orbital yarılmaları

Cıva(II), Hg^{2+} , $[\text{Hg}^{2+}]$, şu elektron dizilimine sahiptir:



Ligand, yüzeye bağlı nötr bir tiyol olan RSH 'dir ve $[\ast]$ S parça SMILES gösterimiyle temsil edilir. Kükürt, hidrojenini kaybetmeden bir ortaklanmamış elektron çifti verir:



Ürün, koordinasyon parçasının SMILES gösterimi $[\ast][\text{SH}] \rightarrow [\text{Hg}^{2+}] < - [\text{SH}][\ast]$ olan bis(tiyol)cıva(II)'dir.

İstenen çizim için:

1. Cıvayı orijine yerleştiriniz.
2. Kükürt donörlerinden birini $+z$, diğerini $-z$ üzerine yerleştiriniz.
3. Her liganddan kükürtten cıvaya doğru bir koordinasyon bağı çiziniz. Her kükürt, hidrojene ve R 'ye olan bağlarını da korur.
4. Koordinasyon birimini, $\angle \text{S}-\text{Hg}-\text{S} = 180^\circ$ olacak şekilde doğrusal yapınız. x ve y 'yi bu eksene dik seçiniz.

Alışlagelen doğrusal kristal alan için şunları çiziniz:

Konum	Orbital(ler)	Elektron doluluğu
En yüksek	d_{z^2}	$\uparrow\downarrow$
Orta	d_{xz}, d_{yz}	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$
En düşük	$d_{xy}, d_{x^2-y^2}$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$

d_{z^2} orbitali doğrudan iki donöre yönelir ve enerjisi en fazla yükselen orbital olur. Dik düzlemde yer alan iki orbital en düşük enerjilidir. Bağ eksenini etrafındaki silindirik simetri, belirtilen eş enerjililikleri doğurur.

8.5 — Doğru veya yanlış

(a) Yanlış. Cıva(II), d^{10} elektron dizilimine sahiptir. Her d orbitali doludur; dolayısıyla bir d elektronunun uyarılabileceği boş bir d orbitali durumu yoktur.

(b) Doğru. Yüzeydeki birincil amin grubunun, RNH_2 , parça SMILES gösterimi $[\ast]\text{N}$ 'dir; bakırla koordinasyonu yerel olarak $[\ast]\text{N} \rightarrow [\text{Cu}^{2+}]$ biçiminde gösterilebilir. Koordinasyon geometrileri benzer olduğunda azot üzerinden koordinasyon, diğer bakır(II) amin komplekslerinininkine benzer bir ligand alanı oluşturur; bu nedenle benzer bir renk beklenir.

(c) Yanlış. Amin azotu donörleri genellikle silanol oksijeni donörlerinden daha güçlü bir ligand alanı oluşturur. Bu nedenle benzer geometriler için ilgili geçiş enerjileri artar:

$$\Delta_{\text{amine}} > \Delta_{\text{silanol}}.$$

Şu bağıntı nedeniyle

$$E = \frac{hc}{\lambda},$$

beklenen dalga boyu ilişkisi şöyledir:

$$\lambda_{\max, \text{amine}} < \lambda_{\max, \text{silanol}}.$$

İfadede ise ters eşitsizlik verilmiştir.

Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 9: Bilinmeyene Doğru

Organik **A** bileşiği **kiraldır**, yalnızca üç element içerir ve molekül ağırlığı (MW) 149'dur (tam sayıya yuvarlanmış değer).

A bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda, diğer protonların yanı sıra üç tür aromatik proton görülür; ^{13}C NMR spektrumunda ise dördü 120-140 ppm aralığında olmak üzere sekiz sinyal görülür.

A bileşiği, bir karbonil bileşiğinin önce metilamin, ardından NaBH_3CN ile tepkimeye sokulmasıyla hazırlanabilir.

9.1 **A** bileşiğinin olası tüm yapı formüllerini yazınız. Stereokimyanın gösterilmesi gerekli değildir ve stereoizomerleri **dahil etmeyiniz**.

9.2 **A** bileşiğinin konum izomerlerinden biri (**A1**, **A2** veya **A3** yapısı), aşağıdaki şemada gösterildiği gibi **B** veya **C** bileşiği ile **D** bileşiğinden sentezlenebilir. **B-F** bileşiklerinin ve **A** bileşiğinin bu konum izomerinin yapı formüllerini yazınız.

9.3 **A** bileşiği, **A1–A3** yapılarından birinin (*R*) biçimidir. Aşağıdaki şemada gösterildiği gibi visinal dioller olan **X** ve **Y**'den hazırlanabilir. Bu iki diol birbirinin yapı izomeridir ve her bir yapı, **A** bileşiğinden bir karbon daha az içerir.

G-N, **X**, **Y** bileşiklerinin ve **A** bileşiğinin (*R*) biçiminin yapı formüllerini yazınız. Tüm bileşiklerin stereokimyasını göstermelisiniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

Aşağıdaki **A1–A3** etiketleri bu çözüm için atanmıştır. Ph, bağlanma noktası içeren SMILES gösterimi [*]c1ccccc1 olan fenil grubunu belirtir.

- 9.1.** Beklenen üç yapı izomeri şunlardır:

Etiket	Ad	Kısaltılmış yapı	SMILES
A1	N-Metil-1-fenilpropan-1-amin	$\text{PhCH}(\text{NHCH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	<chem>CCC(NC)c1ccccc1</chem>
A2	N-Metil-1-fenilpropan-2-amin	$\text{PhCH}_2\text{CH}(\text{NHCH}_3)\text{CH}_3$	<chem>CC(NC)Cc1ccccc1</chem>
A3	N-Metil-2-fenilpropan-1-amin	$\text{PhCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{NHCH}_3$	<chem>CC(CNC)c1ccccc1</chem>

- 9.2.** **B–F ve seçilen konum izomeri tek bir şekilde belirlenemez:** aralarındaki ilişkileri ve reaktifleri içeren tepkime şeması soruda verilmemiştir.

- **9.3. X ve Y'nin her biri dokuz karbon atomu içerir.** Eksik şema olmadan bunların yapıları ve stereokimyaları, **G–N** etiketlerinin hangi bileşiklere karşılık geldiği ve seçilen **A** bileşiğinin kimliği belirlenemez. (*R*) konfigürasyonuna sahip olası üç son yapı şunlardır:

Aday	Ad	Stereokimyasal SMILES
(<i>R</i>)- A1	(1 <i>R</i>)-N-Metil-1-fenilpropan-1-amin	<chem>CC[C@H](NC)c1ccccc1</chem>
(<i>R</i>)- A2	(2 <i>R</i>)-N-Metil-1-fenilpropan-2-amin	<chem>C[C@H](NC)Cc1ccccc1</chem>
(<i>R</i>)- A3	(2 <i>R</i>)-N-Metil-2-fenilpropan-1-amin	<chem>C[C@H](CNC)c1ccccc1</chem>

Çözüm

9.1

Metilamin, CN⁻, ve sodyum siyanoborohidür, [Na⁺] · [BH₃ -]C#N, **indirgemeli aminasyon** gerçekleştirir. Karbonil grubu, bir N-metilamino grubu, —NHCH₃, taşıyan bir karbona dönüştürülür.

2 [H], indirgeme sırasında sağlanan indirgeme eşdeğerlerini temsil etmek üzere, denkleştirilmiş net dönüşüm şöyledir:



Birlikte oluşan diğer ürün sudur, o. Bir aldehit için R¹ veya R² gruplarından biri hidrojenidir.

Mekanizma açısından, metilamin karbonil karbonuna saldırır. Proton aktarımları ve suyun ayrılması bir imin/iminyum ara ürünü oluşturur; bunun karbonuna hidrür katılması amini meydana getirir.

Ürün karbon, hidrojen ve azot içerdiğinden, bileşiğin üç elementi bunlardır.

NMR örüntüsünün olağan yorumu, **tek sübstitüentli bir benzen halkasıdır**:

- Aromatik protonlar üç farklı kimyasal çevrede bulunur: orto, meta ve para; bunlar normalde 2 : 2 : 1 protona karşılık gelir.
- Aromatik karbonlar dört farklı kimyasal çevrede bulunur: ipso, orto, meta ve para.

Dolayısıyla altı aromatik karbon atomu dört karbon sinyali verir. Diğer dört sinyal, aromatik olmayan dört farklı karbon atomuna karşılık gelir; böylece toplam on karbon atomu bulunur. Bir azot atomu olduğunda, molekül kütlesi on beş hidrojen bulunmasını gerektirir:

$$10(12) + 15(1) + 14 = 149.$$

Buna göre molekül formülü şöyledir:



Doymamışlık derecesi şöyledir:

$$DBE = \frac{2(10) + 2 + 1 - 15}{2} = 4.$$

Benzen halkası, dört doymamışlık derecesinin tamamını karşılar. Bu nedenle kalan kısım doymuş ve açık zincirli olmalıdır.

Aromatik olmayan dört karbondan biri N-metil grubuna aittir. Diğer üç karbonun fenil ve N-metilamino grupları arasında düzenlenmesi, cevaplarda listelenen üç kiral yapıyı verir:

- **A1:** stereojenik karbon, NHCH_3 , fenil, etil ve hidrojen taşır.
- **A2:** stereojenik karbon, NHCH_3 , benzil, metil ve hidrojen taşır.
- **A3:** stereojenik karbon, CH_2NHCH_3 , fenil, metil ve hidrojen taşır.

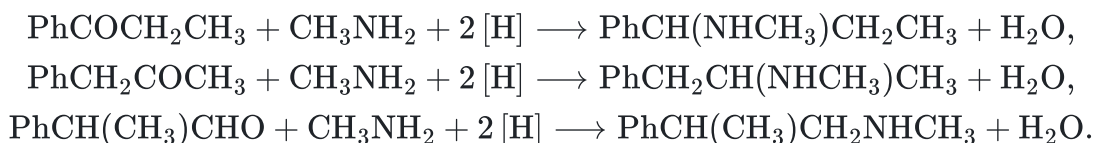
Her birinde aromatik olmayan karbonlar için dört farklı kimyasal çevre bulunur; bu da toplam sekiz karbon sinyaliyle uyumludur.

Diğer doymuş düzenlenmeler kirallik koşulunu sağlamaz. N-Metil-3-fenilpropan-1-amin, CNCCCCc1ccccc1 , karbon stereomerkezine sahip değildir. N-Metil-2-fenilpropan-2-amin, CNC(C)(C)c1ccccc1 , sübstitüe karbonunda iki özdeş metil grubu taşır; ayrıca olağan indirgemeli aminasyonla karbona bağlanan hidrojen de bu yapıda bulunmaz. Azot inversiyonu, bu sıradan açık zincirli aminlerde konfigürasyon bakımından kararlı bir stereomerkez sağlamaz.

Karşılık gelen karbonil öncülleri, belirtilen hazırlama yöntemini doğrular:

Ürün	Karbonil öncülü	Öncülün SMILES gösterimi
A1	1-Fenilpropan-1-on veya propiofenon	CCC(=O)c1ccccc1
A2	1-Fenilpropan-2-on veya fenilaseton	CC(=O)Cc1ccccc1
A3	2-Fenilpropanal	CC(C=O)c1ccccc1

Bunların denkleştirilmiş net tepkimeleri şöyledir:



A3 için stereojenik karbon, aldehit öncülünde zaten mevcuttur.

9.2

Verilen metinde **B–F** etiketlerine ilişkin yapılar, reaktifler, tepkime koşulları veya etiketler arasındaki bağlantılar bulunmamaktadır. Bu ayrıntılar eksik şemada yer almaktadır.

Yukarıdaki karbonil öncülleri, üç adayın tümü için olası hazırlama yollarını ortaya koyar; ancak şema olmadan bunlar **B–F** etiketleriyle eşleştirilemez. Metnin geri kalanı da tek bir konum izomerini seçmeye olanak vermez. Dolayısıyla belirli eşleştirmeler vermek, bilgi uydurmayı gerektirir.

9.3

9.1 kısmından, **A**'nın on karbon atomu içerdiği bilinmektedir. Dolayısıyla,

$$n_C(X) = n_C(Y) = 10 - 1 = \boxed{9}.$$

Bir visinal diolde hidroksil grupları komşu karbon atomlarında bulunur. Bu koşul, yapı izomerliği ve karbon sayısı, **X** ve **Y**'nin karbon iskeletlerini veya mutlak konfigürasyonlarını belirlemeye yetmez. **G–N** bileşiklerinde stereokimyanın nerede korunduğunu, tersine döndüğünü veya yeni oluştuğunu belirlemek için de verilmemiş olan tepkimelere ihtiyaç vardır.

Bununla birlikte, olası her son yapı için (*R*) koşulu kesin olarak belirtilebilir. Bunların Cahn–Ingold–Prelog öncelikleri şöyledir:

Aday	Öncelik 1	Öncelik 2	Öncelik 3	Öncelik 4
A1	$-\text{NHCH}_3$	Fenil	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{H}$

Aday	Öncelik 1	Öncelik 2	Öncelik 3	Öncelik 4
A2	$-\text{NHCH}_3$	$-\text{CH}_2\text{Ph}$	$-\text{CH}_3$	$-\text{H}$
A3	$-\text{CH}_2\text{NHCH}_3$	Fenil	$-\text{CH}_3$	$-\text{H}$

A1 için fenil, etilden daha yüksek önceliğe sahiptir; çünkü çoklu bağlar için atom çoğaltma kuralı uygulandığında, bir sonraki karşılaştırma (C, C, C) ile (C, H, H) arasında yapılır. **A2** için benzil, benzer şekilde metilden daha yüksek önceliğe sahiptir. **A3** için aminometil karbonunun karşılaştırma listesi (N, H, H) olduğundan, bu karbon fenil karbonundan daha yüksek önceliğe sahiptir.

İstenen (*R*) yapılarından herhangi birini çizmek için hidrojeni gözlemciden uzağa yöneltiniz ve $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ öncelik sırasını saat yönünde düzenleyiniz. Cevaplardaki stereokimyasal SMILES gösterimleri bu konfigürasyonları kodlar. Hangisinin **A** olduğunu seçebilmek için eksik şema gereklidir.

Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 10: Alkaloitlerin Total Sentezi

Alkaloitler, azot içeren doğal ürünlerin bir sınıfıdır. Yapısal karmaşıklıkları ve güçlü biyolojik etkinlikleri ilgi çekmiştir. Alkaloitlerin iki temsilî örneği olan sauristolaktam ve pankratistatin, aşağıdaki sorularda ele alınmaktadır.

Bölüm A

Sauristolaktam, çeşitli kanser hücre hatlarına karşı çok yüksek sitotoksikite gösterir. Sayfada verilen aşağıdaki sentez dizisiyle hazırlanabilir. (^1H -NMR spektrumları, CDCl_3 içinde 300 MHz'de kaydedilmiştir.)

10.1 Dizideki **A-G** bileşiklerinin yapılarını çiziniz.

Bölüm B

Hawaii'ye özgü bir bitki olan örümcek zambağından izole edilen pankratistatin, çok yüksek antiviral etkinliğinin yanı sıra, in vitro ve in vivo koşullarda kanser hücrelerinin büyümesini güçlü biçimde inhibe eder.



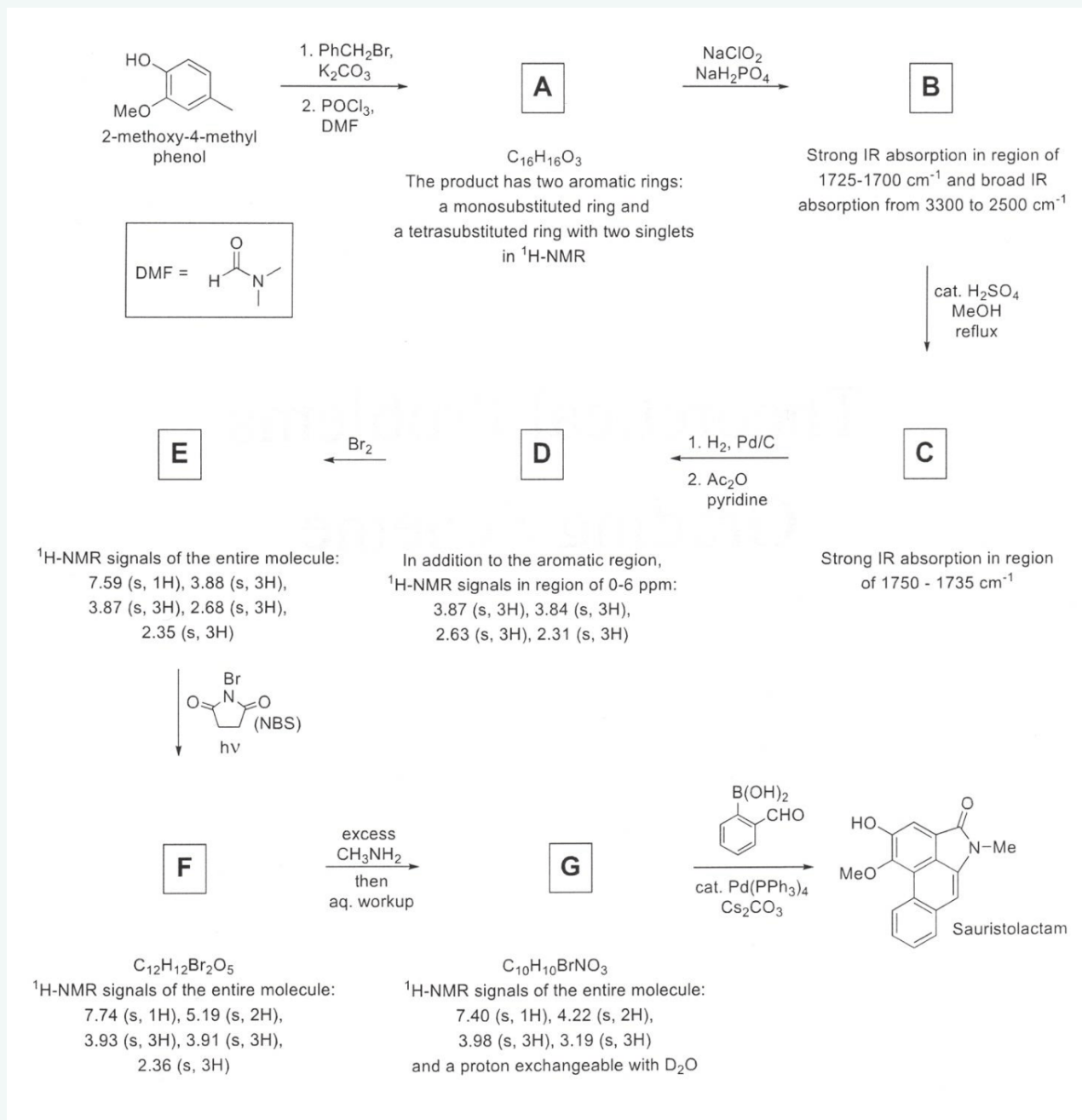
Pankratistatin

Pankratistatin, **X1** ve **X2** ara ürünleri üzerinden başarıyla sentezlenebilir. Bu ara ürünlerin sentezi, ekli şemada gösterilmiştir.

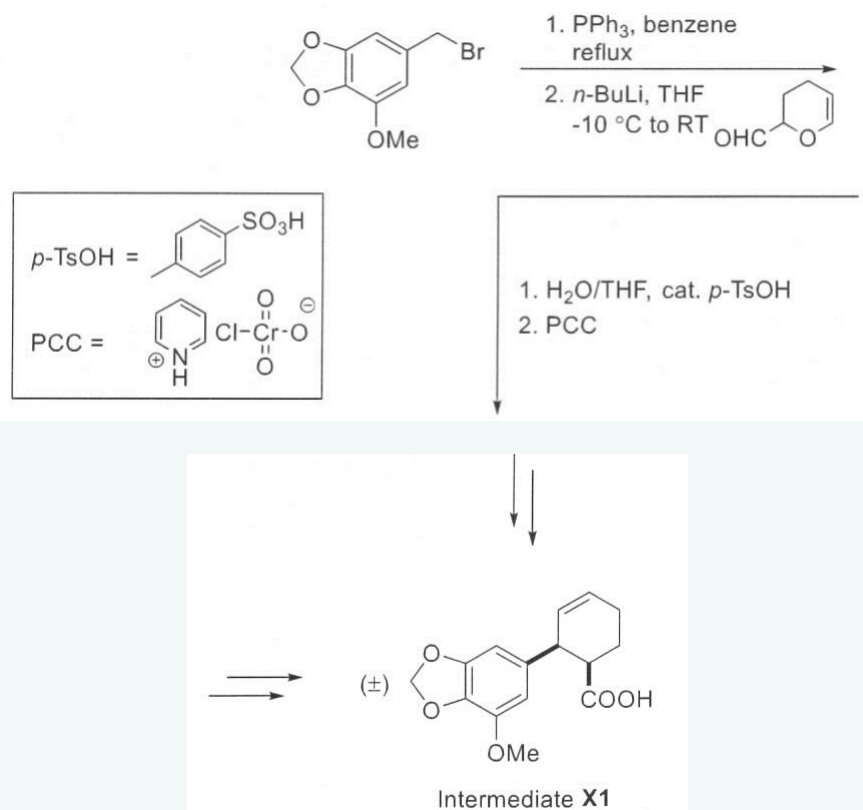
10.2 **A** ve **B** bileşiklerinin yapılarını çiziniz.

10.3 X1 ara ürünü (gösterilen stereokimyaya sahip tek bir enantiyomer), aşağıda belirtilen konfigürasyonda döteryumla işaretlenmiştir; **E** bileşiğinin üç boyutlu sandalye yapısını ve **F** bileşiğinin yapısını stereokimyaslarıyla birlikte öneriniz. **Y** bir proton (^1H) mu, yoksa döteryum (^2H) mu?

Sentez dizisi:



Pankratistatinin sentez şeması ve A ile B bileşiklerinin yapıları:



X1 ara ürünü

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 10.1. Yapılar şöyledir:

Bileşik	Adı	SMILES
A	5-(Benziloksi)-4-metoksi-2-metilbenzaldehit	<chem>COc1cc(C)c(C=O)cc1OCc1ccccc1</chem>
B	5-(Benziloksi)-4-metoksi-2-metilbenzoik asit	<chem>COc1cc(C)c(C(=O)O)cc1OCc1ccccc1</chem>
C	Metil 5-(benziloksi)-4-metoksi-2-metilbenzoat	<chem>COc1cc(C)c(C(=O)OC)cc1OCc1ccccc1</chem>
D	Metil 5-asetoksi-4-metoksi-2-metilbenzoat	<chem>COc1cc(C)c(C(=O)OC)cc1OC(C)=O</chem>
E	Metil 5-asetoksi-3-bromo-4-metoksi-2-metilbenzoat	<chem>COc1c(Br)c(C)c(C(=O)OC)cc1OC(C)=O</chem>
F	Metil 5-asetoksi-3-bromo-2-(bromometil)-4-metoksibenzoat	<chem>COc1c(Br)c(CBr)c(C(=O)OC)cc1OC(C)=O</chem>
G	4-Bromo-6-hidroksi-5-metoksi-2-metilizoindolin-1-on	<chem>CN1Cc2c(Br)c(OC)c(O)cc2C1=O</chem>

- 10.2. Görünen iki işlem aşağıdaki ürünleri verir. Bunların sırasıyla A ve B olarak atanması bir çıkarıma dayanmaktadır: etiketli ürün kutuları, sağlanan kırpılmış görüntünün dışında kalmaktadır.

Çıkarımla belirlenen etiket	Adı	SMILES
A, Wittig tepkimesinin ürünü	2-[2-(7-Metoksi-1,3-benzodioksol-5-il)etenil]-3,4-dihidro-2H-piran	<chem>COc1cc(C=CC2CCC=CO2)cc2OCOc12</chem>
B, sulu asit ve PCC sonrasındaki ürün	6-[2-(7-Metoksi-1,3-benzodioksol-5-il)etenil]oksan-2-on, altı üyeli bir lakton	<chem>COc1cc(C=CC2CCCC(=O)O2)cc2OCOc12</chem>

Bu SMILES gösterimleri atomların bağlanma düzenini belirtir. Kırpılmış şema, bu ürünler için bir *E/Z* tanımlaması veya mutlak konfigürasyon belirlemeye olanak vermez.

- **10.3. E, F ve Y'nin kimliği, sorunun basılı hâlinde tek bir sonuç verecek şekilde belirlenemez.** Döteryumla işaretlenmiş yapı ve bu bileşikler tanımlayan tepkime dizisi eksiktir. Görünen **X1**, **cis** konumlu aril ve karboksil sübstitüentlerine sahiptir ve açıkça bir rasemat olarak gösterilmiştir.

Çözüm

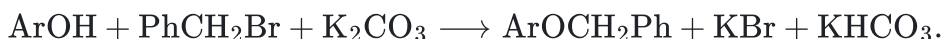
10.1. A–G bileşiklerinin belirlenmesi

A–F için aromatik halkayı, aldehit veya karboksil türevi grubu taşıyan karbon C1 olacak şekilde numaralandırınız. Böylece başlangıçtaki halka metil grubu C2'de, metoksi grubu C4'te ve korunmuş fenolik oksijen C5'te bulunur.

A'nın oluşumu: koruma ve bölge seçici formilleme

Başlangıç maddesi 2-metoksi-4-metilfenoldür, COc1cc(C)ccc1O.

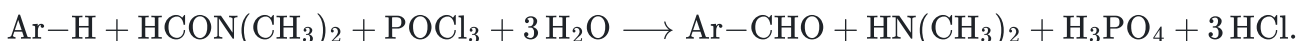
Benzil bromür ve potasyum karbonat, fenolik hidroksil grubunu benzil eteri olarak koruyarak 1-(benziloksi)-2-metoksi-4-metilbenzen, COc1cc(C)ccc1OCc1ccccc1, oluşturur. Denkleştirilmiş bir gösterim şöyledir:



POCl_3/DMF ile işlem, bir Vilsmeier–Haack formillesidir. Formilleme, **metoksiye göre para ve metile göre orto konumunda** gerçekleşir.

NMR verileri bu konumu kesinleştirir. Başlangıç fenolünün numaralandırmasına göre, formil grubunun C5'e bağlanması, C3 ve C6'da hidrojen bırakır. Bunlar birbirlerine göre para konumundadır ve iki aromatik singlet olarak görünür. Benzil koruyucu grubu, tek sübstitüentli fenil halkasını sağlar.

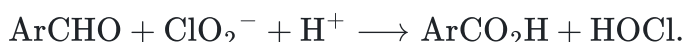
Sulu ortamda son işlemi de içeren biçimsel olarak denkleştirilmiş bir denklem şöyledir:



Dolayısıyla **A**, beklendiği gibi $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_3$ formülüne sahip **5-(benziloksi)-4-metoksi-2-metilbenzaldehyt**dir.

A → B: aldehit yükseltgenmesi

Tamponlanmış sodyum klorit, aldehidi bir karboksilik aside yükseltir:

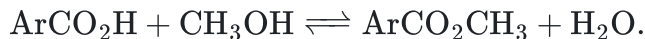


1725–1700 cm^{-1} değerindeki gl karbonil soğurması, 3300–2500 cm^{-1} aralığındaki geniş soğurmayla birlikte, bir karboksilik asidi tanımlar.

Bu nedenle **B, 5-(benziloksi)-4-metoksi-2-metilbenzoik asittir.**

B → C: esterleşme

Metanol ve katalitik miktarda sülfürik asit, Fischer esterleşmesiyle metil esteri verir:



Bildirilen 1750–1735 cm^{-1} karbonil soğurması, ester atamasını destekler.

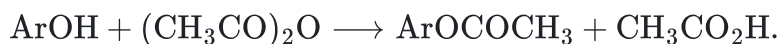
Dolayısıyla **C, metil 5-(benziloksi)-4-metoksi-2-metilbenzoattır.**

C → D: hidrojenoliz ve asetilleme

Paladyum üzerinde hidrojen, benzil koruyucu grubunu uzaklaştırır:



Oluşan fenol asetillenir:



Sonuç olarak **D, metil 5-asetoksi-4-metoksi-2-metilbenzoattır.**

Her biri  protona karşılık gelen dört singleti, aşağıdaki atamalarla uyumludur:

Sinyaller, δ/ppm	Atama
3.87 ve 3.84	Aromatik metoksi ve metil esteri
2.63	Halka metili
2.31	Asetat metili

Yapıyı belirlemek için iki metoksi rezonansını ayrı ayrı ayırt etmek gerekli değildir.

D → E: aromatik bromlama

Bromlama, C3'teki hidrojenin yerini alır:



C3, komşu metoksi grubu tarafından etkinleştirilir. Geriye kalan aromatik hidrojen, estere komşu olan H6'dır; bu durum, $\delta 7.59 \text{ ppm}$ değerinde nispeten düşük alanda görülen singletiyle uyumludur.

Dolayısıyla **E, metil 5-asetoksi-3-bromo-4-metoksi-2-metilbenzoattır.**

Spektrumu, $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{BrO}_5$ ile uyumlu olarak, bir aromatik hidrojen ve dört metil grubunu açıklar.

E → F: benzilik bromlama

Işınlama altında N-bromosksinimit, benzilik metil grubunu bromlar:



Burada NBS, N-bromosksinimit, $\text{O}=\text{C}1\text{CCC}(=\text{O})\text{N}1\text{Br}$; sksinimit ise $\text{O}=\text{C}1\text{CCC}(=\text{O})\text{N}1$ bileşiğidir.

Aril bromu yerinde kalır. CH_3 grubunun CH_2Br grubuna dönüşmesi şunları açıklar:

- benzilik  protonluk sinyalin kaybolmasını;
- $\delta 5.19 \text{ ppm}$ değerinde iki protonluk bir singletin ortaya çıkmasını;
- $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}_5$ formülünü.

Bu nedenle **F**, **metil 5-asetoksi-3-bromo-2-(bromometil)-4-metoksibenzoattır**.

F → G: yer değiştirme, laktam oluşumu ve koruyucu grubun uzaklaştırılması

Metilamin önce benzilik bromürün yerini alarak moleküle bağlı bir sekonder amin oluşturur. Bu amin, komşu metil esterine molekül içi saldırıda bulunur; metanol ayrılır ve beş üyeli bir laktam oluşur.

Fazla metilamin, fenolik asetatı da aminoliz yoluyla uzaklaştırır; sulu ortamda son işlem sonucunda fenol elde edilir.

Bu yol için denkleştirilmiş net denklem şöyledir:



Organik yan ürünler metanol, CO, ve N-metilasetaittir, $\text{CNC}(\text{C})=\text{O}$; tuz ise metilamonyum bromürdür, $\text{C}[\text{NH}_3^+] \cdot [\text{Br}^-]$.

Ürün, **4-bromo-6-hidroksi-5-metoksi-2-metilizoindolin-1-on**, **G'**dir.

Yapıyı çizmek için benzen halkasına kaynaşmış beş üyeli bir laktam çiziniz. Aromatik olmayan kısmındaki dizilim şöyledir:



Metilen grubuna bağlı kaynaşma karbonuna komşu aril karbonu brom taşır; sonraki iki aromatik karbon ise sırasıyla metoksi ve hidroksil gruplarını taşır.

Bildirilen her NMR özelliği açıklanır:

Gözlem	G'deki atama
$\delta 7.40$, singlet, 1 H	Tek aromatik hidrojen
$\delta 4.22$, singlet, 2 H	Laktam halkasındaki metilen
$\delta 3.98$, singlet, 3 H	Metoksi
$\delta 3.19$, singlet, 3 H	N-metil
Değişebilir bir proton	Fenolik OH

Toplam on hidrojen vardır; bu, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{BrNO}_3$ ile uyumludur.

Son tepkime, bağlanma düzenini ayrıca doğrular: Suzuki eşleşmesi, aril bromunun yerine orto-formilfenil grubunu getirir. Ardından laktam metileninin katıldığı molekül içi kondenzasyon, ek halkayı kapatarak **sauristolaktamı**, $\text{COc1c(O)cc2c3c(cc4cccc4c13)N(C)C2=O}$, verir.

10.2. Bölüm B'de görünen tepkimelerin ürünleri

Aromatik başlangıç maddesi, **6-(bromometil)-4-metoksi-1,3-benzodioksol**, $\text{COc1cc(CBr)cc2OCOc12}$, bileşiğidir.

Aşağıdaki açıklamalarda **Ar**, bağlanma noktası belirtilmiş bir parça olarak $*\text{c1cc(OC)c2OCoc2c1}$ ile gösterilen **7-metoksi-1,3-benzodioksol-5-il** grubunu ifade eder.

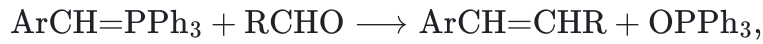
Görünen ilk işlem: Wittig olefinasyonu

Trifenilfosfin, benzil bromürü bir fosfonyum tuzuna dönüştürür. *n*-Bütillityum ile deprotonlama, karşılık gelen benzil Wittig ilidini verir.

Yüklü rezonans gösterimi $\text{COc1cc}([\text{CH}^-][\text{P}^+](\text{c2cccc2})(\text{c2cccc2})\text{c2cccc2})\text{cc2OCOc12}$ şeklindedir.

Aldehit bileşeni, **3,4-dihidro-2H-piran-2-karbaldehit**, O=CC1CCC=CO1, bileşigidir.

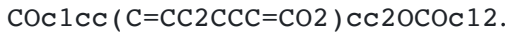
Denkleştirilmiş olefinasyon tepkimesi şöyledir:



burada *R*, 3,4-dihidro-2H-piran-2-il grubudur. Yan ürün, trifenilfosfin oksittir, O=P(c1ccccc1)(c1ccccc1)c1ccccc1.

Aldehit karbonu, yeni alkenin karbonlarından birini; başlangıçtaki benzilik karbon ise diğerini oluşturur. Mevcut enol eteri çift bağı değişmeden kalır.

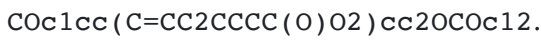
Bu nedenle, geçici olarak **A** şeklinde atanan oluşan yapı şöyledir:



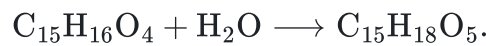
Görünen ikinci işlem: hidratasyon ve ardından lakton oluşumu

Sulu asit, halkalı enol eterini hidratlayarak halkalı bir hemiasetal, yani laktol verir:

6-[2-(7-metoksi-1,3-benzodioksol-5-il)etenil]oksan-2-ol,



Formüldeki değişim şöyledir:



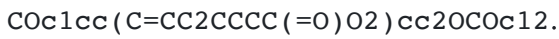
PCC, hemiasetal karbonunu bir ester karboniline yükseltgeyerek altı üyeli laktonu oluşturur.

Yükseltgenme yarı tepkimesi şöyledir:

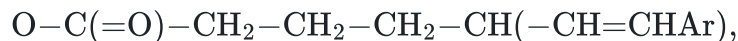


Dolayısıyla, geçici olarak **B** şeklinde atanan ürün şöyledir:

6-[2-(7-metoksi-1,3-benzodioksol-5-il)etenil]oksan-2-on,



Çizim için aşağıdaki dizilime sahip altı üyeli bir halka kullanınız:



bu dizilim tekrar halka oksijenine bağlanarak kapanır. Aril-alken birimi değişmeden kalır.

10.3. Görünen X1'in ortaya koyduğu bilgiler

Soru metninde gösterilen X1'in yapısı, **(±)-cis-2-(7-metoksi-1,3-benzodioksol-5-il)sikloheks-3-en-1-karboksilik asittir**.

İki enantiyomeri şu şekilde gösterilebilir:

- O=C(O)[C@H]1[C@@H](c2cc(OC)c3OCOc3c2)C=CCC1
- O=C(O)[C@@H]1[C@H](c2cc(OC)c3OCOc3c2)C=CCC1

Hem aril hem de karboksil bağları dolu kamalarla çizilmiştir; bu, aralarındaki **cis** ilişkisini ortaya koyar. (±) etiketi, rasematı belirtir.

Ancak 10.3 sorusu, aşağıdakileri içeren ayrı bir çizime atıfta bulunmaktadır:

1. **X1**'in belirtilmiş tek bir enantiyomeri;
2. belirtilmiş bir konum ve konfigürasyondaki döteryum atomu;
3. **E**, **F** ve **Y**'yi tanımlayan dönüşümler.

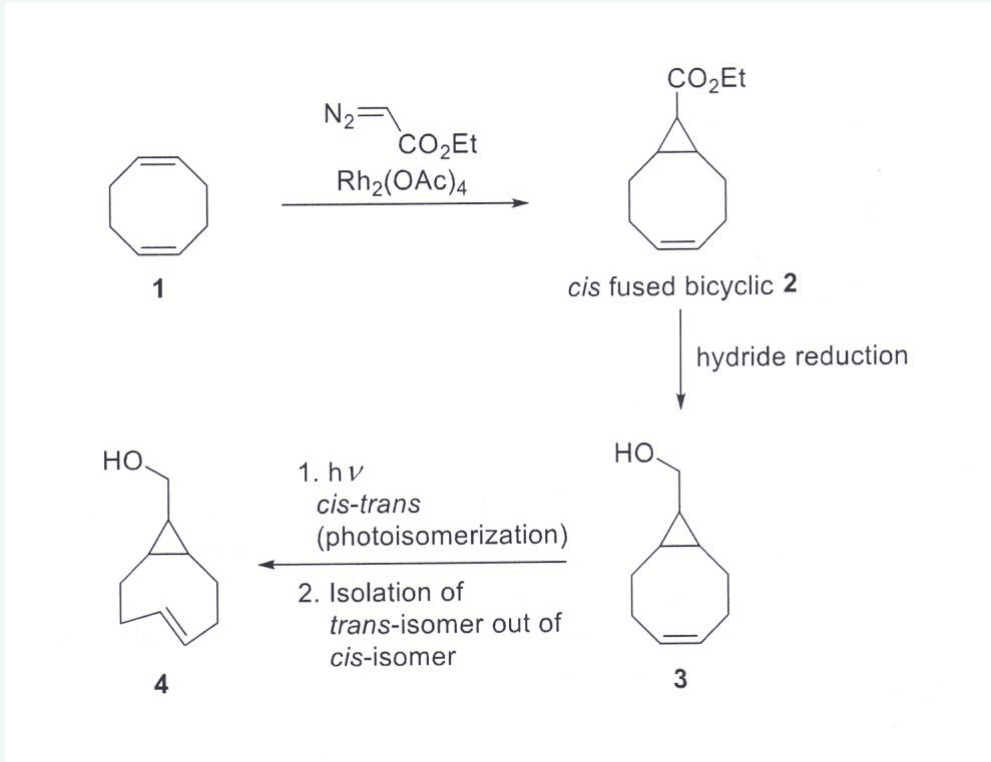
Bu ayrıntıların hiçbiri sağlanan parçalarda yer almamaktadır. Sonuç olarak, mevcut bilgilerden **E** için tek bir sandalye konformasyonu, **F** için tek bir stereokimyasal yapı veya **Y**'nin ^1H ya da ^2H olarak atanması çıkarılamaz.

Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi. Bu çözümün resmi çözümden ayrıldığı yerlerde resmi çözümde bir hata ya da baskı hatası vardır.

Soru 11: Burulma ve Kiralite

trans-Siklooktenin bir kiral düzlemi ve rasemleşme için yüksek bir enerji engeli vardır. *trans*-Siklooktenin çift bağı burulmuştur; bunun sonucunda molekül, siklokatılma tepkimelerinde alışılmadık bir reaktivite gösterir.

2011 yılında Fox ve çalışma arkadaşları, çeşitli *trans*-siklookten türevlerinin elde edilmesine yönelik fotokimyasal bir sentez geliştirdiler. Süreç stereokontrollü değildir ve sentez şeması aşağıdaki gibidir.



11.1 **2** bileşiğinin indirgenmesinden elde edilebilecek **3** bileşiğinin tüm olası stereoizomerlerini çiziniz. *R*, *S* konfigürasyonlarının belirlenmesi gerekli değildir.

11.2 i) **3** bileşiğinin stereoizomerlerinden biri **4** bileşiğine dönüştürülürse, **4** bileşiğinin kaç stereoizomerik biçimi elde edilir?

ii) **4** bileşiğinin olası stereoizomerik biçimlerinin sayısı =

iii) Birden fazla stereoizomer varsa, **4** bileşiğinin elde edilen stereoizomerlerini akiral kromatografi ile ayırmak mümkün müdür? İlgili daireyi işaretleyiniz.

☐ Evet ☐ Hayır

Cevaplar

- **11.1: [(4Z)-bisiklo[6.1.0]non-4-en-9-il]metanolün** cis-kaynaşmış **iki** stereoizomeri:
- **Syn**, CH₂OH her iki köprübaşı hidrojeniyle aynı yüzde olacak şekilde:
OC[C@H]1[C@H]2CC/C=C\CC[C@H]12.
- **Anti**, CH₂OH karşı yüzde olacak şekilde: OC[C@H]1[C@H]2CC/C=C\CC[C@@H]12.
- **11.2(i):** Bir enantiyomer çifti oluşturan **iki** stereoizomer.
- **11.2(ii):** (i)'deki tek bir başlangıç stereoizomeri kullanılması koşuluyla **2**. **3** bileşiğinin **her iki** stereoizomerinden oluşan ürünler sayıldığında toplam **dört** biçim elde edilir.
- **11.2(iii): Hayır. Hayır** dairesini işaretleyiniz.

Çözüm

11.1

Bisiklik iskeleti, siklopropanın köprübaşı atomları C1 ve C8, sübstituent taşıyan karbonu ise C9 olacak şekilde numaralandırınız. Cis kaynaşma, iki köprübaşı hidrojeninin siklopropanın **aynı yüzünde** bulunmasını gerektirir.

2 bileşiği etil (4Z)-bisiklo[6.1.0]non-4-en-9-karboksilatıdır. Örneğin, cis-kaynaşmış syn stereoizomeri CCOC(=O)[C@H]1[C@H]2CC/C=C\CC[C@H]12 şeklindedir. Hidrürle indirgeme, siklopropanın bağlı konfigürasyonlarını koruyarak ester sübstitüentini CH₂OH grubuna dönüştürür. Yeni oluşan metilen karbonu iki hidrojen taşıdığından bu indirgeme yeni bir stereojenik merkez oluşturmaz.

Hidroksimetil sübstitüentinin köprübaşı hidrojenlerine göre konumu için iki olasılık vardır:

3 bileşiğinin stereoizomeri	Ayrıntılı çizim talimatları
3-syn	Her iki köprübaşı H bağı dolulu kama olarak çiziniz. C9-CH ₂ OH bağı dolulu kama, C9-H bağı ise kesikli kama olarak çiziniz.
3-anti	Her iki köprübaşı H bağı dolulu kama olarak koruyunuz. C9-CH ₂ OH bağı kesikli kama, C9-H bağı ise dolulu kama olarak çiziniz.

Her iki çizimde de **cis**, yani *Z*, çift bağı koruyunuz.

Bu iki konfigürasyon **diastereomeriktir**, ancak her biri akiraldir: halkanın iki yarısını birbiriyle ilişkilendiren simetri, her birinin ayna görüntüsünü kendisiyle eşdeğer kılar. Dolayısıyla tüm dolulu ve kesikli kamaları tersine çevirmek ek stereoizomerler oluşturmaz. Birbirine dönüşebilen olağan halka konformasyonları ayrı ayrı sayılmaz.

Böylece,

$$N(3) = 2.$$

11.2(i)

Fotoizomerleşme, siklopropanın bağlı konfigürasyonunu korurken çift bağı *Z*'den *E*'ye dönüştürür. Trans çift bağı, sekiz üyeli halkayı **düzlemsel kiraliteye** sahip burulmuş bir düzenlenmeye zorlar.

3 bileşiğinin her bir stereoizomeri için, birbirinin ayna görüntüsü olan iki zıt burulma mümkündür. Başlangıç stereoizomeri akiral olduğundan bu ürünler bir **enantiyomer çifti** oluşturur ve akiral koşullarda rasemat olarak elde edilir.

4 bileşiği, buna karşılık gelen cis-kaynaşmış **[(4E)-bisiklo[6.1.0]non-4-en-9-il]metanol**dür:

Başlangıç stereoizomeri	Ürün ailesi ve SMILES	Düzlemsel konfigürasyonlar
3-syn	Syn-4, <chem>OC[C@H]1[C@H]2CC/C=C/CC[C@H]12</chem>	İki zıt düzlemsel konfigürasyon, R_p ve S_p
3-anti	Anti-4, <chem>OC[C@H]1[C@H]2CC/C=C/CC[C@@H]12</chem>	İki zıt düzlemsel konfigürasyon, R_p ve S_p

Bu SMILES gösterimleri, siklopropanın stereokimyasını ve E çift bağıını belirtir. **Standart izomerik SMILES, iki düzlemsel enantiyomeri birbirinden ayırt etmez:** her satır için ayrıca zıt halka burulmalarını gösteren iki çizim gerekir.

Sonuç olarak, **3** bileşiğinin **bir** stereoizomerinden,

$$N(4 \text{ elde edilen}) = 2.$$

11.2(ii)

Kutuyu (i)'de belirtilen deneyin cevap alanı olarak yorumlayarak şunu yazınız:

$$\boxed{2}.$$

Bunun yerine **3** bileşiğinin **her iki** stereoizomerinden elde edilebilen tüm biçimler sayılırsa iki enantiyomer çifti vardır:

$$N(4 \text{ toplam}) = 2 \text{ öncül konfigürasyonları} \times 2 \text{ düzlemsel konfigürasyonlar} = \boxed{4}.$$

11.2(iii)

3 bileşiğinin tek bir stereoizomerinden elde edilen iki ürün enantiyomerdir. Akiral bir sabit faz ve akiral bir hareketli fazla etkileşimleri özdeşdir; bu nedenle akiral kromatografi ile birbirlerinden ayıramazlar.

Bu nedenle **Hayır** seçeneğini işaretleyiniz.

Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi.