

ICHO 2020

Teorik sorular ve çözümler · İstanbul, Türkiye (uzaktan düzenlendi) · 9 teori sorusu, tam çözümleriyle

eulersolve.org/icho/2020/

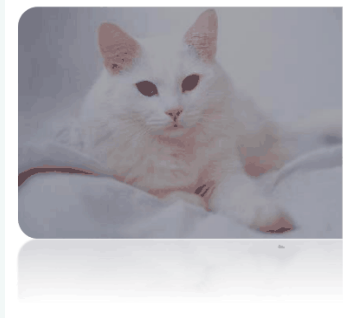
Soru 1: Türkiye'nin İki Güzeli: Van Kedisi ve Ankara Kedisi



Kedilerin en güzeli olan Van kedisi, yalnızca Van Gölü havzasında yaşayan saf bir ırktır. Bir başka endemik kedi ırkı da Ankara kedisidir. Bunlara Angora kedileri denir. En önemli özellikleri, gözlerinin iki farklı renkte olmasıdır.



Van kedisi



Ankara kedisi



Nepeta cataria (kedi nanesi)

Tıpkı insanlar gibi kediler de bazen stresli ve öfkeli olabilir. Nasıl melatonin insanları mutlu ediyorsa, doğal bir ürün sayesinde de kedilerin stresi azaltılabilir ve mutlu olmaları sağlanabilir. Nepetalakton, kedileri cezbeden kedi nanesi (*Nepeta cataria*) bitkisinden izole edilen organik bir bileşiktir. Nepetalakton, izoprenden türeyen, bir siklopentan ve

bir lakton olmak üzere iki kaynaşmış halka içeren, on karbonlu bisiklik bir monoterpenoid bileşiktir.

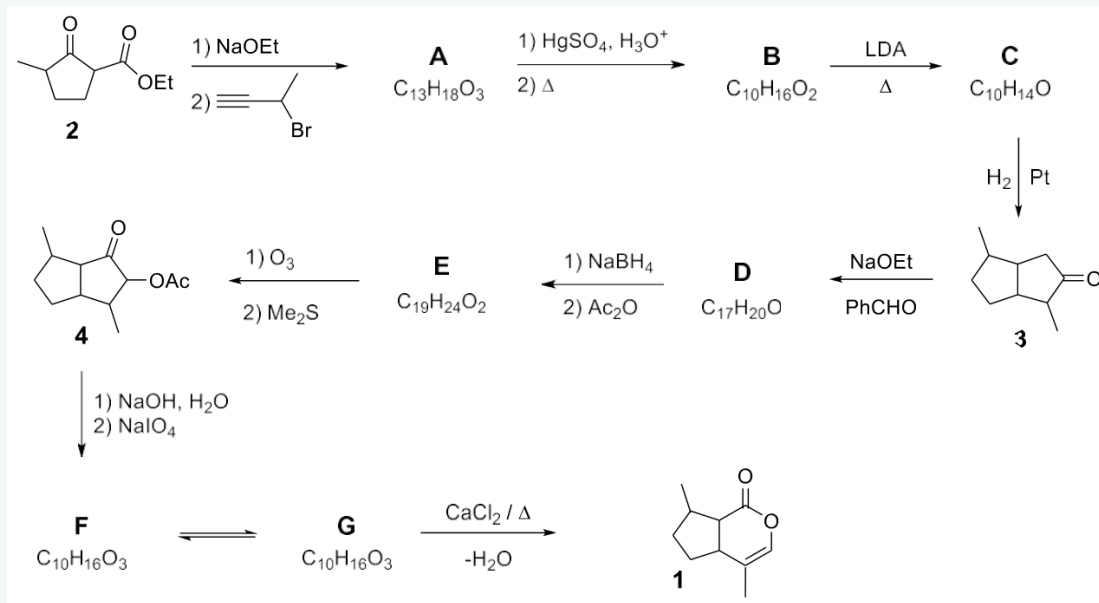


Bahçede kedi nanesi yiyen kedi eCat



Kedinin rüyası

Nepetalaktonun total sentezi:

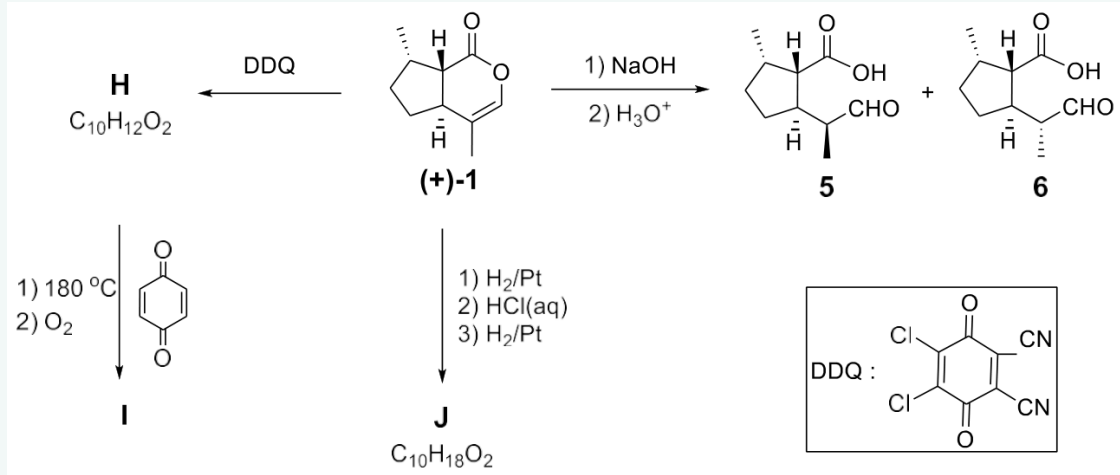


1.1 Yukarıdaki şema nepetalaktonun total sentezini göstermektedir. Stereokimyasal ayrıntıları belirtmeden **A–G** bileşiklerinin yapılarını çiziniz.

İpuçları:

- **A** bileşiğinin IR spektrumunda 3300 cm^{-1} değerinde şiddetli ve keskin bir bant vardır.
- **A, B** ve **F** monosiklik, **C, D, E** ve **G** ise bisiklik bileşiklerdir.
- **F** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda $\sim 9.8 \text{ ppm}$ değerinde bir dublet vardır.

Nepetalaktonun tepkimeleri:



Yukarıdaki şema, enantiyomerik olarak saf nepetalakton **1** izomerlerinden birinin birkaç tepkimesini içermektedir. Tepkime ürünlerinden üçü (**5**, **6** ve **J**) sanayide böcek kovucu olarak kullanılmaktadır.

1.2 **5** ile **6** arasındaki ilişki için aşağıdakilerden hangisi/hangileri doğrudur? Cevap kâğıtlarınızda doğru cevabın/cevapların yanındaki kutucuğu işaretleyiniz.

☐	Enantiyomerler
☐	Diastereomerler
☐	Özdeş
☐	Stereoizomerler

1 bileşiğinin DDQ ile tepkimesi, yüksek derecede konjuge **H** bileşiğini verir. Ayrıca **H** bileşiğinin *p*-kinon ile ısı tepkimesi, molar kütlesi 226.28 g/mol olan **I** bileşiğini verir.

1.3 **H**, **I** ve **J** bileşiklerinin yapılarını stereokimyalarını belirterek çiziniz.

İpuçları:

- I** oluşurken ardışık perisiklik tepkimeler ve (O_2 varlığı nedeniyle) bir yükseltgenme tepkimesi gerçekleşir; tepkime sırasında iyi bilinen bir gaz oluşur.
- J** bileşiğinin IR spektrumunda 3300 ile 2500 cm^{-1} arasında şiddetli ve çok geniş bir bant vardır.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 1.1**

Stereokimya bilinçli olarak belirtilmemiştir.

Bileşik	Adı	SMILES
A	Etil 1-(büt-3-in-2-il)-3-metil-2-oksosiklopentan-1-karboksilat	<chem>CCOC(=O)C1(C(C)C#C)CCC(C)C1=O</chem>
B	2-Metil-5-(3-oksobütan-2-il)siklopentan-1-on	<chem>CC(=O)C(C)C1CCC(C)C1=O</chem>
C	4,8-Dimetilbisiklo[3.3.0]okt-1-en-3-on	<chem>CC1CCC2C(C)C(=O)C=C12</chem>
D	4-Benziliden-2,6-dimetilbisiklo[3.3.0]oktan-3-on	<chem>CC1CCC2C(C)C(=O)C(=Cc3ccccc3)C12</chem>
E	4-Benziliden-2,6-dimetilbisiklo[3.3.0]oktan-3-il asetat	<chem>CC1CCC2C(C)C(OC(C)=O)C(=Cc3ccccc3)C12</chem>
F	2-(1-Formiletil)-5-metilsiklopentan-1-karboksilik asit	<chem>CC1CCC(C(C)C=O)C1C(=O)O</chem>
G	4-Hidroksi-5,9-dimetil-3-oksabisiklo[4.3.0]nonan-2-on	<chem>CC1CCC2C(C)C(O)OC(=O)C12</chem>

• 1.2

Diastereomerler ve **Stereoizomerler** seçeneklerini işaretleyiniz. **5** ve **6** bileşikler, aldehit grubuna komşu yan zincir karbonunda birbirlerinin epimeridir.

• 1.3

Bileşik	Adı	Stereokimyasal SMILES
H	(9S)-5,9-Dimetil-3-oksabisiklo[4.3.0]nona-1(6),4-dien-2-on, konjuge α-piron	<chem>C[C@H]1CCC2=C1C(=O)OC=C2C</chem>
I	(3S)-3,7-Dimetiltrisiklo[7.4.0.0 ^{2,6}]trideka-1(9),2(6),7,11-tetraen-10,13-dion, siklopenta halkasıyla kaynaşmış bir 1,4-naftokinon	<chem>C[C@H]1CCC2c1c1C(=O)C=CC(=O)c1cc2C</chem>
J	(1S,2S,5R)-2-Metil-5-(propan-2-il)siklopentan-1-karboksilik asit	<chem>C[C@H]1CC[C@H](C(C)C)[C@H]1C(=O)O</chem>

H ve **I** çizimlerinde, siklopentan halkasının korunan stereomerkezindeki kesikli metil bağınyı koruyunuz. **J** bileşiğinde karboksil grubu ile halkadaki metil grubu **cis**, izopropil grubu ise her ikisine göre **trans** konumdadır.

Çözüm

A–J bileşiklerinin adları ve SMILES gösterimleri yukarıda verilmiştir. Denkleştirilmiş tepkimelerde yer alan küçük moleküller arasında su O, hidrojen [H][H], oksijen O=O, karbon dioksit O=C=O ve etanol CCO bulunur. Uygun durumlarda seyirci iyonlar gösterilmemiştir.

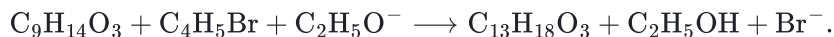
1.1 — A–G bileşiklerinin belirlenmesi

A'nın oluşumu: bir β-keto esterin alkillenmesi.

Başlangıç bileşiği **2**, etil 3-metil-2-oksosiklopentan-1-karboksilatıdır, CCOC(=O)C1CCC(C)C1=O.

Etoksit, CC[O-], keton ve ester karbonil grupları arasındaki halka karbonundan protonu uzaklaştırır. Oluşan karbon nükleofili, **3-bromobüt-1-inin**, C#CC(C)Br, brom taşıyan karbonuna saldırarak bromürün, [Br-], ayrılmasını sağlar.

Böylece bu halka karbonuna bir büt-3-in-2-il sübstitüenti bağlanır:

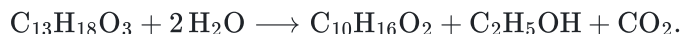


Uç alkin değişmeden kalır. Bu grubun C#C-H gerilme titreşimi, 3300 cm^{-1} **yakınındaki şiddetli, keskin soğurmayı** açıklar. Ürün, beklendiği gibi monosiklidir.

A → B: alkinin hidratasyonu, esterin hidrolizi ve dekarboksilasyon.

Uç alkinin cıva(II) katalizli hidratasyonu, bir metil ketona tautomerleşen Markovnikov enolünü verir. Böylece yan zincir, büt-3-in-2-il grubundan 3-oksobütan-2-il grubuna dönüşür.

Asidik ester hidrolizi, ısıtıldığında karbon dioksit kaybeden bir β-keto asit verir. Toplam denkleştirilmiş tepkime şöyledir:



Dolayısıyla **B** ürünü, bir metil sübstitüenti ve bir -CH(CH_3)COCH_3 yan zinciri taşıyan bir siklopentanon halkasına sahiptir. Monosiklik yapısını korur.

B → C: molekül içi aldol kondenzasyonu.

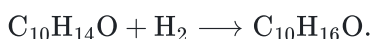
LDA—lityum diizopropilamit, [Li+].CC(C)[N-]C(C)C-—yan zincirdeki ketonun uç metil grubunda enolat oluşturur. Bu enolatın karbonu, siklopentanonun karbonil karbonuna saldırarak yeni bir beş üyeli halka oluşturur.

Dehidrasyon, kaynaşmış halkalı α,β-doymamış keton **C**'yi oluşturur:



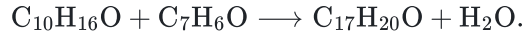
Çizimde yeni çift bağı, artık halka birleşim karbonu olan eski siklopentanon karbonil karbonu ile uç metil grubundan türeyen komşu karbon arasına yerleştiriniz.

Ardından hidrojenasyon, **3** bileşiğini, **2,6-dimetilbisiklo[3.3.0]oktan-3-onu**, CC1CCC2C(C)C(=O)CC12, verir:



3 → D: benzaldehit ile kondenzasyon.

3 bileşiğinin α-metilen karbonu, **benzaldehit**, O=Cc1ccccc1, ile aldol kondenzasyonuna girer. Su kaybı, **D**'deki halka dışı benziliden grubunu verir:

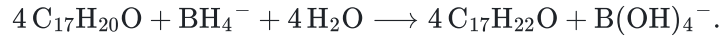


Böylece çift bağ, başlangıçtaki α-metilen karbonu ile eski aldehit karbonu arasında bulunur. Keton karbonili değişmeden kalır.

D → E: karbonilin indirgenmesi ve asetilleme.

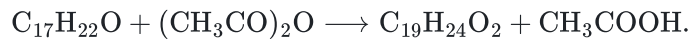
Sodyum borohidür, benziliden çift bağını koruyarak keton karbonilini indirger. Ara ürün, **4-benziliden-2,6-dimetilbisiklo[3.3.0]oktan-3-oldür**, CC1CCC2C(C)C(O)C(=Cc3ccccc3)C12.

Sulu ortamda son işlemi de içeren denkleştirilmiş bir gösterim şöyledir:



Burada borohidür [BH4-], tetrahidroksiborat ise [B-](O)(O)(O)O şeklindedir.

Ardından alkol, **asetik anhidrit**, CC(=O)OC(C)=O, ile asetillenerek **E** ve **asetik asit**, CC(=O)O, verir:

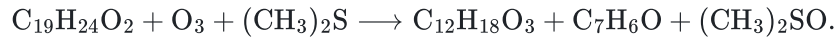


E → 4: indirgen ozonoliz.

Ozonoliz, halka dışı benziliden çift bağını parçalar. Bu bağın halka karbonu bir keton karboniline dönüşürken, fenil taşıyan karbonu benzaldehit verir.

4 bileşiği, **2,6-dimetil-4-oksobisiklo[3.3.0]oktan-3-il asetattır**, CC1CCC2C(C)C(OC(C)=O)C(=O)C12.

Ozon, [O-][O+]=O, ve dimetil sülfür, CSC, ile denkleştirilmiş tepkime şöyledir:



Kükürt içeren ürün **dimetil sülfoksittir**, CS(C)=O.

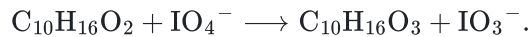
4 → F: deasetilleme ve periyodatla parçalanma.

Hidroksit, [OH-], asetat esterini hidroliz eder:



Ürünler, **3-hidroksi-4,8-dimetilbisiklo[3.3.0]oktan-2-on**, CC1CCC2C(C)C(O)C(=O)C12, ve asetat, CC(=O)[O-].

Ardından periyodat, komşu keton ve alkol karbonları arasındaki bağı koparır. Keton karbonu bir karboksil karbonuna; hidrojen taşıyan alkol karbonu ise bir aldehit karbonuna dönüşür. Böylece ikinci beş üyeli halka açılır:

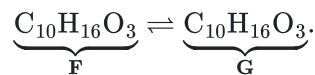


Periyodat [O-]I(=O)(=O)=O; iyodat ise [O-]I(=O)=O şeklindedir.

Dolayısıyla oluşan **F**, monosiklik bir aldehit-karboksilik asittir. Aldehit protonu, komşu CH(CH_3) karbonundaki tek protonla eşleşir; bu da 9.8 ppm **yakınındaki dubleti** açıklar.

F ⇌ G → 1: halka kapanması ve dehidrasyon.

F'nin karboksil hidroksil oksijeni, molekül içi olarak aldehit karbonuna saldırır. Proton aktarımı, molekül formülünü değiştirmeden altı üyeli hidroksi-lakton **G**'yi verir:



G'nin çizimi için, yeni oluşan halka sırasıyla şunları içerir:

- karboksil taşıyan siklopentan karbonu;
- ester karbonil karbonu;
- halka oksijeni;
- artık hidroksil taşıyan eski aldehit karbonu;
- metil taşıyan yan zincir karbonu;

- komşu siklopentan karbonu.

Kalsiyum klorür ile ısıtma, hidroksil taşıyan karbon ile metil taşıyan komşusu arasında dehidrasyonu kolaylaştırır:



Bu, bu kısımda stereokimyası belirtilmeyen **nepetalakton 1**'i verir: CC1CCC2C(C)=COC(=O)C12.

Formül ve halka sayısı kontrolleri şöyledir:

Bileşik	Formül	Halka sayısı
A	$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$	1
B	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$	1
C	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$	2
D	$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}$	2
E	$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_2$	2
F	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$	1
G	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$	2

1.2 — 5 ile 6 arasındaki ilişki

Hidroliz, enol-lakton halkasını açar. Oluşan enol bir aldehide tautomerleşerek metil taşıyan yan zincir karbonunda bir stereomerkez oluşturur. Burada iki konfigürasyondan herhangi biri oluşabilirken, önceden var olan üç siklopentan stereomerkezi uzaysal konfigürasyonlarını korur.

Her iki ürün için de yüksüz türlerle yazılan toplam denkleştirilmiş hidroliz tepkimesi şöyledir:



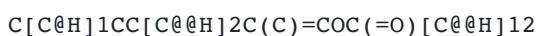
İki yapı şöyledir:

Bileşik	Adı	Stereokimyasal SMILES
5	(1S,2R,5S)-2-[(1S)-1-Formiletil]-5-metilsiklopentan-1-karboksilik asit	<chem>C[C@H]1CC[C@H]([C@H](C)C=O)[C@H]1C(=O)O</chem>
6	(1S,2R,5S)-2-[(1R)-1-Formiletil]-5-metilsiklopentan-1-karboksilik asit	<chem>C[C@H]1CC[C@H]([C@@H](C)C=O)[C@H]1C(=O)O</chem>

Atomlarının bağlanma düzenleri aynıdır ve dört stereomerkezden yalnızca birinde farklılık gösterirler. Bu nedenle **epimer**, dolayısıyla **diastereomer** ve **stereoizomerdirler**. Ne özdeşler ne de enantiyomerdirler.

1.3 — H, I ve J'nin belirlenmesi ve stereokimyaları

Soruda gösterilen stereokimyasal başlangıç yapısı **(+)-nepetalakton 1**'dir:

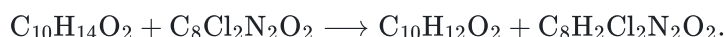


H'nin oluşumu.

DDQ, halka birleşimindeki iki hidrojeni uzaklaştırarak beş ve altı üyeli halkaların ortak kenarı boyunca bir çift bağ oluşturur. Bu bağ, mevcut alken ve lakton karboniliyle birlikte konjuge **α-piron H**'yi verir.

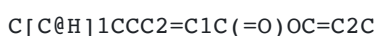
DDQ, **2,3-dikloro-5,6-disiyano-1,4-benzokinondur**, N#CC1=C(C#N)C(=O)C(Cl)=C(Cl)C1=O. İndirgenmiş ürünü **2,3-dikloro-5,6-disiyanohidrokinondur**, N#CC1C(C#N)C(O)C(Cl)C(Cl)C1O.

Denkleştirilmiş dehidrojenasyon tepkimesi şöyledir:



Halka birleşimindeki her iki atom da üçgen düzlemsel geometriye geçer ve stereomerkez olma özelliğini kaybeder. Metil taşıyan siklopentan stereomerkezi, *S* konfigürasyonunu korur.

Dolayısıyla **H** şöyledir:



I'nın oluşumu.

Diğer reaktan **1,4-benzokinondur**, $O=C1C=CC(=O)C=C1$.

Tepkime dizisi şöyledir:

1. **Diels–Alder siklokatalması**. α -Pironun dört karbonlu konjuge dieni, benzokinonun bir çift bağıyla tepkimeye girer.
2. **Retro-Diels–Alder parçalanması**. Köprülü lakton birimi, **karbon dioksit**, $O=C=O$, olarak ayrılır. Karbon atomu, başlangıçtaki lakton karbonil karbonudur; oksijen atomlarının her ikisi de başlangıçtaki lakton oksijenleridir.
3. **Yükseltgen aromatikleşme**. Oksijen, yeni oluşan altı üyeli halkadan iki hidrojen atomunu uzaklaştırarak I'nın kaynaşmış aromatik halkasını verir.

Toplam denkleştirilmiş tepkime şöyledir:



Formül doğrudan da izlenebilir:



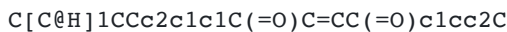
Yaygın olarak kullanılan atomik molar kütlelerle,

$$\begin{aligned} M(I) &= 15(12.011) + 14(1.008) + 2(15.999) \\ &= 226.275 \text{ g mol}^{-1} \\ &\approx \boxed{226.28 \text{ g mol}^{-1}}, \end{aligned}$$

bulunur ve bu sonuç verilen değerle örtüşür.

Çizimde siklopentan halkasını ve bu halkanın metil taşıyan stereojenik karbonunu koruyunuz. **H**'nin dört dien karbonu ile benzokinonun tepkimeye giren iki alken karbonu yeni aromatik halkayı oluşturur. Kinonun iki karbonil grubu ve diğer alkeni değişmeden kalır.

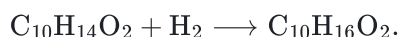
Kesin yapı şöyledir:



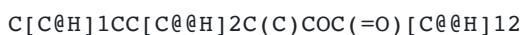
Başlangıçtaki *S* stereomerkezi korunur; siklokatalma sırasında oluşan geçici stereomerkezler ise parçalanma ve aromatikleşme sırasında ortadan kalkar.

J'nin oluşumu.

İlk hidrojenasyon, enol-lakton çift bağıını doyurur:



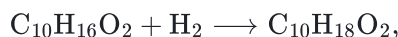
Ara ürün **dihidronepetalaktondur**:



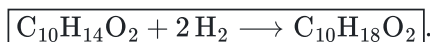
Yeni oluşan, metil taşıyan stereomerkezin konfigürasyonu son ürünü etkilemediği için burada belirtilmemiştir.

Asitle kolaylaştırılan açılma ve son hidrojenoliz, toplamda laktonun alkil karbon–oksijen bağıını koparır. Ester karbonili bir karboksil grubuna, oksijen taşıyan uç karbon ise bir metil grubuna dönüşür. Sonuç olarak yan zincir izopropile dönüşür.

Bu son işlemlerin birleşik denkleştirilmiş tepkimesi



ve tüm tepkime dizisinin net denkleştirilmiş tepkimesi şöyledir:



Çok geniş $3300\text{--}2500 \text{ cm}^{-1}$ bandı, bir **karboksilik asidin** hidrojen bağı yapmış hidroksil grubunu gösterir. Formülden

$$DBE = \frac{2(10) + 2 - 18}{2} = 2,$$

elde edilir; bu değer, siklopentan halkası ve karboksil karboniliyle açıklanır.

Dolayısıyla **J**, **(1S,2S,5R)-2-metil-5-(propan-2-il)siklopentan-1-karboksilik asittir**:

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

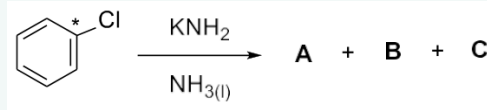
Siklopantanın üç stereomerkezinin tümü uzaysal konfigürasyonlarını korur. Yan zincir karbonu, artık iki özdeş metil grubu taşıdığı için stereojenik değildir.

Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 2: Bir Reaktif Ara Türün Öyküsü

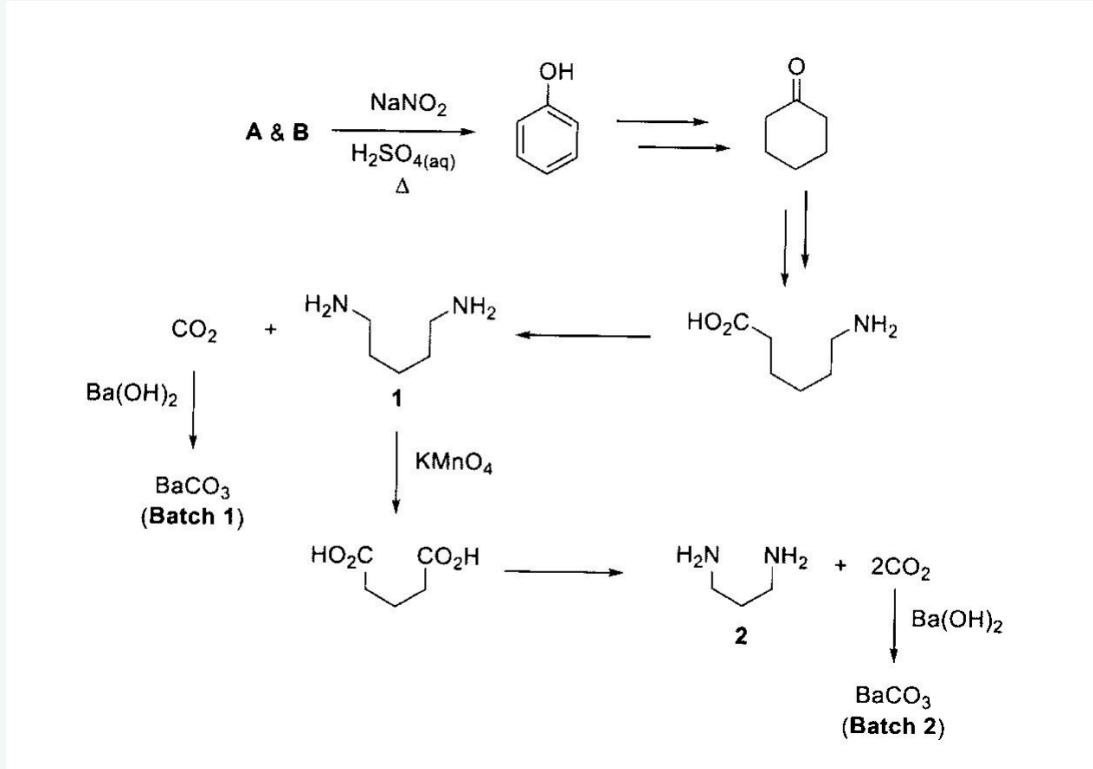
Arinler, reaktif ara türlerin özel bir sınıfını oluşturur. Bir arinin (benzin) yapısına ilişkin ilk deneysel kanıt, 1953 yılında John D. Roberts ve çalışma arkadaşlarının zarif işaretleme deneyleriyle ortaya konmuştur.

Bu deneylerden birinde, 1 konumundaki karbonu radyoaktif ^{14}C ile işaretlenmiş klorobenzen, sıvı NH_3 içinde KNH_2 ile tepkimeye sokularak, inorganik tuz **C** ile birlikte yaklaşık eşit miktarlarda **A** ve **B** izotopik izomerleri elde edilmiştir. Bu tepkime, arin ara türü **D**'nin oluşumu üzerinden ilerler.



2.1 A, B ve D'nin yapılarını çiziniz ve C'nin formülünü veriniz. Uygun olan her durumda, ^{14}C ile işaretlenmiş karbonun (karbonların) konumunu (konumlarını) bir yıldız (*) ile belirtiniz."

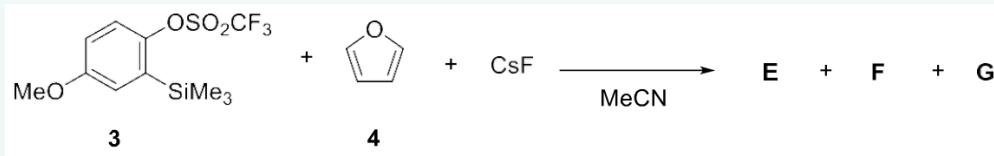
^{14}C ile işaretlenmiş ürünün (ürünlerin) analizi, bozundurma deneyleriyle gerçekleştirilmiştir (^{14}C ile işaretlenmiş karbonlar yapılar da gösterilmemiştir). Ara türlerin ve son ürünlerin radyoaktiviteleri incelenmiştir.



2.2 Radyoaktivite göstermesini beklediğiniz ara türler ve ürünler için cevap kâğıdındaki uygun kutuları işaretleyiniz.

Yalnızca A dikkate alındığında:	Yalnızca B dikkate alındığında:
☐ Bileşik 1	☐ Bileşik 1
☐ BaCO_3 (Parti 1)	☐ BaCO_3 (Parti 1)
☐ Bileşik 2	☐ Bileşik 2
☐ BaCO_3 (Parti 2)	☐ BaCO_3 (Parti 2)

Arin oluşumunu kolaylaştırmak amacıyla Kobayashi ve çalışma arkadaşları, florürle başlatılan bir arin üretme yöntemi geliştirmiştir. Bu yöntem kullanılarak benzen türevi **3**, CsF varlığında furan (**4**) ile tepkimeye sokulur ve bunun sonucunda **E**, **F** ve **G** oluşur.



- **E**'nin yanma analizi şu atom içeriğini ortaya koymuştur: %75.8 karbon, %5.8 hidrojen ve %18.4 oksijen.
- **E**, ^1H -NMR spektroskopisinde D_2O ile değişebilen bir proton içermez.
- **F** iyonik bir bileşiktir.

2.3 E, F ve G'nin yapılarını belirleyiniz (stereokimyasal ayrıntıları göstermeden).

Bir nükleofil veya yakalayıcı reaktif bulunmadığında arinler, uygun koşullarda [2+2] tipi siklodimerleşme veya [2+2+2] tipi siklotrimerleşme tepkimeleri verebilir. **3**, MeCN içinde bir eşdeğer CsF ile muamele edildiğinde elde edilen arin türevi, ilke olarak dört farklı dimerleşme ve trimerleşme ürünü (**H – K**) verebilir.

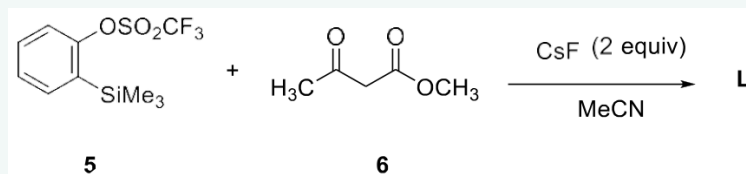
- **H**'nin iki simetri düzlemi vardır.
- **I**'nin ^{13}C -NMR spektrumunda 21 sinyal göstermesi beklenir.
- **I** ve **J**'nin her ikisi de kütle spektrumlarında 318.1 değerinde bir m/z gösterir.

2.4 H – K'nin yapılarını belirleyiniz.

5, 80 °C'de 2 eşdeğer CsF varlığında β -ketoester **6** ile tepkimeye sokulduğunda ana ürün olarak **L** elde edilir.

L'nin CDCl_3 içindeki ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR verileri aşağıdaki gibidir:

- ^1H -NMR: δ 7.79 (dd, $J = 7.6, 1.5$ Hz, 1H), 7.47–7.33 (m, 2H), 7.25–7.20 (m, 1H), 3.91 (s, 2H), 3.66 (s, 3H), 2.56 (s, 3H) ppm.
- ^{13}C -NMR: δ 201.3, 172.0, 137.1, 134.4, 132.8, 132.1, 130.1, 127.5, 51.9, 40.2, 28.8 ppm.



2.5 L'nin yapısını belirleyiniz.

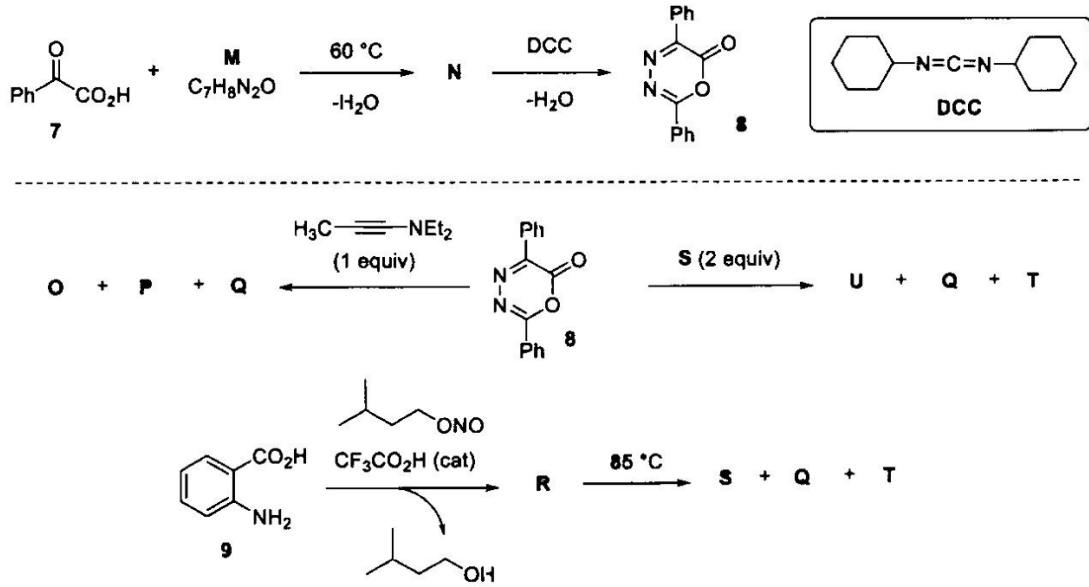
2.6 2.5 numaralı soruda gösterilen tepkimede, aşağıdaki ifadelerden hangisi (hangileri) CsF'nin işlevini açıklar?

- HF ve β -ketoester **6**'nın dimetil sülfoksit (DMSO) içindeki pK_a değerleri sırasıyla yaklaşık 15 ve 14'tür.
- ☐ F^- , **5**'in triflorometansülfonat (O_3SCF_3) grubunu hidroliz eder.
- ☐ F^- , **5**'in $-\text{SiMe}_3$ grubuna saldırır.
- ☐ F^- , **6**'dan proton koparmak üzere baz olarak davranır.
- ☐ F^- , nükleofil olarak davranır ve **6**'nın ester grubuna saldırır.

Diazapiron türevi **8**'in, çeşitli halkalı iskeletlerin oluşturulmasında yararlı bir reaktif olduğu gösterilmiştir.

Fenilglioksilik asitten (**7**) hazırlanması ve iki farklı tepkimede kullanılması aşağıda açıklanmıştır.

- **Q** ve **T**, ortam koşullarında gazdır.
- **O** ve **P** yapı izomerleridir.
- **Q**'nun IR spektrumunda hiçbir sinyal yoktur.
- 1 mol **R**'nin 85 °C'de ısıtılması, 1 mol reaktif ara tür **S** oluşturur.
- **8**'in iki eşdeğer **S** ile tepkimesi **U**, **Q** ve **T**'yi verir.



Not:

equiv = eşdeğer

cat = katalizör

2.7 M – U'nun yapılarını belirleyiniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

• 2.1

Bu çözüm boyunca A ve B aşağıdaki kabule göre tanımlanmıştır.

Tür	Tanımı ve yıldızın konumu	SMILES
A	Anilin-1- ¹⁴ C: * işaretini NH ₂ taşıyan karbona koyunuz.	<chem>N[14c]1ccccc1</chem>
B	Anilin-2- ¹⁴ C: * işaretini NH ₂ taşıyan karbonun hemen yanındaki bir karbona koyunuz.	<chem>Nc1[14cH]cccc1</chem>
C	Potasyum klorür, KCl.	<chem>[K+] . [Cl-]</chem>
D	Biçimsel üçlü bağının bir ucunda bir ¹⁴ C atomu bulunan benzin; * işaretini bu uca koyunuz.	<chem>[14C]1#CC=CC=C1</chem>

İşaretlenmiş her molekül **bir** radyoaktif karbon içerir. 2.2'deki sütunları da yer değiştirmek koşuluyla, A ve B adlarının yer değiştirmesi de aynı ölçüde geçerlidir.

• 2.2

Ara tür veya ürün	A'dan başlayarak	B'den başlayarak
Bileşik 1	☐	☒
BaCO ₃ , Parti 1	☒	☐
Bileşik 2	☐	☐
BaCO ₃ , Parti 2	☐	☒

1, pentan-1,5-diamin, NCCCCCN; 2 ise propan-1,3-diamindir, NCCCN. Baryum karbonatın SMILES gösterimi [Ba+2] . [O-]C(=O)[O-] şeklindedir.

• 2.3

Tür	Adı	SMILES
E	6-Metoksi-1,4-epoksi-1,4-dihidronaftalen, oksijen köprülü benzin-furan siklokatılma ürünü	<chem>COc1ccc2c(c1)C1C=CC2O1</chem>
F	Sezyum triflorometansülfonat, CsCF_3SO_3	<chem>[Cs+].[O-]S(=O)(=O)C(F)(F)F</chem>
G	Florotrimetilsilan, Me_3SiF	<chem>C[Si](C)(C)F</chem>

E'de oksijen köprüsü 1 ve 4 konumlarını birbirine bağlar; geriye kalan aromatik olmayan çift bağ ise 2 ve 3 konumlarını birbirine bağlar. İstendiği üzere stereokimya gösterilmemiştir.

• 2.4

Tür	Adı	SMILES
H	2,7-Dimetoksibifenilen	<chem>COc1ccc2c(c1)-c1cc(OC)ccc1-2</chem>
I	2,6,11-Trimetoksitriphenilen	<chem>COc1ccc2c(c1)c1cc(OC)ccc1c1ccc(OC)cc21</chem>
J	2,6,10-Trimetoksitriphenilen	<chem>COc1ccc2c(c1)c1ccc(OC)cc1c1ccc(OC)cc21</chem>
K	2,6-Dimetoksibifenilen	<chem>COc1ccc2c(c1)-c1ccc(OC)cc1-2</chem>

• 2.5

L, metil 2-(2-asetilfenil)asetattır, COC(=O)Cc1ccccc1C(C)=O. Asetil ve $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$ grupları benzen halkasında komşu konumlarda bulunur.

• 2.6

2 ve 3 numaralı ifadeleri işaretleyiniz:

- F^- , 5'in $-\text{SiMe}_3$ grubuna saldırır.
- F^- , 6'dan proton koparmak üzere baz olarak davranır.

Florür iyonunun SMILES gösterimi $[\text{F}^-]$ şeklindedir.

• 2.7

O ve P yer değiştirebilir.

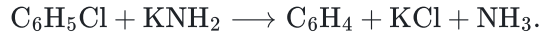
Tür	Adı veya kesin tanımı	SMILES
M	Benzohidrazit	<chem>NNC(=O)c1ccccc1</chem>
N	Fenilglioksilik asit benzoilhidrazonu; halkalaşmayı sağlayan Z geometrisinde gösterilmiştir	<chem>O=C(O)/C(=N\NC(=O)c1ccccc1)c1ccccc1</chem>
O	4-(Dietilamino)-5-metil-3,6-difenil-2H-piran-2-on	<chem>O=C1OC(c2ccccc2)=C(C)C(N(CC)CC)=C1c1ccccc1</chem>
P	5-(Dietilamino)-4-metil-3,6-difenil-2H-piran-2-on	<chem>O=C1OC(c2ccccc2)=C(N(CC)CC)C(C)=C1c1ccccc1</chem>
Q	Diazot, N_2	<chem>N#N</chem>
R	Benzendiazonyum-2-karboksilat, bir iç diazonyum-karboksilat tuzu	<chem>O=C([O-])c1ccccc1[N+]#N</chem>
S	Benzin	<chem>C1#CC=CC=C1</chem>
T	Karbondioksit, CO_2	<chem>O=C=O</chem>
U	9,10-Difenilantrasen	<chem>c1ccc2c(c1)c(-c1ccccc1)c1ccccc1c2-c1ccccc1</chem>

Çözüm

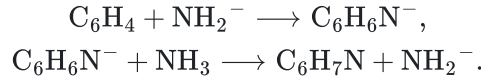
2.1 — İşaretlenmiş benzinin oluşumu ve yakalanması

Başlangıç maddesi klorobenzen-1-¹⁴C, $C_1[14c]1cccc1$ bileşiğidir. Potasyum amit, $[K^+].[NH_2^-]$, bir orto hidrojeni koparır. Ardından klorürün ayrılmasıyla **D** oluşur; başlangıçta klor taşıyan karbon, arin bağının bir ucunu oluşturur.

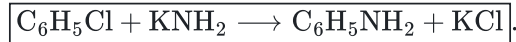
Denkleştirilmiş eliminasyon tepkimesi şöyledir:



Burada C_6H_4 , işaretlenmiş benzin **D**'yi gösterir. Amit iyonu, arin bağının her iki ucundan birine saldırabilir. Oluşan karbon anyonu, amonyaktan, N , bir proton alır:



Böylece toplam yer değiştirme tepkimesi şöyledir:



İşaretlenmiş uca saldırı, işaretin amino grubu taşıyan karbondaki bulunduğu **A**'yı verir. Diğer uca saldırı ise işaretin bu karbona komşu olduğu **B**'yi verir. Arinin iki ucu izotop dışında eşdeğerdir; bu da miktarların yaklaşık eşit olmasını açıklar.

SMILES gösterimindeki biçimsel üçlü bağ, altı üyeli bir halka içinde kısıtlanmış **gerilimli, bükülmüş bir arin bağını** temsil eder; sıradan bir açık zincirli alkinin doğrusal geometrisini ima etmez.

2.2 — Bozundurma boyunca radyoaktif karbonun izlenmesi

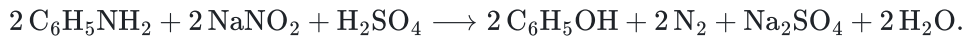
Anilin halkasını, C_1 amino grubunu taşıyacak ve C_2 ile C_6 ona komşu olacak şekilde numaralandıralım. Kullandığımız kabule göre:

- **A**, C_1 konumunda işaretlidir.
- **B**, C_2 konumunda veya yansıma yoluyla ona eşdeğer olan C_6 konumunda işaretlidir.

Bozundurma dizisindeki ilgili yapılar şunlardır:

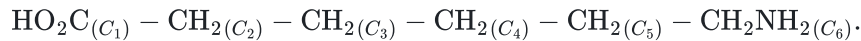
Yapı	Adı	SMILES
Aromatik hidroliz ürünü	Fenol	Oc1ccccc1
Halkalı keton	Sikloheksanon	O=C1CCCCC1
Amino asit	6-Aminoheksanoik asit	NCCCCC(=O)O
1 'in yükseltgenme ürünü	Glutarik asit veya pentandioik asit	O=C(O)CCCC(=O)O

Diazolama ve hidroliz, amino grubunun bağlı olduğu halka karbonunu uzaklaştırmadan amino grubunu hidroksille değiştirir. Belirtilen reaktifleri kullanan denkleştirilmiş toplam denklem şöyledir:



Fenolik karbon, sikloheksanonun karbonil karbonuna dönüşür. Oksim oluşumu, Beckmann çevrilmesi ve hidroliz sonucunda bu karbon, 6-aminoheksanoik asidin karboksil karbonu olarak korunur.

Dolayısıyla açılmış karbon zincirinin yönelimlerinden biri şöyledir:



Ters yönde açılma, sonuçları değiştirmeden C_2 ile C_6 'nın ve C_3 ile C_5 'in yerlerini değiştirir.

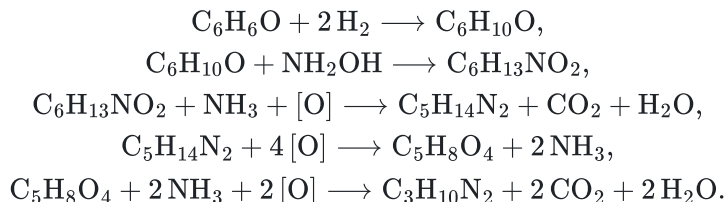
İlk zincir kısaltıcı bozundurma, karboksil karbonu C_1 'i karbondioksit olarak uzaklaştırır ve **1**'i verir. **1**'in amino grubu taşıyan iki uç karbonunun yükseltgenmesi, glutarik asidin iki karboksil karbonunu oluşturur. Ardından gerçekleşen bozundurma, bu karbonları, yani C_2 ve C_6 'yı uzaklaştırır ve **2**'yi verir.

Aşama	Başlangıç halkasından korunan veya toplanan karbonlar
CO ₂ , ardından Parti 1	C_1
Bileşik 1	C_2, C_3, C_4, C_5, C_6
CO ₂ , ardından Parti 2	C_2, C_6

Aşama	Başlangıç halkasından korunan veya toplanan karbonlar
Bileşik 2	C_3, C_4, C_5

Sonuç olarak **A**, yalnızca Parti 1'i işaretler. **B**, bileşik 1'i ve Parti 2'yi işaretler. Başlangıçtaki izotopomerlerin hiçbiri bileşik 2'yi işaretlemez.

Eksiksiz olması için, ayrıntıları belirtilmemiş çok basamaklı oklar aşağıdaki denkleştirilmiş toplam madde bilançosu denklemleriyle ifade edilebilir. Burada [O], bir oksijen atomuna karşılık gelen yükseltgen eşdeğerini temsil eder; bu denklemler, belirtilmemiş deneysel reaktiflerin neler olduğunu göstermez. Hidroksilaminin SMILES gösterimi NO şeklindedir.



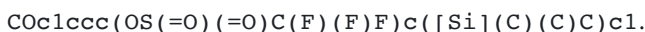
Her bir karbonat toplama işlemi şu tepkimeye göre gerçekleşir:



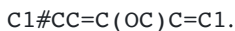
Saf **B**'den başladığında, bir radyoaktif karbon ikinci bozundurmada açığa çıkan iki karbondioksit molekülü arasında dağılır. Bu nedenle, her karbonat iyonu işaretli olmasa da toplanan parti radyoaktivite gösterir.

2.3 — Florürle başlatılan arin üretimi ve furanla yakalama

Bileşik 3, 4-metoksi-2-(trimetilsilil)fenil triflattır:

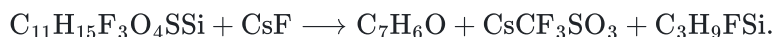


Florür, silisyuma saldırır. Aril-silisyum bağının kopmasını izleyen komşu triflat grubunun eliminasyonu, **4-metoksibenzini** oluşturur:



Silisyum içeren ürün, florotrimetilsilan olan **G**'dir. Ayrılan triflat, sezyumla birleşerek iyonik **F**'yi verir.

Denkleştirilmiş arin üretim denklemi şöyledir:



Furan, $c1ccoc1$, arini bir [4+2] siklokatılma tepkimesiyle yakalar:



Bileşimi kontrol etmek için **E**'den 100.0 g'lık bir örnek alalım. Yaygın olarak kullanılan atomik molar kütlelerle,

$$n_C = \frac{75.8}{12.01} = 6.31 \text{ mol}, \quad n_H = \frac{5.8}{1.008} = 5.75 \text{ mol}, \quad n_O = \frac{18.4}{16.00} = 1.15 \text{ mol}.$$

İki oksijen atomuna göre normalize edildiğinde şu sonuç elde edilir:

$$C : H : O = 10.98 : 10.01 : 2.00 \approx 11 : 10 : 2.$$

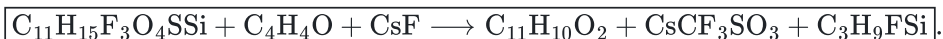
Dolayısıyla bileşim, furanın metoksibenzine katılmasıyla elde edilen formülün tam olarak aynısı olan $C_{11}H_{10}O_2$ 'yi destekler. Hesaplanan bileşimi şöyledir:

$$75.84\% C, \quad 5.79\% H, \quad 18.37\% O,$$

ve bu bileşim bildirilen üç yüzdeyle de uyumludur.

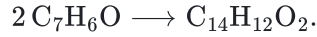
Ürün, bir metoksi oksijeni ve köprü oluşturan bir eter oksijeni içerir; **hidroksil grubu içermez**. Bu durum, D_2O ile değişebilen bir proton bulunmamasını açıklar.

Tam denkleştirilmiş tepkime şöyledir:

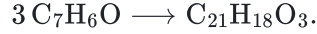


2.4 — İki dimer ve iki trimer

Metoksiaarinin formülü C_7H_6O 'dur. Olası iki dimer bağlanma düzeni, bifenilen türevlerini oluşturur:



Olası iki trimer bağlanma düzeni ise trifenilen türevlerini oluşturur:



$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_3$ 'ün hesaplanan monoizotopik kütlesi yaklaşık 318.126 Da'dır ve bildirilen moleküler iyon $m/z = 318.1$ değeriyle uyumludur. Dolayısıyla **I** ve **J** trimerler, **H** ve **K** ise dimerlerdir.

Dimerler için, merkezinde dört üyeli bir halka ve her iki yanında birer benzenoid halka bulunan bir bifenilen iskeleti çiziniz:

- **H**'de iki metoksi grubu, iskeletin uzun ekseninin **aynı tarafında** bulunur. Bu, 2,7-dimetoksibifenilendir. İskelet yapısı, moleküler ayna düzlemine ve ona dik olup iki benzenoid yarıyı birbiriyle değiştiren ikinci bir düzleme sahiptir.
- **K**'de metoksi grupları çapraz olarak karşılıklı konumlarda bulunur. Bu, 2,6-dimetoksibifenilendir. Bu yapıda söz konusu ikinci ayna düzlemi yoktur.

Trimerlerde, arinden türeyen üç birimin tümü aynı çevrimsel yönelime sahip olabilir veya bunlardan biri ters yönde olabilir:

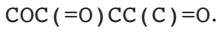
- 2,6,10-Trimetoksitrifenilen olan **J**, üç katlı dönme simetrisine sahiptir. 21 karbonu, her biri üç eşdeğer karbondan oluşan yedi küme oluşturur; bu da 7 ^{13}C -NMR sinyali öngörülmesini sağlar.
- 2,6,11-Trimetoksitrifenilen olan **I**, karbon atomlarını birbiriyle değiştiren herhangi bir simetri işlemine sahip değildir. Bu nedenle, istendiği gibi **21** farklı karbon ortamı vardır.

2.5 — L'nin NMR spektrumlarından belirlenmesi

Bileşik **5**, 2-(trimetilsilil)fenil triflattanır:



Bileşik **6**, metil asetoasetat veya metil 3-oksobütanoattır:



Bunların tepkimesi, metil 2-(2-asetilfenil)asetat olan **L**'yi verir.

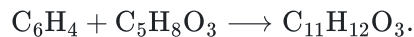
Gözlenen sinyal	L'deki ataması
Dört aromatik proton, $\delta_{\text{H}} = 7.79$ ile 7.20 ppm arasında	İki sübstitüentli benzen halkası
$\delta_{\text{H}} = 3.91$ ppm, s, 2H; $\delta_{\text{C}} = 40.2$ ppm	Benzilik $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$
$\delta_{\text{H}} = 3.66$ ppm, s, 3H; $\delta_{\text{C}} = 51.9$ ppm	Ester metoksi grubu
$\delta_{\text{H}} = 2.56$ ppm, s, 3H; $\delta_{\text{C}} = 28.8$ ppm	Asetil metil grubu
$\delta_{\text{C}} = 201.3$ ppm	Keton karbonili
$\delta_{\text{C}} = 172.0$ ppm	Ester karbonili
127.5 ile 137.1 ppm arasında altı rezonans	Eşdeğer olmayan altı aromatik karbon

Bu yapı, on bir karbon rezonansının tamamını ve on iki hidrojenin tamamını açıklar.

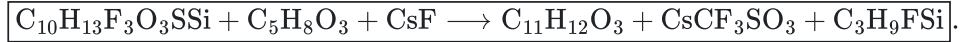
Mekanizma, sübstitüentlerin komşu konumlarda olmasını açıklar:

1. Florür, **5**'ten benzin üretir ve **6**'nın enolatını oluşturur.
2. Enolat karbonu, arin karbonlarından birine saldırarak komşu aromatik karbondan bir karbanyon oluşturur.
3. Bu karbanyon, molekül içi olarak keton karboniline saldırır ve dört üyeli bir alkoksit ara türü oluşturur.
4. Karbonilin yeniden oluşması, keton karbonil karbonu ile ester taşıyan karbon arasındaki başlangıç bağı koparır.
5. Protonlanma **L**'yi verir.

Böylece benzin, biçimsel olarak metil asetoasetatın keton–metilen karbon–karbon bağına araya girerek katılır:



Arin üretimi de dâhil edildiğinde, denkleştirilmiş net tepkime şöyledir:



Deneyde iki eşdeğer CsF kullanılır. Bunlardan biri arin üretiminde tüketilir; proton koparmada görev alan florür ise biçimsel proton aktarımı döngüsünde yeniden oluşur ve bu nedenle net denklemde sadeleşir.

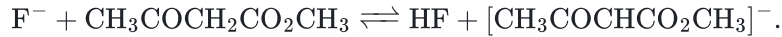
2.6 — Florürün iki işlevi

İlk işlev, **silisyuma nükleofilik saldırıdır**; bu saldırı, silil grubunun uzaklaştırılması ve triflat eliminasyonu yoluyla arini oluşturur.

İkinci işlev, **metil asetoasetattan proton koparılmasıdır**. Karbon merkezli enolatı şu şekilde gösterilebilir:



Denkleştirilmiş asit-baz dengesi şöyledir:



Verilen pK_a değerleri kullanıldığında,

$$K \approx 10^{pK_a(\text{HF})-pK_a(6)} = 10^{15-14} \approx 10.$$

Verilen DMSO ölçeğinde bu sonuç, enolat oluşumunun tercih edildiğini gösterir. Sayısal değer, tepkime çözücüsü MeCN için bağımsız olarak belirlenmiş bir denge sabiti değildir; ancak florürün öngörülen baz rolünü destekler.

Gözlenen tepkimeyi açıklamak için ne triflat hidrolizi ne de ester karboniline saldırı gereklidir. Dolayısıyla yalnızca **2 ve 3** numaralı ifadeler doğrudur.

2.7 — Diazapironun hazırlanması ve tepkimeleri

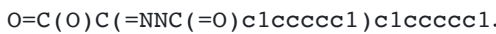
M ve N'nin oluşumu. Fenilglioksilik asit **7**, $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{c1ccccc1}$, bir hidrazitle kondenzasyon verebilen bir keton içerir.

Reaktif; ikinci fenil grubunu, komşu iki azot atomunu ve heterohalka için gerekli karbon-oksijen birimini sağlamalıdır. Benzohidrazit **M**, tam olarak bunu sağlar ve gerekli $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$ formülüne sahiptir.

Uç amino grubu, **7**'nin ketonuyla kondenzasyona girerek hidrazon **N**'yi verir:

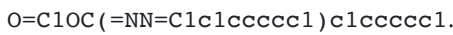


Hidrazonun bağlanma düzeni şöyledir:

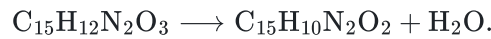


Halka kapanması, karboksil grubunun ve azota bağlı benzoil grubunun hidrazon çift bağının aynı tarafında bulunmasını gerektirir. Halkalaşmayı sağlayan ilgili *Z* geometrisi, Cevaplar bölümünde verilen stereokimyasal SMILES gösterimidir.

8'e siklodehidrasyon. Bileşik **8**, 2,5-difenil-6H-1,3,4-oksadiazin-6-ondur:



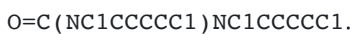
Halkalaşma, biçimsel olarak su kaybıyla, benzoilden gelen oksijeni karboksil karbonuna bağlar:



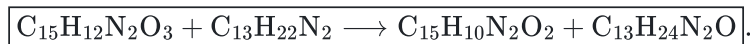
DCC, *N*, *N'*-disikloheksilkarbodiimittir,



Suyu oluşturan atomları alarak *N*, *N'*-disikloheksilüre oluşturur,



Dolayısıyla su uzaklaştırıcı reaktifi de içeren denkleştirilmiş denklem şöyledir:



O, P ve Q'nun oluşumu. Alkin, *N*, *N*-dietilprop-1-in-1-amindir,



8'in $C=N-N=C$ bölümü, bu simetrik olmayan alkinle siklokatalıma tepkimesine girer. Komşu azot atomlarının **Q**, yani N_2 , olarak ayrılması bir α -piron verir.

Alkinin iki karbonu, pironun 4 ve 5 konumlarına dönüşür. Olası iki yönelimleri şu ürünleri verir:

- **O**: 4 konumunda dietilamino ve 5 konumunda metil;
- **P**: 4 konumunda metil ve 5 konumunda dietilamino.

Her ikisinde de 3 ve 6 konumlarındaki fenil grupları korunur. Denkleştirilmiş denklem, her bir rejyioizomer için ayrı ayrı geçerlidir:



Şemadaki **O + P**, bir **8** molekülünden her birinden birer molekül oluşmasını değil, alternatif ürünlerin bir karışımını ifade eder.

Diazot, IR gözlemiyle uyumludur: eş çekirdekli bir N_2 molekülünün gerilmesi dipol momentini değiştirmez; dolayısıyla temel titreşimi IR açısından etkin değildir.

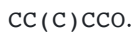
R'nin oluşumu ve bozunması. Bileşik **9**, antranilik asit veya 2-aminobenzoik asittir,



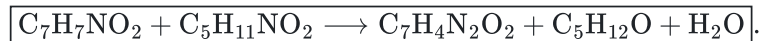
Alkil nitrit, 3-metilbütil nitrittir,



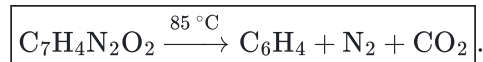
Amino grubunu diazolayarak iç tuz **R**'yi oluşturur. Gösterilen alkol, 3-metilbüten-1-oldür,



Atom denkleğinin gerektirdiği su da dâhil edildiğinde,



Isıtıldığında **R**, hem diazonyum grubunu hem de karboksilat karbonunu kaybeder:

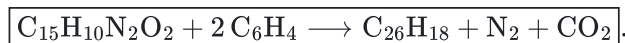


Dolayısıyla **S** benzin, **Q** diazot ve **T** karbondioksittir. Denklem, belirtildiği gibi, her bir mol **R** başına tam olarak bir mol **S** verir.

U'nun oluşumu. İki benzin molekülüyle tepkime, ardışık siklokatalımlar ve N_2 ile CO_2 kaybı yoluyla antrasen iskeletini oluşturur.

Her benzin, dıştaki benzenoid halkalardan birini sağlar. **8**'in fenil taşıyan iki karbonu, merkezî antrasen halkasının 9 ve 10 konumlarına dönüşür. Sonuç olarak **U**, **9,10-difenilantrasendir**.

Tam denkleştirilmiş denklem şöyledir:

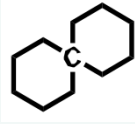


Karbon bilançosu özellikle ayırt edicidir: **U**'da $15 + 2(6) - 1 = 26$ karbon kalırken, on sekiz hidrojenin tamamı organik üründe kalır.

Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi.

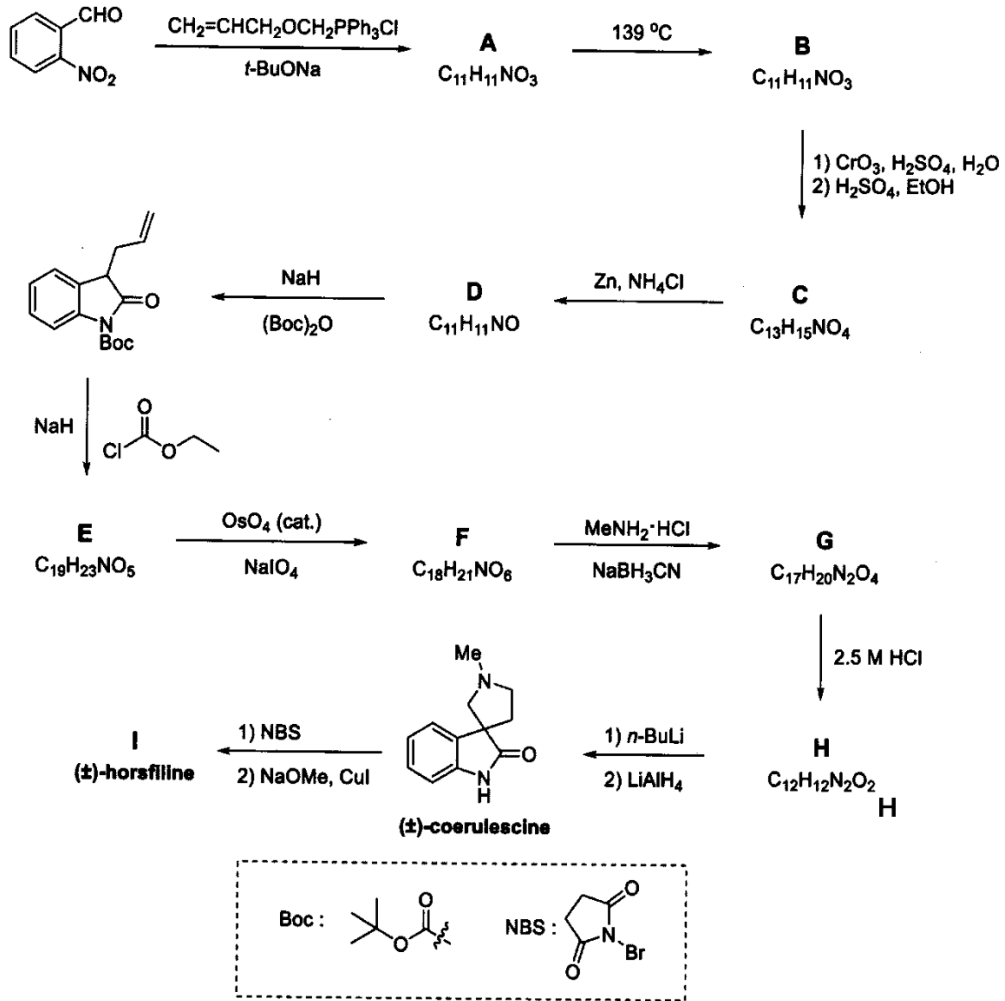
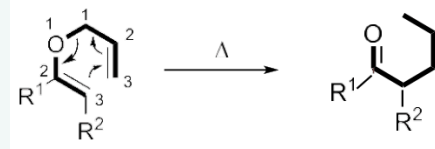
Soru 3: ($\pm$)-Koerulesin

Bir spiro bileşik, genellikle aşağıdaki şekilde kalın çizgilerle gösterilen karbon atomu gibi tek bir ortak atom (spiro atomu) üzerinden birbirine bağlanan halkalar içeren organik bir bileşiktir. Spiro[pirolidin-3,3'-oksindol] halka sistemi, çeşitli sitostatik alkaloidlerin ve doğal olmayan bileşiklerin yapısında bulunan bir iskelettir. Koerulesin (1) ve horsfilin, bu alt ailenin aşağıda gösterilen yolla sentezlenebilen en basit prototip üyeleridir.



Bir [3,3]-sigmatropik çevrilme olan Claisen çevrilmesi, aşağıdaki şemada gösterildiği gibi bir alil vinil eterin ısı etkisiyle doymamış bir karbonil bileşiğine dönüştüğü, karbon-karbon bağı oluşturan güçlü bir tepkimedir. **A** bileşiği ısıtıldığında Claisen çevrilmesine uğrayarak **B** karbonil bileşiğini verir.

Bu sorunun tamamında cevaplarınızı herhangi bir stereokimyasal ayrıntı vermeden yazabilirsiniz.



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

- A**, *cis/trans* izomerlerinin birbirinden ayrılmayan bir karışımıdır.
- B**, 1726 cm^{-1} değerinde IR soğurması gösterir.

3.2 **C**, **D**, **E** ve **F** bileşiklerinin yapılarını çiziniz.

- D–F** bisiklik bir yapıya sahiptir.

3.3 **F** bileşiğinin **G** bileşiğine dönüşümü için basamakların doğru sırasını seçiniz.

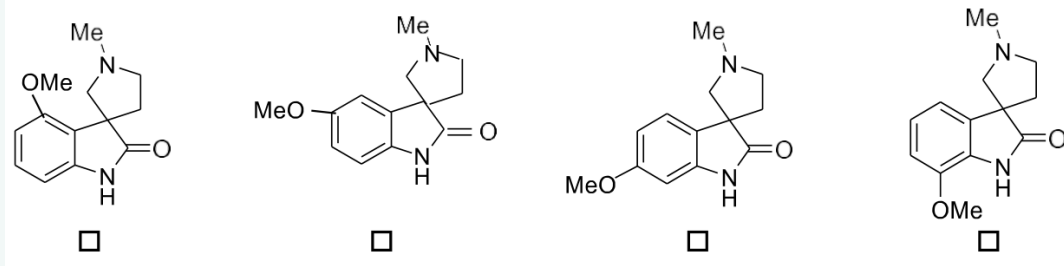
- ☐ İmin oluşumu, ardından indirgenme, ardından amidasyon
- ☐ Amidasyon, ardından imin oluşumu, ardından indirgenme
- ☐ İndirgenme, ardından amidasyon, ardından imin oluşumu

3.4 G ve H bileşiklerinin (her ikisi de spiro bileşiktir) yapılarını çiziniz.

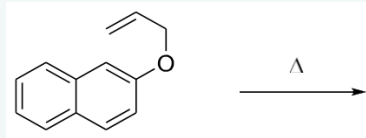
3.5 H → koerulesin (1) basamağında *n*-BuLi ile muamele sonucunda oluşan ara ürünün yapısını çiziniz.

Koerulesin (1), *N*-bromosüksinimit (NBS) ile muamele edildiğinde bromo türevini verir; bu türev, bakır(I) iyodür varlığında sodyum metoksit ile ısıtıldığında %60 verimle **horsfilin (I)** verir.

3.6 Aşağıdaki seçilmiş ¹H-NMR verileriyle uyumlu olan **I** bileşiğinin doğru yapısını seçiniz: δ 7.05 (d, $J = 1.4$ Hz, 1H), 6.78 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 6.72 (dd, $J = 8.0, 1.4$ Hz, 1H) ppm. İlgili kutuyu işaretleyiniz.



3.7 2-Naftolün alil eteri ısıtıldığında sigmatropik bir çevrilme başlar. Bu tepkimeden izole edilen ana ürünün yapısını yazınız.



Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

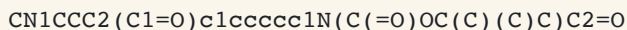
Cevaplar

Aşağıdaki üssüz konum numaraları oksindol halkasına, üslü konum numaraları ise azot içeren ikinci halkaya aittir. Sorunun izin verdiği yerlerde stereokimya gösterilmemiştir.

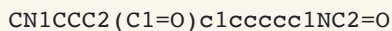
- **3.1**
- **A:** Alil 2-(2-nitrofenil)vinil eter, bir *E/Z* karışımı.
 $E: C=CCO/C=C/c1ccccc1[N+](=O)[O-]$
 $Z: C=CCO/C=C\backslash c1ccccc1[N+](=O)[O-]$
- **B:** 2-(2-Nitrofenil)pent-4-enal.
 $O=CC(CC=C)c1ccccc1[N+](=O)[O-]$
- **3.2**
- **C:** Etil 2-(2-nitrofenil)pent-4-enoat.
 $CCOC(=O)C(CC=C)c1ccccc1[N+](=O)[O-]$
- **D:** 3-Alilindolin-2-on.
 $O=C1Nc2ccccc2C1CC=C$
- **E:** 1-tert-Bütil 3-etil 2-okso-3-(prop-2-en-1-il)indolin-1,3-dikarboksilat.
 $CCOC(=O)C1(CC=C)C(=O)N(C(=O)OC(C)(C)C)c2ccccc21$
- **F:** 1-tert-Bütil 3-etil 2-okso-3-(2-oksoetil)indolin-1,3-dikarboksilat.
 $CCOC(=O)C1(CC=O)C(=O)N(C(=O)OC(C)(C)C)c2ccccc21$
- **3.3 İlk kutuyu: imin oluşumu, ardından indirgenme, ardından amidasyon** seçeneğini işaretleyiniz.

• 3.4

- **G:** 1'-Metilspiro[indolin-3,3'-pirolidin]-2,2'-dionun oksindol-*N*-Boc türevi.



- **H:** 1'-Metilspiro[indolin-3,3'-pirolidin]-2,2'-dion.



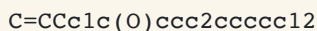
- **3.5 H bileşiğinin oksindol azotundan proton uzaklaştırılmasıyla oluşan lityum tuzu.**



- **3.6 Soldan ikinci yapıyı işaretleyiniz: koerulesinin 5-metoksi türevi olan horsfilin.**



- **3.7 1-Alilnaftalen-2-ol, diğer adıyla 1-alil-2-naftol.**



Çözüm

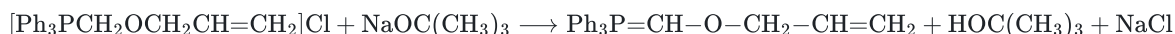
Çözüm boyunca **Ar**, **2-nitrofenil grubunu** ifade eder. İndirgenme denklemlerinde $[H]$, belirtilen reaktiflerin sağladığı bir formal indirgen hidrojen eşdeğerini ifade eder.

3.1 — Wittig tepkimesi ve Claisen çevrilmesi

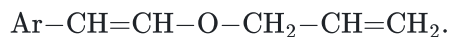
Sodyum tert-bütoksit, fosfonyum tuzunda fosfora komşu karbondan bir proton uzaklaştırır. Böylece, yükleri ayrı olarak gösteren aşağıdaki SMILES ile temsil edilen **aliloksimetilen trifenilfosfor ilidi** oluşur:



Aktivasyon ve Wittig tepkimeleri şöyle yazılabilir:

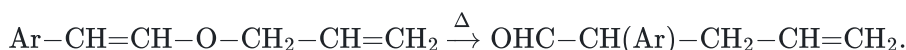


Aldehit karbonu, yeni çift bağın aril grubu taşıyan karbonu hâline gelir. İlit karbonu ise oksijene bağlı karbon hâline gelir. Dolayısıyla **A** bileşiğinde atomların bağlanma düzeni şöyledir:



Her alken karbonu iki farklı sübstitüent taşıdığından *E* ve *Z* biçimleri mümkündür; bu durum, belirtilen ve birbirinden ayıramayan *cis/trans* karışımını açıklar.

139 °C sıcaklıkta **A**, eş zamanlı bir Claisen çevrilmesine uğrar:



Altı üyeli geçiş durumu düzeni, eş zamanlı üç değişim meydana getirir:

1. Oksijen-alil karbonu bağı kırılır.
2. Uçtaki alil karbonu ile aril grubu taşıyan vinil karbonu arasında yeni bir karbon-karbon bağı oluşur.
3. Vinil eter bir karbonil grubuna dönüşürken alil çift bağı yer değiştirir.

Oksijene bağlı vinil karbonu başlangıçta bir hidrojen taşıdığından karbonil ürünü bir keton değil, **B aldehididir**. Aldehit karbonili, 1726 cm^{-1} değerindeki soğurma ile uyumludur.

Hem **A** hem de **B**, bir izomerleşmede gerektiği gibi $C_{11}H_{11}NO_3$ formülüne sahiptir.

3.2 — C, D, E ve F bileşiklerinin belirlenmesi

C bileşiğinin oluşumu. Jones yükseltgemesi, **B** bileşiğinin aldehit grubunu yükseltgeyerek **2-(2-nitrofenil)pent-4-enoik aside** dönüştürür:



Denkleştirilmiş yükseltgenme denklemi şöyledir:



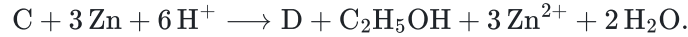
Ardından etanol ile asit katalizli esterleşme **C** bileşiğini verir:



Etil esterinin formülü $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_4$ olup şemayla uyumludur.

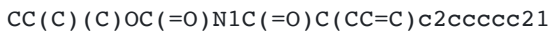
D bileşiğinin oluşumu. Çinko/amonyum klorür, orto konumundaki nitro grubunu amino grubuna indirger. Oluşan amino grubu, ester karboniline molekül içi nükleofilik saldırıda bulunur. Etanol ayrılmasıyla beş üyeli laktam halkası kapanır ve **3-alilindolin-2-on, D** oluşur.

İndirgenme ve halkalaşmayı birleştiren denkleştirilmiş net iyon denklemi şöyledir:

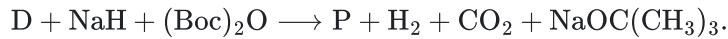


Benzen halkası ile yeni oluşan laktam halkası, istenen bisiklik yapıyı oluşturur. Ürünün formülü $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}$ olur.

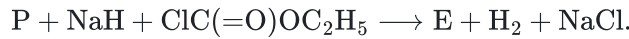
E bileşiğinin oluşumu. Önce oksindol azotu Boc ile korunur. Yapısı açıkça çizilen korunmuş ara ürün **tert-bütil 3-alil-2-oksoindolin-1-karboksilatı, P** olarak adlandırılır:



Belirtilen sodyum hidrür koşullarında koruma işleminin denkleştirilmiş net denklemi şöyledir:

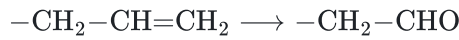


Sodyum hidrür ile ikinci muamele, oksindolün C3 konumunda kalan hidrojeni uzaklaştırır. Oluşan enolat, **etil kloroformata**, $\text{CCOC}(=\text{O})\text{C1}$, nükleofilik saldırıda bulunarak C3 konumuna bir etoksikarbonil grubu bağlar:



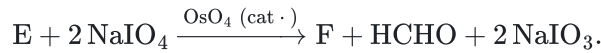
Böylece **E** bileşiğinde C3 konumuna hem bir alil grubu hem de bir etoksikarbonil grubu bağlıdır; azotu ise Boc taşır. Formülü $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{NO}_5$ olur.

F bileşiğinin oluşumu. Katalitik miktarda osmiyum tetroksit ve sodyum periyodat, uç alkeni parçalar:



Bu dönüşüm, molekülün korunan parçasında gerçekleşir. Uçtaki alken karbonu **metanale (formaldehite)**, $\text{C}=\text{O}$, dönüşür.

Denkleştirilmiş net yükseltgenme şöyledir:

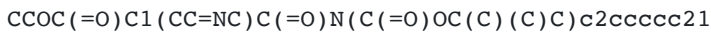


Sonuç olarak **E** bileşiğinin alil sübstitüenti, **F** bileşiğinde bir **2-oksoetil sübstitüentine** dönüşür. Formül, tam olarak verildiği gibi $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{NO}_5$ formülünden $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_6$ formülüne değişir.

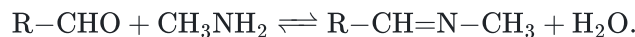
3.3 — F bileşiğinden G bileşiğine geçişte basamakların sırası

Doğru sıra **imin oluşumu** → **indirgenme** → **amidasyon** şeklindedir.

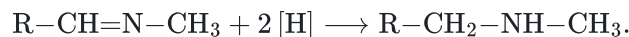
1. **İmin oluşumu.** Metilamin, **F** bileşiğinin aldehit grubuyla tepkimeye girerek su ayrılmasını sağlar. **F bileşiğinin N-metil imini** şöyledir:



Aldehit içeren parça için denkleştirilmiş kondenzasyon şöyledir:



2. **İndirgenme.** Sodyum siyanoborohidrür, imin/iminyum fonksiyonel grubunu ikincil bir amine indirger:



Oluşan **F bileşiğinin 2-(metilamino)etil türevi** şöyledir:



3. **Amidasyon.** İkincil amin, etil ester karboniline molekül içi nükleofilik saldırıda bulunur. Etanol ayrılır ve beş üyeli bir *N*-metil laktam oluşur.

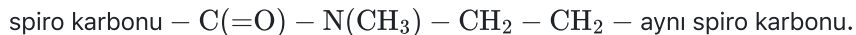
Atom sayıları bakımından tam olarak denkleştirilmiş net dönüşüm şöyledir:



Aldehit, metilamin ile kolayca kondenzasyona uğrar. Önce amidasyon gerçekleşseydi çok daha az nükleofilik bir amit azotu oluşurdu; bu da önerilen sonraki imin oluşumunu elverişsiz hâle getirirdi.

3.4 — G ve H bileşiklerinin yapıları

Amidasyon sırasında oluşan halkada atomlar şu sırayla bağlanır:

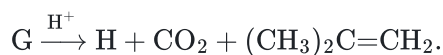


Bu halka, oksindol halkasıyla yalnızca başlangıçtaki oksindol C3 atomunu ortak kullandığından **G** bir spiro bileşiktir. Şunları içerir:

- başlangıçtaki oksindol karbonili;
- yeni oluşan *N*-metil laktam karbonili;
- oksindol azotu üzerinde bir Boc grubu.

Formülü $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$ olur.

2.5 M hidroklorik asitle muamele Boc grubunu uzaklaştırır ve oksindol N-H bileşiği **H** elde edilir. Boc grubunun net parçalanması şöyle yazılabilir:



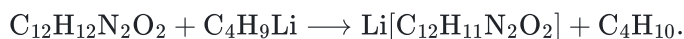
Buradaki hidrokarbon yan ürünü **2-metilpropen**, $\text{C}=\text{C}(\text{C})\text{C}$, olur. Molekül formülü, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ kaybıyla değişir:



H bileşiğinde her iki laktam karbonili de bulunur.

3.5 — n-BuLi ile oluşan ara ürün

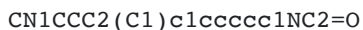
H bileşiğinin oksindol azotu asidik bir hidrojen taşır. *n*-Bütillityum bu hidrojeni uzaklaştırarak **H bileşiğinin lityum amidatını** ve bütanı oluşturur:



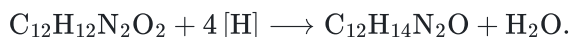
Ara ürünü çizmek için **H** bileşiğindeki oksindol **N-H** grubunu N^- ve ona eşlik eden bir Li^+ ile değiştiriniz. Her iki karbonil grubu da korunur.

Cevaplar bölümündeki iyonik SMILES, azotundan proton uzaklaştırılmış bu formal yapıyı gösterir. Amidat yükü, azot-karbonil birimi üzerinde delokalizedir; söz konusu SMILES, lityumun koordinasyonunu veya agregasyonunu belirtmez.

Proton uzaklaştırılması, oksindol karbonilinin elektrofiliğini azaltır. Ardından lityum alüminyum hidrür, diğer karbonili, yani *N*-metil laktam karbonilini bir metilen grubuna indirger. Tepkime sonrası işlemler oksindol N-H grubunu yeniden oluşturarak **koerulesini**, **1'-metilspiro[indolin-3,3'-pirolidin]-2-onu** verir:



Tepkime sonrası işlemler de dâhil olmak üzere toplam indirgenmenin formal olarak denkleştirilmiş hâli şöyledir:



3.6 — Horsfilinin belirlenmesi

Cevap, metoksi grubu **oksindolün C5 konumunda** bulunan **soldan ikinci yapıdır**.

Üç aromatik protonu H4, H6 ve H7'dir:

Proton	Verilen sinyal	Eşleşme ataması
H4	$\delta 7.05$, d, $J = 1.4$ Hz	H6 ile meta eşleşme
H7	$\delta 6.78$, d, $J = 8.0$ Hz	H6 ile orto eşleşme
H6	$\delta 6.72$, dd, $J = 8.0, 1.4$ Hz	H7 ile orto ve H4 ile meta eşleşme

Büyük eşleşme sabiti, komşu bir proton çifti olan H6–H7'yi belirler. Küçük eşleşme sabiti, meta konumlarındaki H4–H6 çiftini belirler.

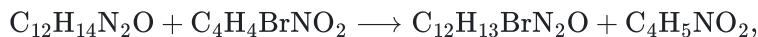
4- ve 7-metoksi seçeneklerinin her birinde art arda üç aromatik proton kalır; dolayısıyla bunlar iki belirgin orto eşleşme gerektirir. Gözlenen örüntüyle uyumlu değildir.

Yalnızca eşleşme topolojisi dikkate alındığında 6-metoksi düzeni de mümkündür. **Kimyasal kayma atamaları ve tepkimenin bölge seçiciliği**, C5 konumunu belirler: laktam azotu, aromatik bromlanmayı tercihen para konumu olan C5'e yönlendirir. Ardından bakır destekli metoksilasyon, aynı karbondaki bromun yerini alır.

Ara ürün **5-bromokoerulesindir**:

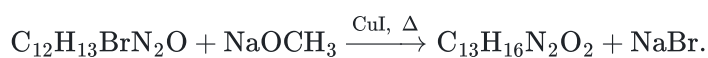


Denkleştirilmiş bromlanma şöyledir:



burada bromlama reaktifi **N-bromosüksinimit**, $O=C1CCC(=O)N1Br$, yan ürünü ise **süksinimit**, $O=C1CCC(=O)N1$, olur.

Metoksilasyon horsfilini verir:



Belirtilen %60 verim, izole edilen ürünün verimidir; yapının belirlenmesini değiştirmez.

3.7 — 2-Naftolün alil eterinin Claisen çevrilmesi

Başlangıç maddesi **2-(aliloksi)naftalendir**:

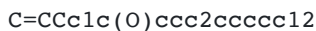


Tercih edilen aromatik Claisen çevrilmesinde yeni karbon–karbon bağı, oksijene bağlı C2'ye komşu olan **naftalenin C1 konumunda** oluşur. Bu yol, çevrilme sırasında bir benzenoid halkayı korur.

İlk oluşan keto ara ürünü **1-alilnaftalen-2(1H)-ondur**:

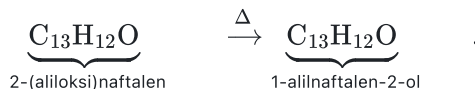


Proton aktarımı ve keto–enol tautomerleşmesi aromatikliği yeniden sağlayarak **1-alilnaftalen-2-olü** verir:



Dolayısıyla çizilecek ürün, **C2 konumunda OH** ve **C1 konumunda** $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ bulunan bir naftalen halkasıdır. Çift bağ uçta kalır.

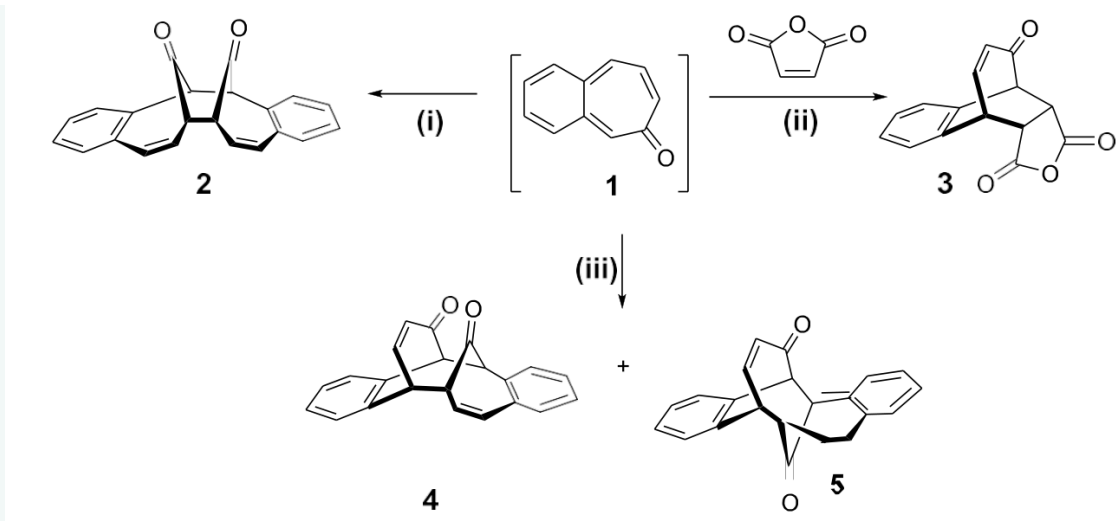
Toplam tepkime, atomların korunduğu bir izomerleşmedir:



Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 4: Simetri Gerçekten Önemlidir!

Organik kimyada halkalı geçiş durumları üzerinden ilerleyen çok sayıda tepkime vardır ve bunlar perisiklik tepkimeler olarak sınıflandırılır. Robert B. Woodward ve Roald Hoffmann tarafından geliştirilen Woodward–Hoffmann kuralları, perisiklik tepkimelerin stereokimyasal özelliklerini ve aktivasyon enerjisini açıklamak için kullanılır.



Woodward–Hoffmann kuralları

Elektron sayısı	Elektrosiklik tepkimeler: Termal (Δ)	Elektrosiklik tepkimeler: Fotokimyasal ($h\nu$)	Siklokatılmalar: Termal (Δ)	Siklokatılmalar: Fotokimyasal ($h\nu$)
$4n$, ($n = 1, 2, \dots$)	Konrotator (con)	Disrotator	Elverişsiz	Elverişli
$4n + 2$, ($n = 1, 2, \dots$)	Disrotator (dis)	Konrotator	Elverişli	Elverişsiz

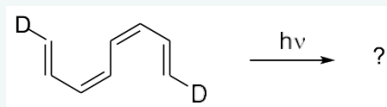
4.1 (i)–(iii) tepkimeleri veya 2–5 ürünleri için tabloyu doldurunuz:

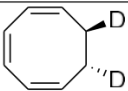
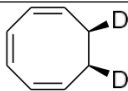
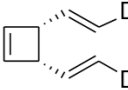
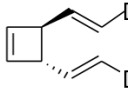
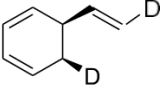
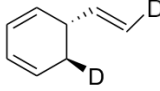
Tepkime	Ürün	[? + ?] siklokatılması	Δ veya $h\nu$
i	2		
ii	3		
iii	4		
	5		

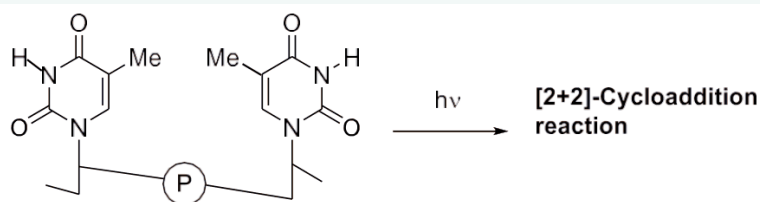
Olası üç benzotropon izomeri vardır. Benzotropon izomerlerinden ikisi izole edilmiş olsa da 3,4-benzotropon (1) izole edilememiştir. Kararsızlığı, benzen halkasında altı elektronlu bir sistem bulunmadığı için 1'in o-kinoid yapısına bağlanmaktadır.

4.2 Kararlı benzotropon izomerleri A (^{13}C -NMR spektrumunda 6 sinyal veren) ve B'nin (^{13}C -NMR spektrumunda 11 sinyal veren) yapılarını çiziniz.

4.3 Aşağıdaki tetraen fotokimyasal koşullarda tepkimeye sokulduğunda, Woodward–Hoffmann kurallarına göre üç farklı halka büyüklüğüne sahip, simetri bakımından izinli ürün(ler) oluşabilir. Her satırda doğru cevabı işaretleyiniz.



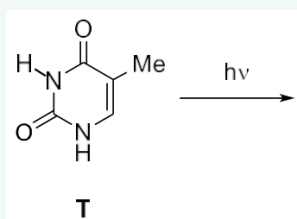
☐		☐	
☐		☐	
☐		☐	



Prof. Dr. Aziz Sancar

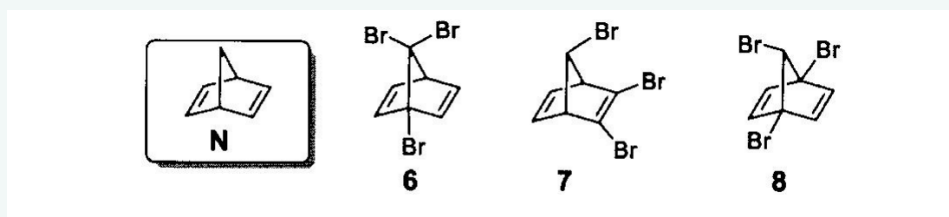
2015 Nobel Kimya Ödülü, "DNA onarımı üzerine mekanistik çalışmaları" nedeniyle Türk bilim insanı Aziz Sancar, İsveçli bilim insanı Tomas Lindahl ve Amerikalı bilim insanı Paul Modrich'e ortaklaşa verilmiştir. DNA'da bulunan pirimidin bazları, insan derisine ulaşan UV ışığıyla fotokimyasal bir **[2+2]-siklokatılma tepkimesine** (yukarıdaki şekle bakınız) girerek DNA'da hasara yol açabilir; bu hasar da sonuçta deri kanserine neden olabilir. Profesör Aziz Sancar'ın araştırmaları, bu tür hasarlar için DNA onarım mekanizmasına odaklanmıştır.

Timin (**T**), UV ışığıyla böyle bir fotokimyasal tepkimeye girebilen nükleobazlardan biridir. UV ışınlamasına maruz bırakılmış bir serbest timin çözeltimiz olduğunu varsayalım.

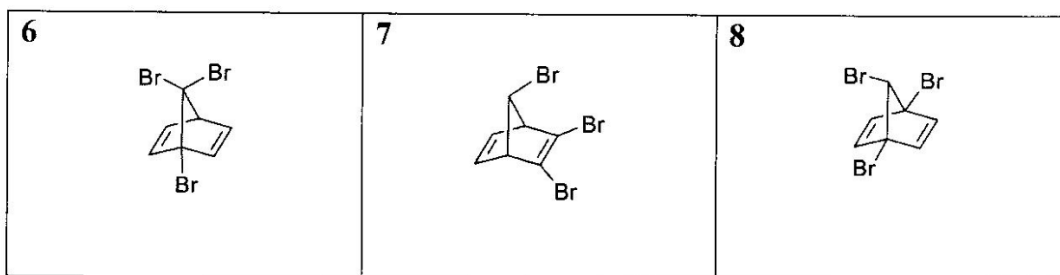


4.4 Stereokimyayı dikkate alarak, iki serbest timin (**T**) molekülü arasındaki bu tepkimenin olası tüm ürünlerinin yapılarını çizin. Kiral olan bileşiği/bileşikleri daire içine alınız. Bir enantiyomer çiftinin yalnızca bir enantiyomerinin çizilmesi yeterlidir. Bu tepkimeye yalnızca C=C bağlarının katıldığını unutmayınız.

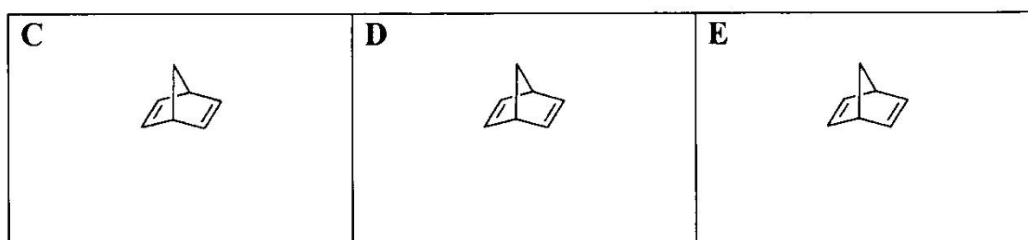
Literatürde norbornadienin (**N**) çok çeşitli halojenli türevleri bilinmektedir. Tribromonorbornadienin ($C_7H_5Br_3$) altı akiral (mezo) izomeri vardır. Bu izomerlerden üçü (**6**, **7** ve **8**) aşağıda verilmiştir.



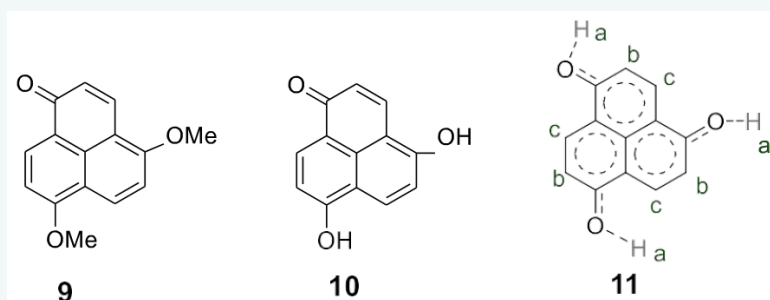
4.5 **6**, **7** ve **8**'in ^{13}C -NMR spektrumlarında kaç sinyal beklersiniz? Aşağıdaki kutuları doldurunuz.



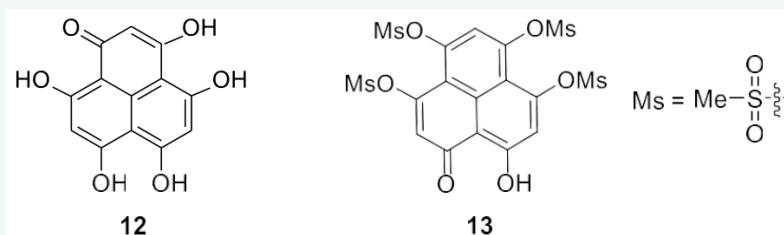
4.6 6 – 8 dışındaki akiral (mezo) tribromonorbornadien ($C_7H_5Br_3$) izomerlerinin (**C**, **D** ve **E**) yapılarını, kutularda verilen şekillerin üzerine çiziniz.



Eter **9**'un NMR spektrumu karmaşıktır. Halkalardaki tüm hidrojen atomları gibi iki MeO^- grubu da birbirinden farklıdır. Ancak difenol **10**'un NMR spektrumu çok basittir ve yalnızca üç tür proton vardır (a, b ve c ile işaretlenmiştir). Tüm rezonans yapılarını ve simetrisini açıklayan makul bir ortalama yapı **11** olarak gösterilmiştir.



4.7 **12** ve **13**'ün ^{13}C - ve ^1H -NMR spektrumlarında kaç sinyal beklersiniz?



Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

• 4.1

Tepkime	Ürün	Siklokatılma	Koşul
i	2	[6 + 6]	$h\nu$

Tepkime	Ürün	Siklokatılma	Koşul
ii	3	[4 + 2]	Δ
iii	4	[6 + 4]	Δ
iii	5	[6 + 4]	Δ

• 4.2

A: 4,5-benzotropon — O=C1C=Cc2ccccc2C=C1

B: 2,3-benzotropon — O=C1c2ccccc2C=CC=C1

- 4.3 Yukarıdan aşağıya **sağ, sol, sol** seçeneklerini işaretleyiniz. Seçilen üç yapının tümünde belirtilen sübstituentler **cis** konumundadır. Stereokimyasal SMILES gösterimleri aşağıda verilmiştir.
- 4.4 Dört çizim gereklidir: **cis-syn, trans-syn, cis-anti** ve **trans-anti** timin dimerleri. **trans-syn ve cis-anti yapılarını daire içine alınız.** Her enantiyomer çiftinin iki üyesi de dahil edildiğinde altı stereoizomer vardır.
- 4.5 6: 5 sinyal; 7: 4 sinyal; 8: 4 sinyal.
- 4.6 Geçerli bir eşleştirme şöyledir: **C = 1,2,6-tribromonorbornadien, D = 1,3,5-tribromonorbornadien ve E = 2,3,7-tribromonorbornadienin 7 konumundaki diğer konfigürasyonu.** Kesin yapılar ve stereokimyasal SMILES gösterimleri aşağıda yer almaktadır.
- 4.7

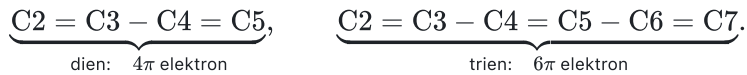
Bileşik	^{13}C -NMR sinyalleri	^1H -NMR sinyalleri
12	4	2
13	10	5

Çözüm

4.1

Tropon halkasını, karbonil karbonu C1 olacak şekilde numaralandırınız. Başlangıç maddesi **3,4-benzotropon (1)**, O=C1C=C2C(=CC=C1)C=CC=C2 yapısındadır.

İlgili konjuge bölümleri şunlardır:

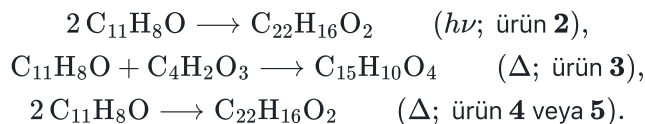


Bu siklokatılmalarda karbonil grubu değişmeden kalır.

- **Ürün 2:** Her iki molekül de altı elektronlu trien bölümleri üzerinden tepkimeye girer. Dolayısıyla bu, $12 = 4(3)$ elektronun katıldığı ve fotokimyasal olarak elverişli olan bir $[6 + 6]$ siklokatılmasıdır.
- **Ürün 3:** Dört elektronlu dien bölümü, **maleik anhidridin**, O=C1OC(=O)C=C1, iki elektronlu alkeniyle tepkimeye girer. $6 = 4(1) + 2$ olduğundan bu, termal bir $[4 + 2]$ siklokatılmasıdır.
- **Ürünler 4 ve 5:** Her biri, bir molekülün dört elektronlu dien bölümünü başka bir molekülün altı elektronlu trien bölümüyle birleştirir. Dolayısıyla her ikisi de $10 = 4(2) + 2$ elektronun katıldığı termal $[6 + 4]$ siklokatılma ürünleridir.

Köprü oluşturan keton, altı elektronlu bileşeni ayırt etmek için özellikle belirleyicidir: C2 ve C7'de halkanın kapanması, karbonil karbonu C1'i bu uçlar arasında tek karbonlu bir köprü olarak bırakır. **4 ve 5** ürünlerinin stereokimyasal düzenlenişleri farklıdır, ancak siklokatılmaya katılan elektron sayıları aynıdır.

Her bir tepkime yolu için denkleştirilmiş moleküler denklemler şöyledir:



Her dimerleşme denklemi tek bir ürünün oluşum yolunu ifade eder; bir karışım oluşması stokiyometriyi değiştirmez.

4.2

Eşdeğer numaralandırma yönleri dikkate alındığında, olası üç kaynaşma konumu 2,3-, 3,4- ve 4,5-'tir. Soruda 3,4-benzotroponun kararsız izomer olduğu belirtildiğinden geriye diğer ikisi kalır.

A, 4,5-benzotropon için benzen halkasını, karbonil grubunun karşısındaki tropon bağına kaynaşmış olarak çizin. Bir simetri işlemi molekülün iki tarafını birbiriyle yer değiştirir:

- Karbonil karbonu tek başına bir sınıf oluşturur.
- Geriye kalan on karbon, beş eşdeğer çift oluşturur.

Dolayısıyla,

$$N_{13C}(A) = 1 + 5 = \boxed{6}.$$

B, 2,3-benzotropon için benzen halkasını, karbonil karbonuna komşu bağa kaynaşmış olarak çizin. Yapının tamamını korurken farklı karbon konumlarını birbiriyle yer değiştiren hiçbir simetri işlemi yoktur; dolayısıyla

$$N_{13C}(B) = \boxed{11}.$$

Adları ve SMILES gösterimleri Cevaplar bölümünde verilmiştir. Her iki yapı da benzenoid aromatik seksteti korur.

4.3

Başlangıç maddesi **(1E,3Z,5Z,7E)-1,8-didöteriyookta-1,3,5,7-tetraen**, $[2H]/C=C/C=C\backslash C=C/C=C/[2H]$, bileşiğidir.

Konjuge karbonlarını soldan sağa C1–C8 olarak numaralandırınız. Cevap seçeneklerinde gösterilen yollar için:

Satır	Tepkimeye giren bölüm	Elektronlar	Gerekli fotokimyasal hareket	Seçilen stereokimya
Sekiz üyeli halka	C1–C8	8	Disrotator	İki D atomu cis konumundadır: sağ
Dört üyeli halka	C3–C6	4	Disrotator	İki vinil sübstitüenti cis konumundadır: sol
Altı üyeli halka	C1–C6 veya eşdeğer karşı uç	6	Konrotator	D ve vinil sübstitüenti cis konumundadır: sol

Uçlardaki çift bağların konfigürasyonları bu sonuçları açıklar:

- Sekiz elektronlu bölümün tamamının uç konfigürasyonları **E/E'**'dir; disrotasyon, cis konumundaki D atomlarını verir.
- Ortadaki dört elektronlu bölümün uç konfigürasyonları **Z/Z'**'dir; disrotasyon, cis konumundaki vinil sübstitüentlerini verir.
- Altı elektronlu bölümün uç konfigürasyonları **E/Z'**'dir; konrotasyon, cis konumundaki D ve vinil sübstitüentlerini verir.

Seçilen yapılar şunlardır:

Ürün	Adı	Stereokimyasal SMILES
Sekiz üyeli halka	cis-7,8-Didöteriyosiklookta-1,3,5-trien	$[2H][C@H]1/C=C/C=C/C=C/[C@H]1[2H]$
Dört üyeli halka	cis-3,4-Bis[(E)-2-döteriyovinil]siklobut-1-en	$[2H]/C=C/[C@H]1C=C[C@H]1/C=C/[2H]$
Altı üyeli halka	cis-6-Döteriy-5-[(E)-2-döteriyovinil]sikloheksa-1,3-dien	$[2H][C@H]1C=CC=C[C@H]1/C=C/[2H]$

Ürünün kiral olduğu durumlarda SMILES, enantiyomer çiftinin bir üyesini belirtir. Tüm dolu ve kesikli kamaların aynı anda tersine çevrilmesi, aynı ölçüde izinli olan ayna görüntüsünü verir.

Her elektrosiklizasyon, kalan π bağlarını kaydırırken uçlar arasında bir σ bağı oluşturur. Hiçbir atom eklenmez veya kaybolmaz:



4.4

Timin veya **5-metilpirimidin-2,4(1H,3H)-dion** bileşiğinin SMILES gösterimi CC1=CNC(=O)NC1=O şeklindedir.

Yalnızca C5=C6 bağı tepkimeye girer. Bu tür iki bağ, fotokimyasal [2 + 2] siklokattılmasına girerek bir siklobütan halkası oluşturur:



İki molekülü birbirine bağlamanın iki yolu vardır:

- **Syn:** C5–C5' ve C6–C6' bağlarını oluşturunuz. Metil taşıyan karbonlar siklobütanda komşudur.
- **Anti:** C5–C6' ve C6–C5' bağlarını oluşturunuz. Metil taşıyan karbonlar siklobütanda karşılıklı konumdadır.

Her iki bağlanma biçiminde de iki metil grubu, siklobütan iskeletinin aynı yüzünde olacak şekilde **cis** veya karşıt yüzlerinde olacak şekilde **trans** konumunda olabilir. Başlangıçtaki pirimidin halkası bağlantıları korunur.

Dimerin adı	Stereokimyasal SMILES	Kiralite
cis-syn Timin siklobütan dimeri	<chem>C[C@]12[C@H](NC(=O)NC1=O)[C@H]1[C@]2(C)C(=O)NC(=O)N1</chem>	Akiral
trans-syn Timin siklobütan dimeri	<chem>C[C@]12[C@H](NC(=O)NC1=O)[C@@H]1[C@@]2(C)C(=O)NC(=O)N1</chem>	Kiral—daire içine alınız
cis-anti Timin siklobütan dimeri	<chem>C[C@]12[C@H](NC(=O)NC1=O)[C@@]1(C)[C@@H]2NC(=O)NC1=O</chem>	Kiral—daire içine alınız
trans-anti Timin siklobütan dimeri	<chem>C[C@]12[C@H](NC(=O)NC1=O)[C@]1(C)[C@H]2NC(=O)NC1=O</chem>	Akiral

cis-syn düzenlenişi, iki timin birimini birbiriyle yer değiştiren bir iç yansıma simetrisine sahiptir. **trans-anti** düzenlenişi, idealleştirilmiş simetrik bir konformasyonda inversiyon simetrisine sahiptir. Her ikisi de akiraldir.

trans-syn ve **cis-anti** düzenlenişlerini ayna görüntüleriyle karşılaştıran hiçbir uygunsuz simetri işlemi yoktur. Bu nedenle her biri bir enantiyomer çifti olarak bulunur.

Sonuç olarak, istenen dört çizim

$$1 + 2 + 2 + 1 = \boxed{6}$$

ayrı stereoizomeri temsil eder.

4.5

Norbornadien, bisiklo[2.2.1]hepta-2,5-dien, C1=CC2C=CC1C2, için standart numaralandırmayı kullanınız:

- C1 ve C4 köprü başlarıdır.
- Çift bağlar C2=C3 ve C5=C6'dır.
- C7, tek karbonlu köprüdür.

Verilen yapılar aşağıdaki gibi belirtilebilir. **7** için "syn", C7–Br bağının dibromlanmış alken köprüsüne doğru yöneldiği anlamına gelir.

Bileşik	Adı	Stereokimyasal SMILES
6	1,7,7-Tribromobisiklo[2.2.1]hepta-2,5-dien	<chem>[C@]12(Br)C=C[C@H](C=C1)C2(Br)Br</chem>
7	7-syn-2,3,7-Tribromobisiklo[2.2.1]hepta-2,5-dien	<chem>[C@H]12C(Br)=C(Br)[C@H](C=C1)[C@H]2Br</chem>
8	1,4,7-Tribromobisiklo[2.2.1]hepta-2,5-dien	<chem>[C@]12(Br)C=C[C@](Br)(C=C1)[C@H]2Br</chem>

Karbon eşdeğerlik sınıfları şunlardır:

Bileşik	Eşdeğer karbon kümeleri	Sinyal sayısı
6	{1}, {4}, {7}, {2, 6}, {3, 5}	5
7	{1, 4}, {2, 3}, {5, 6}, {7}	4
8	{1, 4}, {2, 3}, {5, 6}, {7}	4

6'da C1, C4 ve C7'den geçen ayna düzlemi iki alken köprüsünü birbiriyle yer değiştirir, ancak iki köprü başı farklı kalır.

7 ve **8**'de farklı bir ayna düzlemi, köprü başlarını ve her alkenin iki ucunu birbiriyle yer değiştirir. C7 tek başına bir sınıf olarak kalır.

4.6

C, D ve E için aşağıdaki eşleştirme geçerlidir; harflerin yerleri değiştirilebilir.

Etiket	Adı	Stereokimyasal SMILES
C	1,2,6-Tribromobisiklo[2.2.1]hepta-2,5-dien	<chem>[C@]12(Br)C(Br)=C[C@H](C=C1Br)C2</chem>
D	1,3,5-Tribromobisiklo[2.2.1]hepta-2,5-dien	<chem>[C@]12(Br)C=C(Br)[C@H](C(Br)=C1)C2</chem>
E	7-anti-2,3,7-Tribromobisiklo[2.2.1]hepta-2,5-dien	<chem>[C@H]12C(Br)=C(Br)[C@H](C=C1)[C@@H]2Br</chem>

Bunları verilen iskeletler üzerine çizmek için:

- C:** Bir köprü başına ve bu köprü başına doğrudan bağlı olan her iki alken karbonuna Br yerleştiriniz.
- D:** Bir köprü başına ve diğer köprü başına doğrudan bağlı olan her iki alken karbonuna Br yerleştiriniz.
- E:** İki Br atomunu **7**'deki gibi aynı çift bağ üzerinde tutunuz, ancak C7 süstitüentinin yönelimini tersine çeviriniz. C7-Br bağı, dibromlanmış alken köprüsünden uzağa doğru yönelir.

Hem **C** hem de **D**, C1, C4 ve C7'den geçen ve iki alken köprüsünü birbiriyle yer değiştiren ayna düzlemini korur. **E**, C1 ile C4'ü, C2 ile C3'ü ve C5 ile C6'yı birbiriyle yer değiştiren düzlemi korur.

Bu düzenlenişler altı akiral izomeri tamamlar:

- C7'de iki Br atomu bulunan bir izomer: **6**.
- C7'de Br bulunmayan iki izomer: **C** ve **D**.
- C7'de bir Br atomu bulunan üç izomer: **7**, **8** ve **E**.

4.7

10/11 ile gösterilen ortalamalaşma dikkate alınmalıdır. Bir hidrojen çekirdeğinin oksijenler arasında hareket etmesi, yalnızca rezonans değil, **prototropik tautomerliktir**; hızlı değişim, simetriyle ilişkili konumları NMR zaman ölçeğinde eşdeğer hâle getirir.

Referans bileşik **10**, **4,7-dihidroksifenalen-1-on**, O=C1C=CC2=C(O)C=CC3=C(O)C=CC1=C23, bileşiktir.

Aşağıdaki SMILES gösterimleri, **12** ve **13**'ün ayrı ayrı keto-enol tautomerlerini temsil eder. Standart SMILES gösterimleri, bunların zaman ortalaması alınmış kesirli bağ mertebelerini veya hidrojen doluluklarını kodlayamaz.

Bileşik	Temsil edilen tautomerin adı	SMILES
12	3,4,6,7,9-Pentahidroksifenalen-1-on	<chem>O=C1C=C(O)C2=C(O)C=C(O)C3=C(O)C=C(O)C1=C23</chem>
13	9-Hidroksi-3,4,6,7-tetrakis(metansülfoniloksi)fenalen-1-on	<chem>O=C1C=C(OS(=O)(=O)C)C2=C(OS(=O)(=O)C)C=C(OS(=O)(=O)C)C3=C(OS(=O)(=O)C)C=C(O)C1=C23</chem>

12 için tautomerik ortalamalaşma, oksijen taşıyan altı çevresel karbonun tümünü eşdeğer hâle getirir. Üç katlı dönme ve yansıma, dört karbon sınıfı verir:

Karbon sınıfı	Sınıftaki karbon sayısı
Üç halkanın ortak merkezî karbonu	1
Diğer halka birleşme karbonları	3
Oksijen taşıyan çevresel karbonlar	6
Çevresel CH karbonları	3

Bu nedenle,

$$N_{13C}(\mathbf{12}) = \boxed{4}.$$

Protonları iki sınıf oluşturur:

- Üç eşdeğer halka CH protonu.
- Değişime uğrayan beş eşdeğer OH protonu.

Ortalama gösterimde beş OH protonu altı oksijen konumuna dağılmıştır; ortalama çizim, altı OH protonu olduğu anlamına gelmez. Dolayısıyla,

$$N_{1H}(12) = \boxed{2}.$$

13 için mesillenmiş oksijenler, tam üç katlı eşdeğerliği engeller. Geriye kalan karbonil ve hidroksil konumları arasındaki değişim, sağ-sol yansıma simetrisini yeniden sağlar.

13 karbonlu halka iskeleti, her biri kendi konumunda sabit kalan üç karbon ve beş eşdeğer çift içerir:

$$N_{\text{halka karbonu ortamları}} = 3 + \frac{13 - 3}{2} = 8.$$

Dört mesil metil karbonu, iki eşdeğer çift oluşturarak iki sinyal daha ekler:

$$N_{13C}(13) = 8 + 2 = \boxed{10}.$$

Proton sınıfları şunlardır:

Proton sınıfı	Toplam integral
Yansıma eksenini üzerindeki halka CH protonu	1 H
Diğer iki halka CH konumu	2 H
Değişime uğrayan OH protonu	1 H
Mesil metil gruplarının ilk eşdeğer çifti	6 H
Mesil metil gruplarının ikinci eşdeğer çifti	6 H

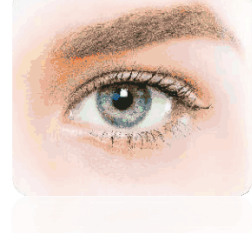
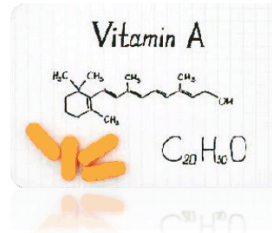
Böylece,

$$N_{1H}(13) = \boxed{5}.$$

Bu sayılara OH rezonansları dahildir ve tek tek multipler çizgileri değil, farklı kimyasal kaymalar sayılmıştır.

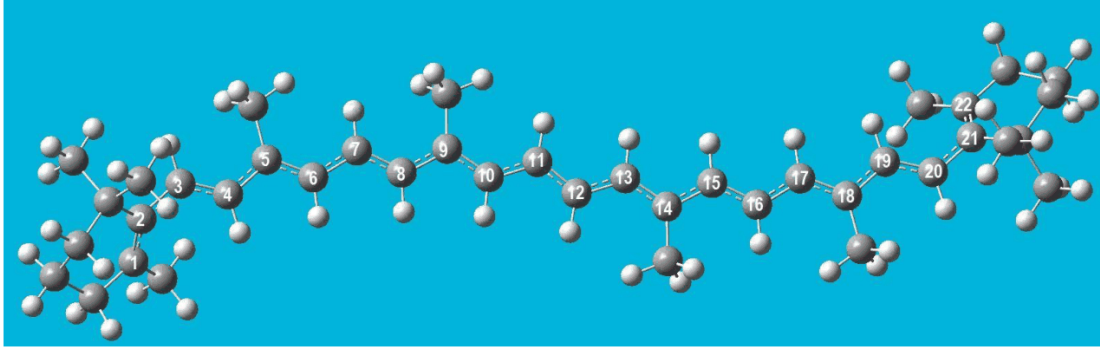
Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 5: Konya, Havuç, Beta-Karoten, A Vitamini, Bağışıklık Sistemi, Görme



Mevlana (Rumi), 13th yüzyılda Konya'da yaşamış büyük bir mutasavvıf ve tasavvuf şairiydi. Konya'nın kimyayla dolaylı bağlantısı, temel vitaminlerden birinin (A vitamini) elde edildiği havucun ülke üretiminin %65'inin bu şehirde gerçekleştirilmesidir.

Havuç, sebzeye turuncu rengini veren β -karotenin önemli bir kaynağıdır. Bu molekül, bitki ve meyvelerde doğal olarak bulunan kırmızı-turuncu bir pigmenttir ve provitamin A özelliği taşıyan bir karotenoiddir. Normal büyüme ve gelişme, bağışıklık sistemi ve görme işlevi için gerekli olan A vitaminine dönüştürülür.



Şekil 1. β -karotenin yapısının top-çubuk modeliyle gösterimi. Gri ve beyaz küreler sırasıyla karbon ve hidrojen atomlarını temsil eder. Numaralandırılmış karbon atomları, molekülün doğrusal konjuge π -bölümüne aittir.

β -Karoten, 22 karbon atomundan oluşan uzun bir polien zincirine sahiptir. Dönüşümlü olarak tekli ve çiftli bağlar içeren konjuge bir π -sistemidir. Deneysel maksimum soğurma dalga boyu ($\lambda_{\max}$) 455 nm'dir. C_1 ile C_{22} arasındaki tüm bağların konjuge bağlar olduğunu varsayıyoruz. Molekülde 22 π -elektronu vardır (Şekil 1).

Kaba bir yaklaşımla, molekül düzlemine dik olan $C-2p_z$ orbitallerindeki elektronların, birbirleriyle etkileşmeden molekülün tamamı boyunca hareket ettikleri varsayılır. Bunlar, bir molekül içinde hapsedilmiş, x-ekseni boyunca tek boyutta hareket eden bağımsız parçacıklar gibidir. π -elektronlarının bu özellikleri, **bir boyutlu kutudaki parçacık** modeli adı verilen en basit modelle ele alınmalarını mümkün kılar.

Sonsuz potansiyel duvarları olan bir boyutlu bir kutuda hareket eden bir elektronun dalga fonksiyonu ve kuantalanmış düzeylerinin enerjileri aşağıdaki gibi verilir:

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L}$$

Burada n kuantum sayısıdır, $n = 1, 2, 3, 4, \dots \infty$ ve L kutunun uzunluğudur.

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

İki boyutlu bir sistemde, bağımsız parçacık yaklaşımı çerçevesinde, dalga fonksiyonu bir boyutlu dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak, enerji ise bir boyutlu enerjilerin toplamı olarak ifade edilir. İki boyutlu dikdörtgen kutunun enerji düzeyleri aşağıdaki gibi verilir:

$$E_{n_x n_y} = \left[\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right] \left\{ \frac{h^2}{8m_e} \right\}$$

Burada n_x, n_y kuantum sayılarıdır ve pozitif tam sayılardır. L_x, L_y , iki boyutlu modelde kutunun boyutlarıdır. Bunlar pozitif sayılardır.

5.1 β -karoten molekülü turuncu renktedir, çünkü:

- Elektromanyetik spektrumun görünür bölgesinde soğurma yapar.
- HOMO $\rightarrow$ LUMO geçişi bir IR fotonunun soğurulmasıyla gerçekleşir.
- 22^{nd} ve 23^{rd} enerji düzeyleri arasındaki fark, turuncu dalga boyundaki IR fotonunun enerjisine eşittir.
- Yeşil/mavi ışığı soğurur ve kırmızı/sarı rengi geçirir.
- Molekülün net dipol momenti olmadığından UV-VIS bölgesinde soğurma yapar.

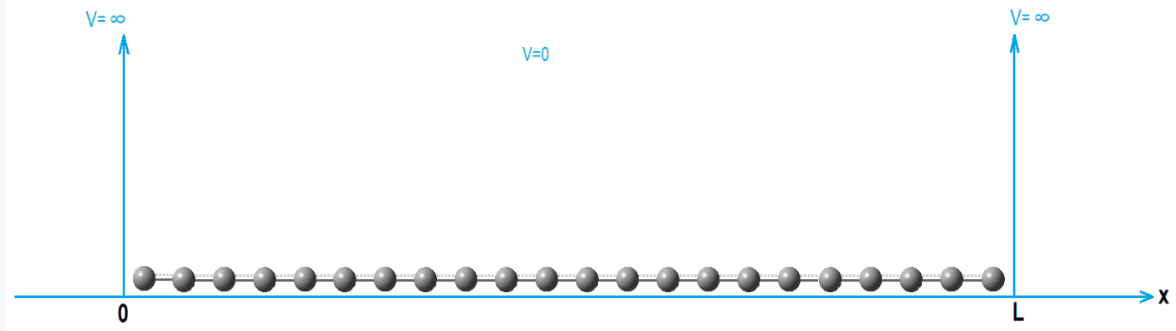
Yukarıdaki ifadelerden hangi ikisinin doğru olduğunu seçiniz.

İfade çiftleri aşağıdaki gibidir:

☐ a) i ve ii	☐ b) i ve iii	☐ c) i ve iv	☐ d) i ve v
☐ e) ii ve iii	☐ f) ii ve iv	☐ g) ii ve v	☐ h) iii ve iv
☐ j) iii ve v	☐ k) iv ve v		

Gerçekçilikten oldukça uzak olsa da molekülün konjuge bölümünün doğrusal olduğunu ve Şekil 2'de gösterildiği gibi bir boyutlu kutudaki parçacık modeliyle ele alındığını varsayalım. Bu durumda kutunun uzunluğu yaklaşık olarak $L = 1.40 \times n_C$ (Å cinsinden) alınabilir; burada n_C , konjuge bölümdeki karbon atomlarının sayısıdır.

5.2–5.6 sorularını cevaplamak için bu bilgiyi kullanınız.



Şekil 2. β -karotenin karbon atomlarından oluşan konjuge doğrusal bölümün, L uzunluğundaki bir boyutlu bir kutu içinde şematik gösterimi.

5.2 En düşük iki enerji düzeyinin enerjilerini (J cinsinden) hesaplayınız.

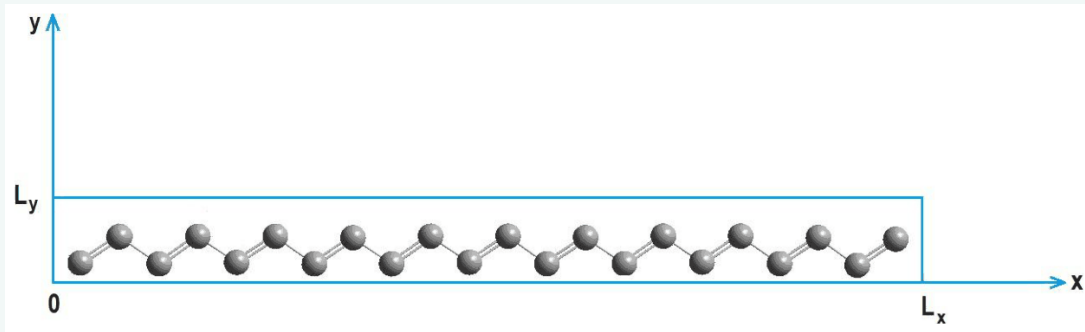
5.3 x-eksenini uygun şekilde etiketleyerek en düşük iki enerji düzeyinin dalga fonksiyonlarını çiziniz.

5.4 Göreli aralıkları göstererek $n = 4$ düzeyine kadar enerji düzeyi diyagramını çiziniz.

5.5 Molekülün toplam π -enerjisi (J cinsinden) nedir?

5.6 En yüksek dolu ve en düşük boş enerji düzeyleri arasındaki geçişin gerçekleştiği dalga boyunu (nm cinsinden) hesaplayınız.

5.7 – 5.8 sorularını cevaplamak için iki boyutlu kutudaki parçacık modelini kullanınız.



Şekil 3. β -karotenin konjuge karbon atomlarının iki boyutlu bir kutu içinde şematik gösterimi.

Konjuge bölümün, birbirlerine göre tümü trans konumunda olan konjuge bağlardan oluştuğunu varsayınız. π -elektronlarının hareketi, boyutları $L_x = 26.0$ Å, $L_y = 3.0$ Å olan iki boyutlu dikdörtgen kutuda incelenmektedir (Şekil 3).

5.7 En yüksek dolu ve en düşük boş enerji düzeylerinin enerjilerini (J cinsinden) ve bu enerji düzeyleri arasındaki geçişin gerçekleştiği dalga boyunu (nm cinsinden) hesaplayınız.

5.8 L_y 3.0 Å değerinde sabit tutulursa, molekülün deneysel $\lambda_{\max} = 455$ nm dalga boyunda ışık soğurması için L_x değeri (Å cinsinden) ne olmalıdır? (HOMO ve LUMO kuantum sayılarının 5.7 sorusundakilerle aynı olduğunu varsayınız.)

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 5.1: c) i ve iv.

• 5.2: $E_1 = \boxed{6.35 \times 10^{-21} \text{ J}}$; $E_2 = \boxed{2.54 \times 10^{-20} \text{ J}}$.

• 5.3: $L = 30.8 \text{ Å}$ olmak üzere, $0 \leq x \leq L$ için,

$$\Psi_1(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{\pi x}{L}, \quad \Psi_2(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{2\pi x}{L}.$$

Birincisi pozitif bir yarım dalgadır; ikincisinde pozitif bir lobu negatif bir lob izler ve $x = L/2 = 15.4 \text{ Å}$ konumunda bir iç düğüm bulunur.

• 5.4: $E/E_1 = \boxed{1, 4, 9, 16}$ değerlerinde, $n = 1, 2, 3, 4$ olarak etiketlenmiş yatay düzeyler çiziniz. Ardışık aralıkların oranı $\boxed{3 : 5 : 7}$ olur.

• 5.5: Molekül başına $E_{\pi, \text{total}} = \boxed{6.43 \times 10^{-18} \text{ J}}$.

• 5.6: HOMO $n = 11$, LUMO $n = 12$; $\lambda = \boxed{1.36 \times 10^3 \text{ nm}}$.

• 5.7: HOMO $(n_x, n_y) = (11, 1)$, enerjisi $\boxed{E_H = 1.75 \times 10^{-18} \text{ J}}$; LUMO $(12, 1)$, enerjisi

$\boxed{E_L = 1.95 \times 10^{-18} \text{ J}}$; $\lambda = \boxed{969 \text{ nm}}$.

• 5.8: Kuantum sayılarının değişmediği yönündeki koşul altında, $\boxed{L_x = 17.8 \text{ Å}}$.

Çözüm

Molekül, SMILES gösterimi

CC1=C(/C=C/C(C)=C/C=C/C(C)=C/C=C/C(C)=C/C=C/C(C)=C/C=C/C2=C(C)CCCC2(C)C(C)(C)CCC1 olan

tümü-trans-β-karoten, $C_{40}H_{56}$, moleküldür. Bu gösterim, halkasız bölümdeki çift bağların stereokimyasını belirtir; üç boyutlu konformasyonu veya dayatılan kutu geometrisini belirtmez.

Soruda fiziksel sabitler verilmemiştir. Şu değerleri kullanıyoruz:

$$h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ Js}, \quad m_e = 9.1093837 \times 10^{-31} \text{ kg}, \quad c = 2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}.$$

Her uzaysal orbital, zıt spinli iki elektron barındırır. Dolayısıyla 22 π -elektronu, temel hâlde en düşük enerjili on bir uzaysal orbitali doldurur.

5.1 — Turuncu rengin kökeni

Ölçülen soğurma maksimumu olan 455 nm, görünür spektrumun mavi bölgesinde yer alır. Mavi/yeşil ışığın soğurulması, geçen veya yansıyan ışığı kırmızı/sarı dalga boyları bakımından zenginleştirerek turuncu görünümü oluşturur. Bu nedenle **i ve iv doğrudur**; bu da **c** seçeneğine karşılık gelir.

Diğer ifadeler yanlıştır:

- ii: Gözlenen geçiş, kızılötesi bir foton yerine görünür bölgede bir foton içerir.
- iii: Her düzeyde iki elektron bulunduğundan, bir boyutlu modelde HOMO ve LUMO, 11. ve 12. düzeylerdir. Ayrıca turuncu ışık, kızılötesine değil görünür spektruma aittir.
- v: Kalıcı dipol momentinin bulunmaması, bir molekülün UV-görünür bölgede soğurma yaptığını göstermez. Elektronik soğurma, geçiş enerjisine ve geçiş dipol momentine bağlıdır.

5.2 — Bir boyutlu modelde en düşük iki enerji düzeyi

Verilen kutu uzunluğu şöyledir:

$$L = (1.40 \text{ Å})(22) = 30.8 \text{ Å} = 3.08 \times 10^{-9} \text{ m}.$$

Böylece,

$$E_1 = \frac{h^2}{8m_e L^2} = \frac{(6.62607015 \times 10^{-34} \text{ Js})^2}{8(9.1093837 \times 10^{-31} \text{ kg})(3.08 \times 10^{-9} \text{ m})^2} = \boxed{6.35 \times 10^{-21} \text{ J}}.$$

$E_n = n^2 E_1$ olduğundan,

$$E_2 = 4E_1 = \boxed{2.54 \times 10^{-20} \text{ J}}.$$

5.3 — Dalga fonksiyonlarının çizimleri

$A = \sqrt{2/L}$ olsun. Kutunun içinde,

$$\Psi_1(x) = A \sin \frac{\pi x}{L}, \quad \Psi_2(x) = A \sin \frac{2\pi x}{L}.$$

Her iki dalga fonksiyonu da duvarlarda ve kutunun dışında sıfırdır. Yatay eksenini x olarak etiketleyiniz ve şu konumları kullanınız:

x	0	$L/4$	$L/2$	$3L/4$	L
$x, \text{Å cinsinden}$	0	7.70	15.4	23.1	30.8
Ψ_1/A	0	$1/\sqrt{2}$	1	$1/\sqrt{2}$	0
Ψ_2/A	0	1	0	-1	0

$n = 1$ için, $x = 0$ ile $x = L$ arasında, $L/2$ konumunda $+A$ maksimumuna ulaşan düzgün bir pozitif yarım sinüs dalgası çiziniz. İç düğümü yoktur.

$n = 2$ için, bir tam sinüs dalgası çiziniz: $L/4$ konumunda pozitif bir $+A$ maksimumu, $L/2$ konumunda bir düğüm ve $3L/4$ konumunda negatif bir $-A$ minimumu bulunur.

Her iki dalga fonksiyonunun da genel işareti, fiziksel anlamı değişmeden tersine çevrilebilir.

5.4 — Enerji düzeyi diyagramı

Düzeyler $E_n = n^2 E_1$ bağıntısına uyar:

n	E_n/E_1	$E_n, \text{J cinsinden}$
1	1	6.35×10^{-21}
2	4	2.54×10^{-20}
3	9	5.72×10^{-20}
4	16	1.02×10^{-19}

Yukarı yönlü bir enerji eksenini çizerek bu yüksekliklere yatay çizgiler yerleştiriniz. Düzeyler arasındaki aralıklar yukarıya doğru artar:

$$E_2 - E_1 = 3E_1, \quad E_3 - E_2 = 5E_1, \quad E_4 - E_3 = 7E_1.$$

Dolayısıyla ardışık aralıkların oranı $3 : 5 : 7$ olur.

5.5 — Toplam π -elektron enerjisi

22 elektron, her düzeyde iki elektron olacak şekilde $n = 1, \dots, 11$ düzeylerini doldurur. Bağımsız elektron yaklaşımı altında,

$$E_{\pi, \text{total}} = 2 \sum_{n=1}^{11} E_n = 2E_1 \sum_{n=1}^{11} n^2.$$

Şu bağıntıyı kullanarak

$$\sum_{n=1}^{11} n^2 = \frac{11(12)(23)}{6} = 506,$$

şunu elde ederiz:

$$E_{\pi, \text{total}} = 1012E_1 = 1012(6.3508469 \times 10^{-21} \text{ J}) = \boxed{6.43 \times 10^{-18} \text{ J}}.$$

Bu, kutunun içindeki sıfır potansiyele göre molekül başına toplam enerjidir.

5.6 — Bir boyutlu modelde HOMO–LUMO dalga boyu

En yüksek dolu düzey $n = 11$, en düşük boş düzey ise $n = 12$ düzeyidir. Dolayısıyla,

$$\Delta E = E_{12} - E_{11} = (12^2 - 11^2)E_1 = 23E_1 = 1.4606948 \times 10^{-19} \text{ J}.$$

Bu farkı foton enerjisine eşitlemek şu sonucu verir:

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{(6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s})(2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1})}{1.4606948 \times 10^{-19} \text{ J}}.$$

Böylece,

$$\lambda = 1.35993 \times 10^{-6} \text{ m} = \boxed{1.36 \times 10^3 \text{ nm}}.$$

Kızılötesi bölgeye düşen bu tahmin, deneysel 455 nm değerinden önemli ölçüde farklıdır ve verilen bir boyutlu modelin sınırlılıklarını yansıtır.

5.7 — İki boyutlu modelde HOMO, LUMO ve dalga boyu

Enerjiyi şu şekilde yazalım:

$$E_{n_x, n_y} = A_x n_x^2 + A_y n_y^2,$$

burada

$$A_x = \frac{h^2}{8m_e L_x^2} = 8.91223 \times 10^{-21} \text{ J}, \quad A_y = \frac{h^2}{8m_e L_y^2} = 6.69407 \times 10^{-19} \text{ J}.$$

Burada $L_x = 2.60 \times 10^{-9} \text{ m}$ ve $L_y = 3.0 \times 10^{-10} \text{ m}$ olur.

İki boyutlu durumların sıralamasını kontrol etmeliyiz. $n_y \geq 2$ koşulunu sağlayan en düşük enerjili durum (1, 2) durumudur:

$$E_{1,2} = A_x + 4A_y = 2.68654 \times 10^{-18} \text{ J}.$$

Karşılaştırma yaparsak,

$$E_{12,1} = 144A_x + A_y = 1.95277 \times 10^{-18} \text{ J} < E_{1,2}.$$

Dolayısıyla ilk on iki uzaysal orbitalin tümünde $n_y = 1$ ve $n_x = 1, \dots, 12$ olur. On bir orbitalin doldurulması şu sonucu verir:

$$\boxed{\text{HOMO} = (11, 1)}, \quad \boxed{\text{LUMO} = (12, 1)}.$$

Bunların enerjileri şöyledir:

$$E_H = 121A_x + A_y = 1.7477873 \times 10^{-18} \text{ J} \approx \boxed{1.75 \times 10^{-18} \text{ J}},$$

$$E_L = 144A_x + A_y = 1.9527686 \times 10^{-18} \text{ J} \approx \boxed{1.95 \times 10^{-18} \text{ J}}.$$

y yönündeki özdeş katkılar, enerji farkında birbirini götürür:

$$\Delta E = E_L - E_H = 23A_x = 2.0498129 \times 10^{-19} \text{ J}.$$

Bu yuvarlanmamış farkı kullanarak,

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = 9.69086 \times 10^{-7} \text{ m} = \boxed{969 \text{ nm}}.$$

5.8 — 455 nm'de soğurma için gerekli uzunluk

Koşulda belirtildiği gibi, HOMO ve LUMO kuantum sayılarını (11, 1) ve (12, 1) olarak sabit tutalım. Ortak y yönü enerjileri yine birbirini götürür:

$$\Delta E = \frac{23h^2}{8m_e L_x^2}.$$

$\lambda = 455 \times 10^{-9} \text{ m}$ dalga boyunda soğurma için,

$$\frac{hc}{\lambda} = \frac{23h^2}{8m_e L_x^2}.$$

Pozitif uzunluk için çözersek,

$$L_x = \sqrt{\frac{23h\lambda}{8m_e c}} = \sqrt{\frac{23(6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s})(455 \times 10^{-9} \text{ m})}{8(9.1093837 \times 10^{-31} \text{ kg})(2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1})}}.$$

Dolayısıyla,

$$L_x = 1.78155 \times 10^{-9} \text{ m} = \boxed{17.8 \text{ Å}}.$$

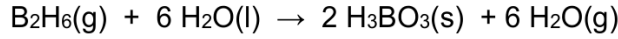
Bu sonuç, soruda açıkça belirtilen sabit kuantum sayısı varsayımını kullanır. Bu daha kısa uzunlukta tüm iki boyutlu düzeyler yeniden sıralanıp doldurulsaydı, $n_y = 2$ olan durumlar dolu durumlar kümesine girerdi.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 6: Yıldızlararası Bir Yolculukla Termodinamik

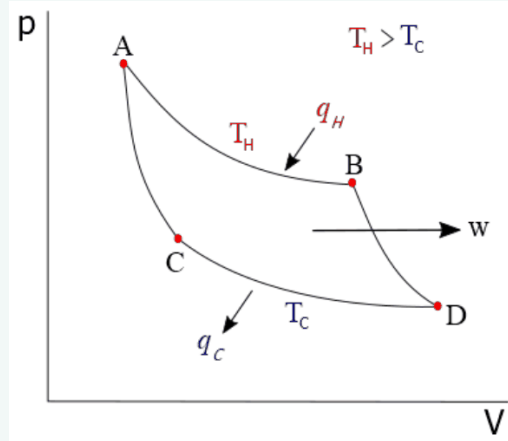
Bölüm 1

Varsayımsal bir evrende, bilinmeyen miktarda diboran aşağıdaki tepkimeye girer:



Bu varsayımsal evrende, bu tepkimeden elde edilen $\text{H}_3\text{BO}_3(\text{s})$ 'ün 300 K'de tamamen süblimleştiğini varsayın. Süblimleşme için gereken enerji, bir mol tek atomlu ideal gazın aşağıdaki basınç (p) – hacim (V) diyagramında gösterilen çevrimi izlediği ideal bir ısı makinesinin **bir çevriminde** üretilen işten sağlanmıştır:

- A→B; 1000 K (T_H) sıcaklığındaki sıcak bir kaynaktan ısı aktarımıyla (q_H) 250 J alınan izotermal tersinir genleşme.
- B→D; tersinir adyabatik genleşme.
- D→C; 300 K (T_C) sıcaklığında, soğuk bir ısı deposuna bir miktar ısı (q_C) verilen izotermal tersinir sıkıştırma.
- C→A; tersinir adyabatik sıkıştırma.



Isı aktarımlarından sonra kalan enerji, iş (w) olarak dışarı verilir. Ayrıca q_H ve q_C ile T_C ve T_H arasında aşağıdaki ilişki vardır:

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

Çevrimin verimi, çevrimde üretilen işin (w) çevrimde alınan ısıya (q_H) bölünmesiyle bulunabilir.

Aşağıdaki tepkimelerin 300 K'deki entalpi değişimleri verilmiştir.

(1) $\text{B}_2\text{H}_6(\text{g}) + 6 \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{BCl}_3(\text{g}) + 6 \text{HCl}(\text{g})$	$\Delta_r H(1) = -1326 \text{ kJ mol}^{-1}$
(2) $\text{BCl}_3(\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_3\text{BO}_3(\text{g}) + 3 \text{HCl}(\text{g})$	$\Delta_r H(2) = -112.5 \text{ kJ mol}^{-1}$
(3) $\text{B}_2\text{H}_6(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2 \text{H}_3\text{BO}_3(\text{s}) + 6 \text{H}_2(\text{g})$	$\Delta_r H(3) = -493.4 \text{ kJ mol}^{-1}$
(4) $\frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{HCl}(\text{g})$	$\Delta_r H(4) = -92.3 \text{ kJ mol}^{-1}$

6.1 H_3BO_3 'ün 300 K'deki molar süblimleşme entalpisini (kJ mol^{-1} cinsinden) hesaplayın.

6.2 Yukarıda verilen (2) ve (4) tepkimeleri için 300 K'deki $\Delta_r U$ (iç enerji) değerini kJ mol^{-1} cinsinden hesaplayın (her tepkimedeki tüm gaz türlerinin ideal gaz gibi davrandığını varsayın).

6.3 Isı makinesinin ürettiği toplam iş miktarını ($|w|$) J cinsinden ve soğuk ısı deposuna verilen toplam ısı miktarını ($|q_C|$) J cinsinden hesaplayın.

6.4 Yukarıda tanımlanan ısı makinesinin verimini hesaplayın.

6.5 Isı makinesindeki $A \rightarrow B$ ve $D \rightarrow C$ süreçlerinin entropi değişimini (ΔS) J K^{-1} cinsinden hesaplayın.

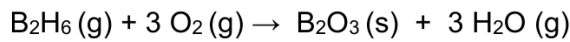
6.6 Isı makinesindeki $A \rightarrow B$ ve $D \rightarrow C$ süreçlerinin Gibbs enerjisi değişimini (ΔG) J cinsinden hesaplayın.

6.7 Çevrimde A noktasındaki basıncın B noktasındaki basınca oranını hesaplayın (standart basınç: 1 bar).

6.8 Sorunun başında verilen tepkimeye göre, makinenin bir çevrimi için üretilen H_2 (g) miktarını (mol cinsinden) hesaplayın.

Bölüm 2

Diboran roket yakıtı olarak kullanılarak yıldızlararası yolculuklar yapılabilir. Diboranın yanması aşağıda gösterilmiştir:



Diboranın yanması, kapalı bir kaptaki (100 dm^3) farklı sıcaklıklarda deneysel olarak incelenmiş ve denge miktarları kaydedilmiştir.

Sıcaklık	8930 K	9005 K
$\text{B}_2\text{H}_6(\text{g})$	0.38 mol	0.49 mol
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	0.20 mol	0.20 mol

O_2 (g)'nin kısmi basıncı 1 bar'a ayarlanmış ve tüm koşullarda sabit tutulmuştur.

Bu varsayımsal evrende $\Delta_r S^\circ$ ve $\Delta_r H^\circ$ 'ın sıcaklıktan bağımsız olduğunu, $\text{B}_2\text{O}_3(\text{s})$ 'ün standart molar entropisinin (S°) basınçla değişmediğini, tüm gaz türlerinin ideal gaz gibi davrandığını ve tüm türlerin bütün sıcaklıklarda, tepkimeden önce veya sonra herhangi bir ek bozunmaya uğramadan aynı fazda kaldığını varsayarak aşağıdakileri yapın:

6.9 8930 K ve 9005 K'de K_p 'yi (basınca dayalı denge sabiti) hesaplayın.

6.10 Tepkimenin 8930 K ve 9005 K'deki $\Delta_r G^\circ$ değerlerini kJ mol^{-1} cinsinden hesaplayın. (K_p 'yi bulamadıysanız lütfen $K_p(8930 \text{ K}) = 2$, $K_p(9005 \text{ K}) = 0.5$ değerlerini kullanın.)

6.11 Yanma tepkimesinin 298 K'deki $\Delta_r G^\circ$ (kJ mol^{-1} cinsinden), $\Delta_r H^\circ$ (kJ mol^{-1} cinsinden) ve $\Delta_r S^\circ$ ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ cinsinden) değerlerini hesaplayın. (K_p 'yi bulamadıysanız lütfen $K_p(8930 \text{ K}) = 2$, $K_p(9005 \text{ K}) = 0.5$ değerlerini kullanın.)

6.12 Standart basınç (1 bar) altında, aşağıda verilen T sıcaklıklarında yanma tepkimelerinin termodinamik olarak elverişli olup olmadığını belirleyerek tablodaki doğru cevabı işaretleyin.

Sıcaklık	Elverişli	Elverişsiz
298 K	☐	☐
8930 K	☐	☐
9005 K	☐	☐
9100 K	☐	☐

6.13 Aşağıdaki tabloda verilen değerleri kullanarak $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 'nin $\Delta_f H$ (kJ mol^{-1}) ve S° ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) değerlerini hesaplayın. ($\Delta_f H$ = oluşum entalpisi, S° = standart entropi)

(Yanmanın $\Delta_r H^\circ$ ve $\Delta_r S^\circ$ değerlerini bulamadıysanız lütfen $\Delta H^\circ = 1000 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\circ = 150 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ değerlerini kullanın.)

Bileşik	ΔH_f (298 K)	S° (298 K)
B_2H_6 (g)	36.40 kJ mol ⁻¹	0.23 kJ mol ⁻¹ K ⁻¹
O_2 (g)	0.00 kJ mol ⁻¹	0.16 kJ mol ⁻¹ K ⁻¹
B_2O_3 (s)	-1273 kJ mol ⁻¹	0.05 kJ mol ⁻¹ K ⁻¹

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **6.1:** Borik asit, H_3BO_3 , SMILES OB(O)O: $\Delta_{\text{sub}}H = +25.0 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- **6.2:** $\Delta_r U(2) = -120.0 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta_r U(4) = -92.3 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- **6.3:** $|w| = 175 \text{ J}$; $|q_C| = 75 \text{ J}$.
- **6.4:** $\eta = 0.700 = 70.0\%$.
- **6.5:** $\Delta S_{A \rightarrow B} = +0.250 \text{ J K}^{-1}$; $\Delta S_{D \rightarrow C} = -0.250 \text{ J K}^{-1}$.
- **6.6:** $\Delta G_{A \rightarrow B} = -250 \text{ J}$; $\Delta G_{D \rightarrow C} = +75 \text{ J}$.
- **6.7:** $p_A/p_B = 1.0305 \approx 1.031$.
- **6.8:** Hidrojen, H_2 , SMILES [H][H]: $n = 2.10 \times 10^{-2} \text{ mol}$.
- **6.9:** $K_p(8930 \text{ K}) = 1.16$; $K_p(9005 \text{ K}) = 0.915$, standart hâle göre normalize edilmiş boyutsuz sabitler kullanılarak.
- **6.10:** $\Delta_r G^\circ(8930 \text{ K}) \approx -11.0 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta_r G^\circ(9005 \text{ K}) \approx +6.64 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- **6.11:** 298 K'de, $\Delta_r G^\circ \approx -2.05 \times 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_r H^\circ \approx -2.12 \times 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ve $\Delta_r S^\circ \approx -236 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.
- **6.12: Elverişli:** 298 K ve 8930 K. **Elverişsiz:** 9005 K ve 9100 K.
- **6.13:** Su buharı, H_2O (g), SMILES O: $\Delta_f H^\circ \approx -269 \text{ kJ mol}^{-1}$, $S^\circ \approx 0.141 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Çözüm

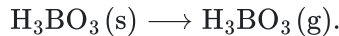
Gaz sabitini aşağıdaki değerlerle kullanın:

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

Çalışma gazına giren ısı pozitifdir ve w , gaz **üzerine** yapılan işi gösterir; dolayısıyla $\Delta U = q + w$. Makinenin ürettiği iş $|w|$ 'dir. Ara hesaplamalarda ek basamaklar korunmuştur.

6.1

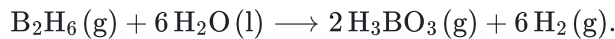
Borik asidin istenen süblimleşmesi şöyledir:



Verilen tepkimeleri şu şekilde birleştirin:

$$(1) + 2(2) - 12(4).$$

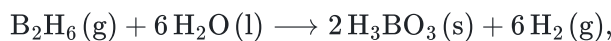
Klor, bor triklorür ve hidrojen klorür sadeleşir ve şu tepkime elde edilir:



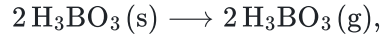
Bu tepkimenin entalpisi şöyledir:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{\text{gas}} &= -1326 + 2(-112.5) - 12(-92.3) \\ &= -443.4 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

(3) tepkimesini çıkarın:



Bu tepkimenin entalpisi $-493.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ 'dir. Net süreç şöyledir:



iki molün süblimleşmesi için entalpi değişimi ise

$$-443.4 - (-493.4) = +50.0 \text{ kJ}$$

olur. Dolayısıyla

$$\Delta_{\text{sub}}H(300 \text{ K}) = +25.0 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

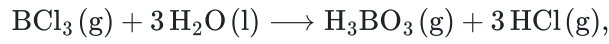
6.2

İdeal gazlar için, yoğun fazların küçük pV katkıları ihmal edildiğinde,

$$\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta n_g RT,$$

burada Δn_g , gaz ürünlerin stokiyometrik katsayıları toplamından gaz girenlerin stokiyometrik katsayıları toplamının çıkarılmasıyla bulunur.

(2) tepkimesi için,



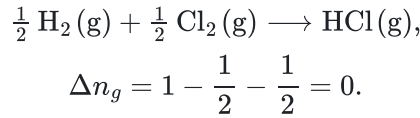
sıvı su Δn_g 'ye katkıda bulunmaz; dolayısıyla

$$\Delta n_g = (1 + 3) - 1 = 3.$$

Böylece

$$\begin{aligned} \Delta_r U(2) &= -112.5 - \frac{3(8.314)(300)}{1000} \\ &= -119.9826 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &\approx -120.0 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

(4) tepkimesi için,



Dolayısıyla

$$\Delta_r U(4) = \Delta_r H(4) = -92.3 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

6.3

Tersinir makine için verilen bağıntıdan

$$|q_C| = |q_H| \frac{T_C}{T_H} = 250 \frac{300}{1000} = \boxed{75 \text{ J}}.$$

elde edilir.

Gaz bir çevrim sonunda başlangıç hâline döner; dolayısıyla $\Delta U_{\text{cycle}} = 0$. Gazın aldığı net ısı şöyledir:

$$q_{\text{net}} = 250 - 75 = 175 \text{ J}.$$

Bunun sonucunda $w = -175 \text{ J}$ olur ve üretilen iş

$$\boxed{|w| = 175 \text{ J}}.$$

olarak bulunur.

6.4

$$\eta = \frac{|w|}{q_H} = \frac{175}{250} = 1 - \frac{300}{1000} = \boxed{0.700 = 70.0\%}.$$

6.5

Tersinir izotermal bir süreç için,

$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}.$$

A→B sırasında gaz ısı alır:

$$\Delta S_{A \rightarrow B} = \frac{250}{1000} = +0.250 \text{ J K}^{-1}.$$

D→C sırasında gaz ısı verir:

$$\Delta S_{D \rightarrow C} = \frac{-75}{300} = -0.250 \text{ J K}^{-1}.$$

İki tersinir adyabatik adımın entropi değişimi sıfırdır; dolayısıyla çalışma gazının çevrim boyunca toplam entropi değişimi sıfırdır.

6.6

İdeal bir gazın entalpisi yalnızca sıcaklığa bağlıdır. Bu nedenle her izotermal adım için $\Delta H = 0$ olur ve

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -T\Delta S.$$

Dolayısıyla

$$\Delta G_{A \rightarrow B} = -1000(0.250) = -250 \text{ J},$$

ve

$$\Delta G_{D \rightarrow C} = -300(-0.250) = +75 \text{ J}.$$

6.7

Bir mol gazın tersinir izotermal genişmesi için,

$$q_H = nRT_H \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right).$$

$p_A V_A = p_B V_B$ olduğundan,

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{p_A}{p_B}.$$

Böylece

$$\ln\left(\frac{p_A}{p_B}\right) = \frac{250}{(1)(8.314)(1000)},$$

ve

$$\frac{p_A}{p_B} = \exp\left(\frac{250}{8314}\right) = 1.030526 \approx 1.031.$$

Standart basınç, bu basınç oranında sadeleşir.

6.8

(3) tepkimesiyle uyumlu olan denkleştirilmiş tepkime şöyledir:



Üretilen 175 J'lük işin tamamı süblimleşme enerjisini sağlar. Dolayısıyla

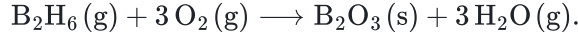
$$n(\text{H}_3\text{BO}_3) = \frac{175 \text{ J}}{25.0 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}} = 7.00 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Tepkime, her iki mol borik asit için altı mol hidrojen üretir:

$$\begin{aligned} n(\text{H}_2) &= \frac{6}{2} n(\text{H}_3\text{BO}_3) \\ &= 3(7.00 \times 10^{-3}) \\ &= \boxed{2.10 \times 10^{-2} \text{ mol}}. \end{aligned}$$

6.9

Denkleştirilmiş yanma tepkimesi şöyledir:



Saf katı B_2O_3 'ün aktivitesi bir alınırsa,

$$K_p = \frac{(p_{\text{H}_2\text{O}}/p^\circ)^3}{(p_{\text{B}_2\text{H}_6}/p^\circ)(p_{\text{O}_2}/p^\circ)^3}, \quad p^\circ = 1 \text{ bar}.$$

$p_{\text{O}_2} = p^\circ$ olduğundan, buna karşılık gelen çarpan bire eşittir.

$V = 100 \text{ dm}^3$ için $p_i = n_i RT/V$ kullanıldığında:

Sıcaklık	$p_{\text{B}_2\text{H}_6} / \text{bar}$	$p_{\text{H}_2\text{O}} / \text{bar}$
8930 K	$\frac{0.38(0.08314)(8930)}{100} = 2.82127276$	$\frac{0.20(0.08314)(8930)}{100} = 1.48488040$
9005 K	$\frac{0.49(0.08314)(9005)}{100} = 3.66851093$	$\frac{0.20(0.08314)(9005)}{100} = 1.49735140$

Basınç oranları boyutsuzdur ve buradan

$$K_p(8930 \text{ K}) = \frac{(1.48488040)^3}{2.82127276} = 1.16045779 \approx 1.16,$$

ve

$$K_p(9005 \text{ K}) = \frac{(1.49735140)^3}{3.66851093} = 0.91512703 \approx 0.915.$$

elde edilir.

6.10

Standart tepkime Gibbs enerjisi şöyledir:

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_p.$$

8930 K'de,

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= - \frac{(8.314)(8930) \ln(1.16045779)}{1000} \\ &= -11.04859 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &\approx -11.0 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

9005 K'de,

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= - \frac{(8.314)(9005) \ln(0.91512703)}{1000} \\ &= +6.64018 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &\approx +6.64 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Bunlar standart tepkime Gibbs enerjileridir. Her bir denge bileşimindeki gerçek tepkime Gibbs enerjisi sıfırdır.

6.11

Varsayım gereği, $\Delta_r H^\circ$ ve $\Delta_r S^\circ$ sıcaklıktan bağımsızdır. Dolayısıyla

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ.$$

Bu denklemin iki sıcaklıktaki ifadeleri birbirinden çıkarıldığında,

$$\Delta_r S^\circ = - \frac{\Delta_r G^\circ(9005) - \Delta_r G^\circ(8930)}{9005 - 8930}.$$

Yuvarlanmamış değerler kullanıldığında,

$$\begin{aligned}\Delta_r S^\circ &= -\frac{6.640184 - (-11.048592)}{75} \\ &= -0.23585035 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &= \boxed{-235.85035 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \approx -236 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}.\end{aligned}$$

Ardından

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= \Delta_r G^\circ(8930) + 8930\Delta_r S^\circ \\ &= -11.048592 + 8930(-0.23585035) \\ &= -2117.19224 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= \boxed{\approx -2.12 \times 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

Bu entalpi ve entropi değerleri 298 K'de de geçerlidir. Dolayısıyla

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ(298) &= -2117.19224 - 298(-0.23585035) \\ &= -2046.90884 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= \boxed{\approx -2.05 \times 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

Bağımsız bir kontrol olarak, van 't Hoff denkleminin integre edilmiş biçimi,

$$\ln\left(\frac{K_{p,2}}{K_{p,1}}\right) = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right),$$

aynı tepkime entalpisini verir.

6.12

Standart hâl koşullarında yanma, $\Delta_r G^\circ < 0$ olduğunda termodinamik olarak elverişlidir.

Burada,

$$\Delta_r G^\circ(T) = -2117.19224 + 0.23585035T \text{ kJ mol}^{-1},$$

olup T kelvin cinsindendir. Dolayısıyla:

Sıcaklık	$\Delta_r G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	Elverişli	Elverişsiz
298 K	-2046.91	✓	
8930 K	-11.05	✓	
9005 K	+6.64		✓
9100 K	+29.05		✓

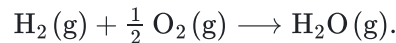
İşaretin değiştiği sıcaklık şöyledir:

$$T_* = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ} = \frac{-2117.19224}{-0.23585035} \approx 8977 \text{ K}.$$

Hem $\Delta_r H^\circ$ hem de $\Delta_r S^\circ$ negatif olduğundan, yanma bu sıcaklığın altında termodinamik olarak elverişlidir.

6.13

Su buharının standart oluşum tepkimesi şöyledir:



Şu tanımları yapalım:

$$h = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})).$$

Yanma tepkimesi için, ürünlerin oluşum entalpileri toplamından girenlerin oluşum entalpileri toplamı çıkarıldığında

$$\Delta_r H^\circ = [-1273 + 3h] - [36.40 + 3(0.00)].$$

elde edilir. Dolayısıyla

$$-2117.19224 = 3h - 1309.40,$$

ve buradan

$$h = \frac{-2117.19224 + 1309.40}{3} = -269.26408 \approx -269 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Benzer şekilde,

$$s = S^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))$$

değerini $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ cinsinden tanımlayalım. O hâlde

$$\begin{aligned}\Delta_r S^\circ &= [0.05 + 3s] - [0.23 + 3(0.16)] \\ &= 3s - 0.66.\end{aligned}$$

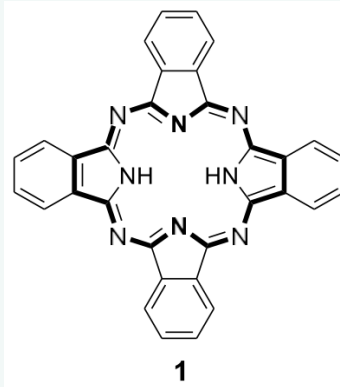
$\Delta_r S^\circ = -0.23585035 \text{ kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ kullanıldığında,

$$s = \frac{-0.23585035 + 0.66}{3} = 0.14138322 \approx 0.141 \text{ kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}.$$

Bu değerler, belirtilen varsayımsal evren verilerinden elde edilir.

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

Soru 7: Ftalosiyanimler

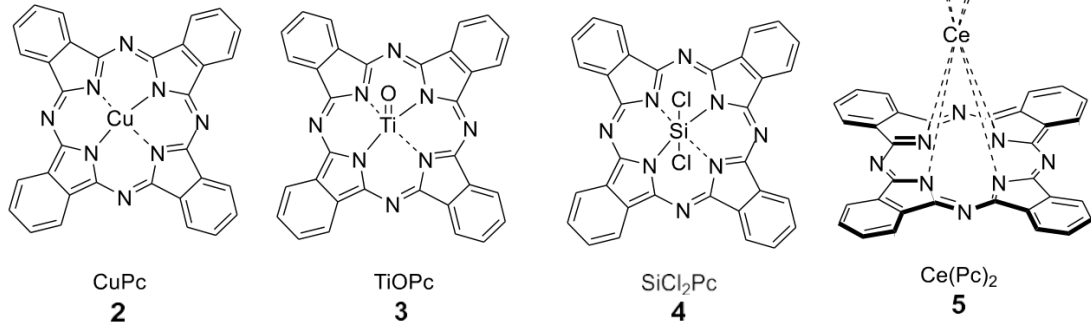


Emeritus Profesör Özer Bekaroğlu

Ftalosiyanim (Pc) terimi, Yunancada kaya yağı anlamına gelen "naphtha" ve koyu mavi anlamına gelen "cyanine" sözcüklerinden türemiştir. Türk bilim insanı Özer Bekaroğlu, Türkiye'de Pc kimyasının öncüsü olarak kabul edilebilir.

Metalsiz ftalosiyanim (**1**, H_2Pc), formülü $(\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2)_4\text{H}_2$ olan büyük, düzlemsel bir makrosiklik bileşiktir.

7.1 Yukarıda gösterilen **1** bileşiğindeki H_2Pc molekülünün kalın çizgilerle belirtilen bölgesinde kaç π -elektronu vardır?



Bir veya iki metal iyonu içeren Pc'ler, metaloftalosiyeninler (MPc'ler) olarak adlandırılır ve yukarıda verilen farklı geometrileri sergiler.

7.2 2–5 bileşiklerindeki merkez iyonlarının koordinasyon sayılarını belirleyerek cevap kâğıdınızdaki tabloyu tamamlayınız.

Merkez iyonu	Bakır iyonu	Titanyum iyonu	Silisyum iyonu	Seryum iyonu
Koordinasyon sayısı				

7.3 2, 3 ve 5 bileşiklerindeki her bir metalin (Cu, Ti ve Ce) yükseltgenme basamağını belirleyerek cevap kâğıdınızdaki tabloyu tamamlayınız.

Bileşiklerdeki metal	2	3	5
Yükseltgenme basamağı			

7.4 2–5 bileşiklerinin geometrilerini belirleyerek cevap kâğıdınızdaki tabloyu tamamlayınız.

Geometri	Bileşik
Oktahedral	
Kare prizma	
Kare piramidal	
Kare düzlemsel	

7.5 2–5 bileşiklerinin manyetik özelliklerini belirleyerek cevap kâğıdınızdaki tabloyu tamamlayınız.

- Paramanyetik özellik için "**p**", diyamanyetik özellik için "**d**" harfini kullanınız.

Bileşik	Manyetik özellik
2	
3	
4	
5	

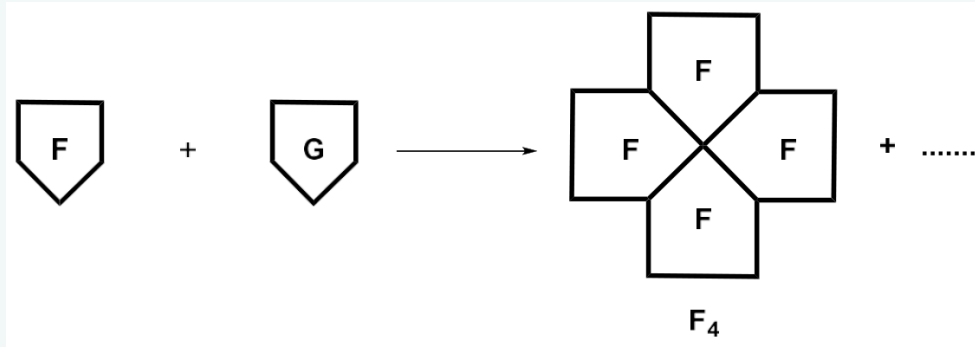
7.6 4 bileşiğindeki silisyum (Si) iyonunun temel hâl elektron dizilimini yazınız ve temel hâlindeki 2p elektronlarının tüm kuantum sayılarını bulunuz.

Elektron dizilimi:				
2p elektronlarının kuantum sayıları:	n	l	m_l	m_s

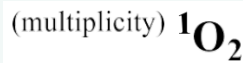
Metalsiz ftalosiyenin (**1**, H_2Pc) genellikle ftalonitrillerin siklotetramerleşmesiyle oluşur. Öte yandan, farklı sübstitüentler taşıyan Pc'ler asimetrik olarak adlandırılır ve iki farklı ftalonitrilin istatistiksel halkalaşmasıyla hazırlanabilir. Bu yöntem seçici değildir ve ürün, olası tüm izomerlerin bir karışımıdır.

7.7 F ve G kullanılarak gerçekleştirilen istatistiksel halkalaşma yönteminde oluşabilecek ürünleri çizin. Stereoizomerler varsa bunları *cis*- veya *trans*- olarak etiketleyiniz.

- **F** ve **G**, iki farklı simetrik ftalonitrili temsil eder.
- Ürünlerden biri, aşağıda verilen F_4 bileşiğidir.
- Diğer ürünleri F_4 için kullanılan gösterime benzer şekilde çizin.



Pc'ler, görünür bölgede güçlü soğurma göstermeleri ve yüksek molar soğurma katsayılarına sahip olmaları nedeniyle kanserin fotodinamik tedavisinde (PDT) ışığa duyarlılaştırıcı olarak kullanılır. PDT üç temel bileşenden oluşur: **ışığa duyarlılaştırıcı**, ışık ve oksijen. Bunların hiçbirisi tek başına toksik değildir; ancak birlikte, kanser hücrelerini yok edebilen sitotoksik singlet oksijenin ($^1O_2$) oluşmasıyla sonuçlanan bir fotokimyasal tepkimeyi başlatırlar.



- Bir enerji düzeyinin çokluğu $2S + 1$ olarak tanımlanır.
- İki spin paralelse ($\uparrow\uparrow$), $S = 1$; iki spin antiparalelse ($\uparrow\downarrow$), $S = 0$ olur.

7.8 Dioksijenin ($^1O_2$) en düşük enerjili singlet hâlinin moleküler orbital (MO) diyagramını çizin ve bağ mertebesini hesaplayınız.

- Bu hâlde eşleşmemiş elektron yoktur!

7.9 Triplet oksijeni singlet oksijene uyarmak için gereken ışığın dalga boyu 1270 nm ise bu geçiş için gereken enerjiyi (kJ/mol cinsinden) hesaplayınız.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **7.1:** 18 π -elektronu.
- **7.2:** Koordinasyon sayıları: bakır **4**, titanyum **5**, silisyum **6**, seryum **8**.
- **7.3:** Yükseltgenme basamakları: **2:** +2; **3:** +4; **5:** +4.
- **7.4:** Oktahedral: **4**; kare prizma: **5**; kare piramidal: **3**; kare düzlemsel: **2**.
- **7.5:** **2:** p; **3:** d; **4:** d; **5:** d.
- **7.6:** Si^{4+} : $1s^2 2s^2 2p^6$. Altı kuantum sayısı kümesi, her durumda her iki işaret de alınmak üzere, $(2, 1, -1, \pm \frac{1}{2})$, $(2, 1, 0, \pm \frac{1}{2})$ ve $(2, 1, +1, \pm \frac{1}{2})$ şeklindedir.
- **7.7:** Verilen örnek dâhil altı ürün: F_4 , F_3G , *cis*- F_2G_2 , *trans*- F_2G_2 , FG_3 ve G_4 .
- **7.8:** Dolu orbitallerdeki en yüksek enerjili iki elektronu, eş enerjili π^* orbitallerinden birinde eşleştiriniz; diğerini boş bırakınız. Bağ mertebesi: **2**.

- 7.9: 94.2 kJ mol^{-1} .

Çözüm

7.1 — Vurgulanan çevrimdeki elektronlar

1 bileşiği, molekül formülü $\text{C}_{32}\text{H}_{18}\text{N}_8$ olan metallsiz ftalosiyandır, H_2Pc .

SMILES: c12[nH]c(c3cccc32)nc2nc(c3cccc32)nc2[nH]c(c3cccc32)nc2nc(c3cccc32)n1

Kalın çizgilerle belirtilen konjuge çevrim dokuz çift bağ içerir. Her biri iki π -elektronu katkısı yapar:

$$N_{\pi} = 9(2) = 18.$$

Bu sayı, $n = 4$ için Hückel'in $4n + 2$ kuralını da sağlar. Sayım, vurgulanan çevrimle ilgili olduğundan geriye kalan benzenoid bağlar hesaba katılmaz.

7.2 — Koordinasyon sayıları

Her ftalosiyanın ligandı, içe dönük dört azot atomu üzerinden koordine olur. Koordinasyon sayısı, doğrudan bağlı donör atomların sayısıdır; tek bir donör atomuna olan çoklu bağ da yalnızca bir katkı yapar.

Bileşik	Merkez atomunu çevreleyen donör atomlar	Koordinasyon sayısı
2, bakır(II) ftalosiyanın	Dört azot atomu	4
3, oksotitanyum(IV) ftalosiyanın	Dört azot atomu ve bir oksijen atomu	5
4, dikloridosilisyum(IV) ftalosiyanın	Dört azot atomu ve iki klor atomu	6
5, bis(ftalosiyanınato)seryum(IV)	İki ligandın her birinden dört azot atomu	8

Aşağıdaki SMILES gösterimleri, yapıları ve koordinasyon bağlanmalarını belirtir. → okları, donörden merkez atomuna yönelen koordinatif bağları gösterir. Uzaysal geometrileri 7.4'te belirtilmiştir.

- **2 — Bakır(II) ftalosiyanın, CuPc :**

[Cu+2]1234.c56[n-]->1c(c7cccc75)nc5n->2c(c7cccc75)nc5[n-]->3c(c7cccc75)nc5n->4c(c7cccc75)n6

- **3 — Oksotitanyum(IV) ftalosiyanın (titanil ftalosiyanın), TiOPc :**

[O-2]->[Ti+4]1234.c56[n-]->1c(c7cccc75)nc5n->2c(c7cccc75)nc5[n-]->3c(c7cccc75)nc5n->4c(c7cccc75)n6

- **4 — Dikloridosilisyum(IV) ftalosiyanın, SiCl_2Pc :**

Cl[Si-2]1234(Cl).c56n1c(c7cccc75)nc5[n+]2c(c7cccc75)nc5n3c(c7cccc75)nc5[n+]4c(c7cccc75)n6

- **5 — Bis(ftalosiyanınato)seryum(IV), $\text{Ce}(\text{Pc})_2$:**

[Ce+4]12345678.c9%10[n-]->1c(c%11cccc%119)nc9n->2c(c%11cccc%119)nc9[n-]->3c(c%11cccc%119)nc9n->4c(c%11cccc%119)n%10.c9%10[n-]->5c(c%11cccc%119)nc9n->6c(c%11cccc%119)nc9[n-]->7c(c%11cccc%119)nc9n->8c(c%11cccc%119)n%10

4 için normal bağlarla yazılan SMILES gösterimi, altı koordinasyonlu silisyumu temsil etmek üzere formal yük ayrımını kullanır. $\text{Si}-2$ ve iki $[\text{n}+]$ formal yükü, yükseltgenme basamaklarından farklıdır; silisyumun yükseltgenme basamağı +4'tür. 3 için iyonik koordinatif bağ gösterimi, titanyum-oksijen bağının çoklu bağ karakterini bütünüyle ifade etmeye çalışmadan uç okso grubunun bağlanmasını belirtir.

7.3 — Yükseltgenme basamakları

Metallsiz ftalosiyanın içteki iki N-H protonunun uzaklaştırılması, formülü $\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8^{2-}$ olan ftalosiyanınat(2-) ligandını, Pc^{2-} , verir.

SMILES: c12[n-]c(c3cccc32)nc2nc(c3cccc32)nc2[n-]c(c3cccc32)nc2nc(c3cccc32)n1

3'teki uç oksijen, SMILES gösterimi [O-2] olan bir oksit ligandır, O²⁻. Üç kompleks de nötr olduğundan yüklerinden şu sonuçlar elde edilir:

Bileşik	Yük dengesi	Merkez iyonu ve SMILES gösterimi	Yükseltgenme basamağı
2	$x - 2 = 0$	Bakır(II), Cu ²⁺ , [Cu+2]	+2
3	$x - 2 - 2 = 0$	Titanyum(IV), Ti ⁴⁺ , [Ti+4]	+4
5	$x + 2(-2) = 0$	Seryum(IV), Ce ⁴⁺ , [Ce+4]	+4

7.4 — Koordinasyon geometrileri

Geometri	Bileşik	İstenen çizimin açıklaması
Oktahedral	4	Dört azot donörü ekvatoryal kareyi oluşturur; iki klorür ligandı birbirine zıt eksenel konumlarda bulunur.
Kare prizma	5	Sekiz azot donörü, birbiriyle hizalı iki paralel kare oluşturur; seryum iki ftalosiyanın ligandının arasında bulunur.
Kare piramidal	3	Dört azot donörü kare tabanı oluşturur ve uç oksijen tepe konumunda bulunur.
Kare düzlemsel	2	Bakır ve dört azot donörü aynı düzlemde bulunur; donörler bakırı yaklaşık olarak bir karenin köşelerinde çevreler.

Dolayısıyla 4'teki iki eksenel klorür ligandı *trans* konumundadır. Bu uzaysal düzenlenmeler yalnızca SMILES dizgeleriyle belirtilmez.

7.5 — Manyetik özellikler

Eşleşmemiş elektronu olan bir tür paramanyetiktir; tüm elektronları eşleşmiş olan bir tür ise diyamanyetiktir. Buradaki ftalosiyanınat ligandları kapalı kabuklu dianyonlardır.

Bileşik	Merkez iyonunun elektron dizilimi	Eşleşmemiş elektron sayısı	Manyetik özellik
2	Cu ²⁺ : [Ar] 3d ⁹	1	p
3	Ti ⁴⁺ : [Ar], 3d ⁰	0	d
4	Si ⁴⁺ : [Ne]	0	d
5	Ce ⁴⁺ : [Xe], 4f ⁰	0	d

Bakır(II) için beş *d* orbitaline dağılan dokuz elektron, zorunlu olarak bir elektronu eşleşmemiş bırakır.

7.6 — Silisyumun elektron dizilimi ve kuantum sayıları

4'te ftalosiyanınat ligandının yükü -2, SMILES gösterimi [Cl-] olan her bir klorür iyonunun, Cl⁻, yükü ise -1'dir. Dolayısıyla,

$$x - 2 - 1 - 1 = 0 \implies x = +4.$$

Merkez iyonu, SMILES gösterimi [Si+4] olan silisyum(IV) iyonudur, Si⁴⁺. Silisyumun atom numarası 14 olduğundan bu iyonun 14 - 4 = 10 elektronu vardır:

$$1s^2 2s^2 2p^6 = [\text{Ne}].$$

Her 2*p* elektronu için *n* = 2 ve *l* = 1'dir. Olası üç orbital manyetik kuantum sayısı *m_l* = -1, 0, +1'dir. Her orbital, zıt spinli iki elektron içerir:

Elektron	<i>n</i>	<i>l</i>	<i>m_l</i>	<i>m_s</i>
1	2	1	-1	+ $\frac{1}{2}$
2	2	1	-1	- $\frac{1}{2}$
3	2	1	0	+ $\frac{1}{2}$
4	2	1	0	- $\frac{1}{2}$
5	2	1	+1	+ $\frac{1}{2}$
6	2	1	+1	- $\frac{1}{2}$

7.7 — İstatistiksel halkalaşma ürünleri

Dört yapı birimi, makrohalkanın çevresinde ardışık dört konumu işgal eder. **F** ve **G**'nin her biri simetrik olduğundan bunların kendi yönelimleri ek olasılıklar doğurmaz.

Her ürünü sorudaki dört kollu şemayı kullanarak çizin ve **üst, sağ, alt ve sol** bölümlerini aşağıdaki gibi doldurunuz:

Ürün	Üst	Sağ	Alt	Sol	Açıklama
F_4 , verilen	F	F	F	F	Dört F birimi
F_3G	F	F	F	G	Üç F birimi ve bir G birimi
<i>cis</i> - F_2G_2	F	F	G	G	Özdeş birimler komşu bölümlerde bulunur
<i>trans</i> - F_2G_2	F	G	F	G	Özdeş birimler karşılıklı bölümlerde bulunur
FG_3	F	G	G	G	Bir F birimi ve üç G birimi
G_4	G	G	G	G	Dört G birimi

Böylece, verilen F_4 'ün yanında **beş ek ürün** çizilmelidir.

Listenin eksiksiz olduğunu göstermek için ürünleri G birimlerinin sayısına göre sınıflandıralım:

- Sıfır veya dört G birimi, her biri için tek bir düzenlenme verir.
- Bir veya üç G birimi, her biri için tek bir düzenlenme verir; çünkü tüm yerleşimler döndürmeyle birbirine eşdeğer olur.
- İki G birimi, komşu veya karşılıklı olmak üzere iki düzenlenme verir.

Dolayısıyla,

$$N_{\text{farklı ürünler}} = 1 + 1 + 2 + 1 + 1 = \boxed{6}.$$

Yukarıdaki *cis/trans* etiketleri, sorunun terminolojisine uygundur. **F** ve **G**'yi tanımlayan gerçek süstitüentler belirtilmediğinden bu soyut ürünlerin, yapı birimleriyle yapılan betimlemelerinin ötesinde, tek bir moleküler adı veya kimyasal SMILES gösterimi yoktur.

7.8 — Singlet oksijenin MO diyagramı ve bağ mertebesi

Molekül, bağlanmayı gösteren SMILES dizgesi $O=O$ olan singlet dioksijendir, $^1O_2$. Normal SMILES gösterimi, spin çokluğunu veya orbital doluluğunu belirtmez; bunlar ayrıca belirtilmelidir.

12 değerlik elektronu vardır. Sorudaki eşleşmiş elektron gösterimine uygun olarak orbitalleri aşağıdaki gibi doldurunuz. Enerji yukarı doğru artar; her π satırındaki iki kutu eş enerjili orbitalleri gösterir.

MO düzeyi, en yüksekten başlayarak	Doluluk
$\sigma^*(2p_z)$	[]
$\pi^*(2p)$, eş enerjili iki orbital	[↑↓] []
$\pi(2p)$, eş enerjili iki orbital	[↑↓] [↑↓]
$\sigma(2p_z)$	[↑↓]
$\sigma^*(2s)$	[↑↓]
$\sigma(2s)$	[↑↓]

Eş enerjili π^* kutularından herhangi biri dolu gösterilebilir. Dolu iç kabuk orbitalleri, $\sigma(1s)^2\sigma^*(1s)^2$, tabloda gösterilmemiştir; bunların bağlayıcı ve karşı bağlayıcı katkıları birbirini götürür.

İstenen diyagramda tüm elektronlar eşleşmiştir; dolayısıyla

$$S = 0, \quad 2S + 1 = 1.$$

Bağlayıcı ve karşı bağlayıcı değerlik elektronlarının sayıları şöyledir:

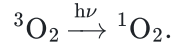
$$N_b = 2 + 2 + 4 = 8, \quad N_{ab} = 2 + 2 = 4.$$

Dolayısıyla,

$$\text{Bağ mertebesi} = \frac{N_b - N_{ab}}{2} = \frac{8 - 4}{2} = 2.$$

7.9 — Tripletten singlete uyarılma enerjisi

Triplet dioksijenin, $^3\text{O}_2$, bağlanmayı gösteren SMILES dizgesi de aynıdır: $\text{O}=\text{O}$; triplet elektronik hâli ayrıca belirtilmelidir. Uyarılma şöyledir:



Molekül başına bir foton soğurulduğunda,

$$E_{\text{foton}} = \frac{hc}{\lambda}, \quad E_{\text{molar}} = \frac{N_A hc}{\lambda}.$$

Standart SI sabitleri

$$\begin{aligned} h &= 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}, \\ c &= 2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}, \\ N_A &= 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}, \end{aligned}$$

ve

$$\lambda = 1270 \text{ nm} = 1.270 \times 10^{-6} \text{ m},$$

kullanılarak

$$E_{\text{foton}} = \frac{(6.62607015 \times 10^{-34})(2.99792458 \times 10^8)}{1.270 \times 10^{-6}} = 1.56413 \times 10^{-19} \text{ J}.$$

elde edilir. Böylece,

$$E_{\text{molar}} = (1.56413 \times 10^{-19})(6.02214076 \times 10^{23}) = 9.41941 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1},$$

ya da

$$E_{\text{molar}} = 94.2 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

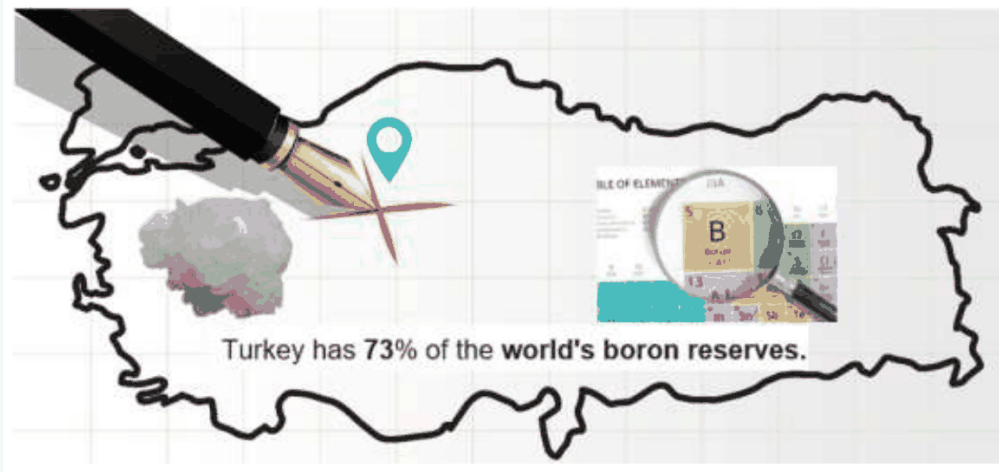
Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 8: Bor Bileşikleri ve Hidrojen Depolama

Toplam puanın %14'ü

Soru	8.1	8.2	8.3	8.4	8.5	8.6	8.7	8.8	Toplam
Puan	3	3	4	4	4	4	6	3	58
Soru	8.9	8.10	8.11	8.12	8.13	8.14	8.15	8.16	
Puan	2	3	2	4	4	4	2	2	
Soru	8.17								
Puan	4								

Soru 8. Bor Bileşikleri ve Hidrojen Depolama



Sodyum borohidrür (NaBH_4) ve amonyak boran (BNH_6), üzerinde en çok çalışılan kimyasal hidrojen depolama malzemeleridir. Bu soruda bor kimyasını ve bor bileşiklerinin hidrojen depolama malzemesi olarak kullanımını inceleyeceksiniz.

Boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n \text{H}_2\text{O}$), Türkiye'de Eti Maden tarafından üretilen bir bor mineralidir. NaBH_4 , susuz boraksın silisyum dioksit (silika) varlığında, yüksek basınçlı hidrojen gazı altında, 700°C 'de metalik sodyumla indirgenmesiyle sentezlenebilir; bu yöntem Bayer prosesi olarak adlandırılır. Bu proseste hidrojenin tamamı NaBH_4 içinde depolanır. Öte yandan, amonyak boranın (BNH_6), NaBH_4 ile amonyum sülfatın kuru tetrahidrofuran (THF) içinde 40°C 'deki tepkimesiyle sentezlenebildiği gösterilmiştir (**İpucu:** Yan ürünlerden biri olarak yanıcı gaz oluştuğundan, BNH_6 sentezi iyi havalandırılan bir çeker ocakta gerçekleştirilmelidir). NaBH_4 iyonik bir bileşik iken amonyak boran bir Lewis asit–baz katılma bileşiğidir.

8.1. Susuz borakstan NaBH_4 sentezi için denkleştirilmiş bir kimyasal denklem yazınız.

8.2. NaBH_4 'ten amonyak boran sentezi için denkleştirilmiş bir kimyasal denklem yazınız.

8.3. BH_4^- iyonunun ve BNH_6 molekülünün molekül geometrilerini çiziniz.

8.4. NaBH_4 ve BNH_6 'nın hidrojen içeriğini kütlece yüzde (wt%) olarak hesaplayınız.

Her iki bileşikte depolanan hidrojen, oda sıcaklığında uygun bir katalizör varlığında hidroliz tepkimeleriyle açığa çıkarılabilir. Hidroliz tepkimelerinde, 1 mol NaBH_4 ve BNH_6 'nın hidrolizinden sırasıyla 4 ve 3 mol H_2 gazı açığa çıkar ve B-O bağları içeren metaborat anyonu oluşur.

8.5. NaBH_4 ve BNH_6 'nın hidrolizi için denkleştirilmiş kimyasal denklemleri yazınız.

En basit kararlı boratlardan biri dibor trioksittir (B_2O_3). B-O bağları içeren halkalı yapılara sahip $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$ gibi daha büyük boratlar oluşabilir. B_2O_3 asidik bir bileşik olduğundan suyla kolayca tepkimeye girerek borik asit (H_3BO_3) oluşturur. Öte yandan, B_2O_3 'ün amonyakla yüksek sıcaklık ve yüksek basınçtaki tepkimesi, dönüşümlü olarak sıralanmış B ve N atomlarından oluşan, grafit benzeri düzlemsel tabakalar içeren iki boyutlu bor nitrür verir.

8.6. Borik asit ve bor nitrür sentezi için denkleştirilmiş kimyasal denklemleri yazınız.

8.7. $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$ iyonunun, borik asidin ve tek bir iki boyutlu bor nitrür tabakasının molekül yapılarını çiziniz. **İpucu:** Bor nitrür yapısında en az 10 B atomu gösteriniz.

Ayrıca, boranlar olarak adlandırılan B-H bileşikleri, bor bileşiklerinin önemli bir sınıfını oluşturur. En basit kararlı boran diborandır (B_2H_6) ve daha büyük boranların birçoğu diboranın piroliziyle hazırlanabilir. Diboran, bir bor halojenür ile bir hidrür kaynağının metatez tepkimesiyle sentezlenebilir.

8.8. BF_3 ile LiBH_4 'ün tepkimesinden diboran sentezi için denkleştirilmiş bir kimyasal denklem yazınız. **İpucu:** Her iki ürün de bor bileşiğidir.

8.9. Diboran molekülünün molekül geometrisini çiziniz. **İpucu:** Yapıda B-B bağı yoktur.

BH_3 (boran), kararsız ve çok reaktif bir moleküldür. Bu nedenle, olağan koşullarda BH_3 olarak izole edilmesi mümkün değildir. Ancak karbon monoksitle tepkimeye girerek boranın bir katılma bileşiği olan boran karbonil (BH_3CO) bileşiğini oluşturması yoluyla kararlı hâle getirilebilir. BH_3CO 'nun hazırlanması, boran molekülünün olası varlığına işaret ettiğinden boranların kimyasının araştırılmasında önemli bir rol oynar.

8.10. $\text{BH}_3\text{—CO}$ molekülünün Lewis nokta yapısını formal yükleri göstererek çiziniz.

8.11. BH_3 ile CO arasında bağ oluştuğunda, CO molekülünün C—O bağında cevap kâğıdınızda verilen ifadelerden hangisinde belirtilen durum gözlenir? Doğru kutuyu işaretleyiniz.

- ☐ BH_3 'ten CO 'ya π geri bağı olacağından bağ uzar.
- ☐ CO , π bağ elektronlarını BH_3 'e bağışladığından bağ uzar.
- ☐ CO , esas olarak bağ yapmayan elektronlarını BH_3 'e bağışladığından bağda değişiklik olmaz veya çok az değişiklik olur.
- ☐ CO , π^* karşıt bağ elektronlarını BH_3 'e bağışladığından bağ kısalır.

Borazin, tek ve çift bağlarla bağlanmış halkalı B—N birimleri ile bu atomlara bağlı hidrojen atomlarından oluşur; molekül formülü $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ 'dır ve benzenle aynı yapıdadır. Borazin, amonyum klorür ile bor triklorürün tepkimesinden borazinin simetrik olarak üç klorla süstitüe edilmiş türevlerinin ($\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$) sentezini ve ardından $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$ 'ün THF içinde LiBH_4 ile indirgenmesini içeren iki basamaklı bir yöntemle sentezlenebilir.

8.12. THF (tetrahidrofuran) içinde amonyum klorürden başlayarak iki basamakta borazin sentezi için denkleştirilmiş kimyasal denklemleri yazınız. **İpucu:** THF, bir Lewis asit–baz katılma bileşiği oluşturarak ürünlerden birini kararlı hâle getirir.

8.13. Borazinin ve simetrik olarak üç klorla süstitüe edilmiş türevinin molekül yapılarını çiziniz.

Katalizörler, tepkimelerin daha düşük enerjili bir yoldan ilerlemesini sağlayarak tepkime hızını artıran maddelerdir. Katalizörlerin katalitik etkinliği genellikle çevrim frekansı (TOF) ile belirlenir; bu değer, ürünün mol miktarının aktif katalizörün mol miktarına ve zamana bölünmesiyle hesaplanır ($\text{TOF} = \frac{\text{ürünün mol miktarı}}{(\text{katalizörün mol miktarı} \times \text{zaman})}$). Tipik bir BNH_6 hidrolizi, 10.0 mL su içinde 100.0 mM BNH_6 ve 5.0 mg CuPt/C katalizörü (karbon siyahı üzerinde desteklenmiş, kütlece %8.2 Pt atomu içeren CuPt alaşım nanoparçacıkları) kullanılarak gerçekleştirildi. 5 dakikada 67.25 mL hidrojen gazı oluştu.

8.14. Katalitik tepkimenin standart koşullarda (1 atm ve 273.15 K) gerçekleştirildiğini varsayarak, oluşan hidrojen gazının hacmini dikkate alıp BNH_6 'nın hidrolizinde CuPt/C katalizörünün TOF (min^{-1}) değerini yalnızca Pt atomları üzerinden hesaplayınız.

Sentezlenen Cu_xPt_y alaşım nanoparçacıklarının (alt indisler, alaşım yapısındaki atomların mol yüzdelerini gösterir) ayrıntılı kristal analizi sonucunda, yüzey merkezli kübik (fcc) birim hücrenin Pt atomlarından oluştuğu belirlenmiştir ve Cu_xPt_y yer alan alaşım nanoparçacıklarını oluşturmak için fcc birim hücrenin yüzeylerindeki Pt atomlarının yerini Cu atomlarının aldığı varsayılmaktadır. Bu bilgilere göre aşağıdaki soruları cevaplayınız.

8.15. Cu_xPt_y 'deki x ve y 'yi bularak alaşım nanoparçacıklarının bileşimini belirleyiniz.

8.16. Cu_xPt_y alaşım nanoparçacıklarının tarif edilen kristal birim hücresinin şeklini, birim hücredeki tüm atomların konumlarını göstererek çiziniz.

8.17. Başka bir alaşım Cu_2Pt_1 bileşimine sahiptir. Bu alaşımın da kenar uzunluğu 380 pm olan bir fcc birim hücreye sahip olduğunu, ancak Cu ve Pt atomlarının atom konumlarına rastgele dağıldığını varsayınız. Bu alaşımın yoğunluğunu g/cm^3 cinsinden hesaplayınız.

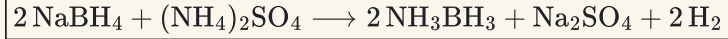
Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **8.1.**



• 8.2.



- 8.3. Borohidrür iyonu, $[\text{BH}_4^-]$: **dörtüzlü**. Amonyak boran, $[\text{NH}_3^+][\text{BH}_3^-]$: her merkezde üç H atomu ve tek bir B—N bağı ile **hem B hem de N çevresinde yaklaşık dörtüzlü koordinasyon**.

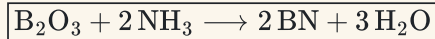
• 8.4.

$$w_{\text{H}}(\text{NaBH}_4) = 10.66\%, \quad w_{\text{H}}(\text{BNH}_6) = 19.59\%$$

• 8.5.

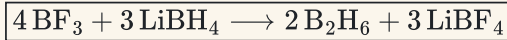


• 8.6.

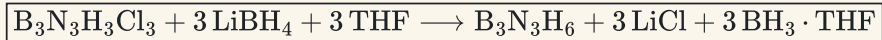
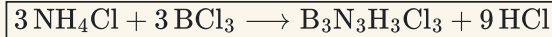


- 8.7. Halkalı trimetaborat iyonu, $[\text{O}^-]\text{B}1\text{OB}([\text{O}^-])\text{OB}([\text{O}^-])\text{O}1$: her B üzerinde bir uç O^- bulunan, B ve O atomlarının dönüşümlü sıralandığı altı üyeli bir B—O halkası. Borik asit, $\text{OB}(\text{O})\text{O}$: üçgen düzlemsel $\text{B}(\text{OH})_3$. Hekzagonal bor nitrür: köşelerinde dönüşümlü olarak B ve N bulunan düzlemsel bir bal peteği tabakası; yedi kaynaşmış altıgenden oluşan bir parça **12 B ve 12 N atomu** içerir. Uzayıp giden tabakanın sonlu bir moleküler SMILES gösterimi yoktur.

• 8.8.



- 8.9. Diboranda **dört uç H atomu ve iki köprü H atomu** bulunur; iki adet üç merkezli, iki elektronlu B—H—B bağı vardır ve doğrudan bir B—B bağı yoktur. Şematik bağlanırlık dizgesi $[\text{BH}_2]1[\text{H}][\text{BH}_2][\text{H}]1$ şeklindedir; bu gösterimin çok merkezli bağlara ilişkin sınırlaması aşağıda açıklanmıştır.
- 8.10. Boran karbonil, $[\text{BH}_3^-]\text{C}\#[\text{O}^+]$: üç B—H tek bağı, bir B—C tek bağı ve bir $\text{C}\equiv\text{O}$ üçlü bağı. O üzerinde bir ortaklanmamış elektron çifti bulunur. Formal yükler: **B = -1, C = 0, O = +1; tüm H atomları = 0**.
- 8.11. **Üçüncü ifade**: "CO, esas olarak bağ yapmayan elektronlarını BH_3 'e bağışladığından bağda değişiklik olmaz veya çok az değişiklik olur."
- 8.12.



- 8.13. Borazin: her atom üzerinde bir H bulunan, B/N atomlarının dönüşümlü sıralandığı düzlemsel, altı üyeli bir halka. Bir Kekulé katkı yapısının SMILES gösterimi $[\text{BH}-]1=[\text{NH}^+][\text{BH}-]=[\text{NH}^+][\text{BH}-]=[\text{NH}^+]1$ şeklindedir. **B,B',B''-trikloro türevinde** üç B atomunun tümünde Cl, üç N atomunun tümünde H bulunur: $[\text{B}-]1(\text{Cl})=[\text{NH}^+][\text{B}-](\text{Cl})=[\text{NH}^+][\text{B}-](\text{Cl})=[\text{NH}^+]1$.

• 8.14.

$$\text{TOF} = 285.5 \text{ min}^{-1} \approx 2.9 \times 10^2 \text{ min}^{-1}$$

• 8.15.

$$x = 75, \quad y = 25$$

Dolayısıyla atomik bileşim $\text{Cu}_{75}\text{Pt}_{25}$, en basit atom oranı ise Cu_3Pt 'dir.

- 8.16. **Sekiz köşesinin tümünde Pt ve altı yüzünün tümünün merkezlerinde Cu** bulunan bir küp çizin.

• 8.17.

$$\rho = 13.0 \text{ g cm}^{-3}$$

Çözüm

Soruda atom kütleleri veya sabitler tablosu verilmemiştir. Sayısal hesaplamalarda aşağıdaki standart değerler kullanılmıştır:

Element	H	B	N	Na	Cu	Pt
Molar atom kütlesi / g mol^{-1}	1.008	10.81	14.01	22.99	63.55	195.08

$$R = 0.0820574 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

Aşağıda geçen küçük moleküller dihidrojen $[\text{H}][\text{H}]$, su O , amonyak N , hidrojen klorür Cl ve tetrahidrofurandır (THF) C1CCOC1 . Tuzların SMILES gösterimlerinde nokta, iyonik bileşenleri ayırır. Uzayıp giden ağ yapılı katıların tek ve sonlu bir moleküler SMILES gösterimi yoktur; bunların formülleri ve yapıları doğrudan belirtilmiştir.

8.1. Sodyum borohidrür sentezi

Oksijen içeren yan ürün sodyum metasilikattır, Na_2SiO_3 . Susuz boraksın bir formül birimindeki dört B atomunun tamamı sodyum borohidrüre, $[\text{Na}+].[\text{BH}_4-]$, dönüşür.

Silikanın, dolayısıyla sodyum metasilikatın katsayısı s olsun. Oksijen denkleğinden

$$7 + 2s = 3s \Rightarrow s = 7.$$

elde edilir. Dört formül birimi NaBH_4 için gereken 16 H atomu, sekiz hidrojen molekülünden sağlanır. Bu durumda sodyum denkleğ

$$2 + n_{\text{Na}} = 4 + 2(7) \Rightarrow n_{\text{Na}} = 16.$$

olmasını gerektirir. Dolayısıyla, 700°C 'de yüksek basınçlı hidrojen altında,

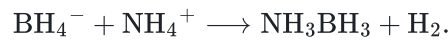


Susuz sodyum tetraborat, silika ve sodyum metasilikat ağ yapılı katılardır; sonlu bir moleküler SMILES gösterimi bunların katı yapılarını tanımlamaz.

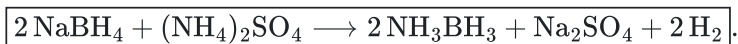
8.2. Amonyak boran sentezi

B'ye bağlı bir hidrojen ile bir amonyum iyonundan gelen bir hidrojen birleşerek hidrojen gazını oluşturur. Geriye kalan amonyak ve boran birimleri, Lewis asit–baz katılma bileşliği olan amonyak boranı, $[\text{NH}_3+].[\text{BH}_3-]$, oluşturur.

Net iyon denklemi şöyledir:



Amonyum iyonu $[\text{NH}_4+]$ şeklindedir. Amonyum sülfat iki amonyum iyonu içerdiğinden,



Tepkime, kuru THF içinde 40°C 'de gerçekleştirilir. Yanıcı gaz yan ürünü dihidrojendir.

Tuzlar amonyum sülfat, $[\text{NH}_4+].[\text{NH}_4+].[\text{O-}]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O-}]$, ve sodyum sülfattır, $[\text{Na}+].[\text{Na}+].[\text{O-}]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O-}]$.

8.3. Borohidrür ve amonyak boranın geometrileri

Borohidrür iyonunda, $[\text{BH}_4-]$, B'nin dört bağ elektron çifti vardır ve ortaklanmamış elektron çifti yoktur. Bu nedenle VSEPR, dörtyüzlü bir düzenlenme öngörür:

$$\angle \text{H}-\text{B}-\text{H} \approx 109.5^\circ.$$

Çizim için B'yi merkeze yerleştiriniz; iki B–H bağı sayfa düzleminde, birini okuyucuya doğru yönelen dolu kama, diğerini ise arkaya doğru yönelen kesik çizgili kama olarak gösteriniz. Yapıyı köşeli parantez içine alıp toplam negatif yükü belirtiniz.

Amonyak boranda, $[\text{NH}_3^+][\text{BH}_3^-]$, azot, ortaklanmamış elektron çiftini elektronca eksik bora bağışlar. Böylece her merkezde dört bağ bulunur: üçü H'ye, biri diğer merkez atomuna uzanır. Her iki merkezin koordinasyonu da yaklaşık dörtüzlüdür.

Her iki ucunun çevresinde üç H atomunun dörtüzlü düzende yer aldığı bir B—N tek bağı çiziniz. Bu bağ çevresinde şaşırtmalı bir konformasyon uygun bir çizimdir. SMILES, bağlanırlığı ve formal yükleri belirtir ancak bu konformasyonu belirlemez.

8.4. Hidrojenin kütlece yüzdeleri

Hidrojenin kütlece yüzdesi şöyledir:

$$w_{\text{H}} = \frac{\text{bileşiğin bir molündeki H kütlesi}}{\text{bileşiğin molar kütlesi}} \times 100\%.$$

Sodyum borohidrür için,

$$M(\text{NaBH}_4) = 22.99 + 10.81 + 4(1.008) = 37.832 \text{ g mol}^{-1},$$

dolayısıyla

$$w_{\text{H}}(\text{NaBH}_4) = \frac{4(1.008)}{37.832} \times 100\% = 10.66\%.$$

Amonyak boran için,

$$M(\text{BNH}_6) = 10.81 + 14.01 + 6(1.008) = 30.868 \text{ g mol}^{-1},$$

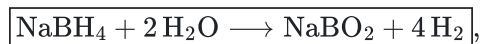
ve

$$w_{\text{H}}(\text{BNH}_6) = \frac{6(1.008)}{30.868} \times 100\% = 19.59\%.$$

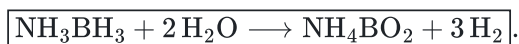
Bunlar bileşiklerin kendilerinin hidrojen içerikleridir.

8.5. Hidroliz tepkimeleri

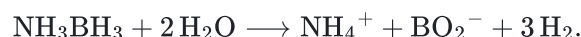
Soruda belirtilen metaborat ürünleri kullanıldığında,



ve



İkinci denklem eşdeğer olarak şöyle yazılabilir:

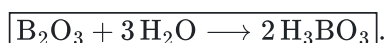


Ürünler sodyum metaborat ve amonyum metaborattır. **Metaborat iyonunun** biçimsel bir monomerik Lewis gösterimi $[\text{B}-](=\text{O})=\text{O}$ şeklindedir; buna karşılık gelen formül birimi SMILES gösterimleri $[\text{Na}+].[\text{B}-](=\text{O})=\text{O}$ ve $[\text{NH}_4+].[\text{B}-](=\text{O})=\text{O}$ şeklindedir. Bu formül birimi gösterimleri hidrasyonu veya kondense borat yapılarını tanımlamaz.

Her iki denklemde de her element korunur ve belirtilen dört ve üç eşdeğer hidrojen elde edilir. Gaz olarak açığa çıkan hidrojenin bir kısmı sudan geldiğinden, gaz verimi yalnızca 8.4'te hesaplanan başlangıç hidrojen kütle içeriğinden ibaret değildir.

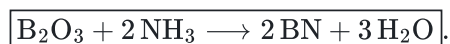
8.6. Borik asit ve bor nitrür oluşumu

Asidik oksidin hidrasyonu **borik asit**, $\text{OB}(\text{O})\text{O}$, verir:



Yapı formülü $\text{B}(\text{OH})_3$ 'tür.

Yüksek sıcaklık ve basınçta amonyakla tepkime, bor nitrür ve su verir:



Her iki B atomu nitrürün bir parçası olurken üç O atomu, üç su molekülü içinde ayrılır.

8.7. Borat iyonunun, borik asidin ve bor nitrürün yapıları

Halkalı trimetaborat iyonu, $B_3O_6^{3-}$, SMILES $[O-]B1OB([O-])OB([O-])O1$, için:

- B—O—B—O—B—O sıralamasına sahip altı üyeli bir halka çiziniz.
- Her B'ye ek bir uç O atomu bağlayınız.
- Her uç O'ya -1 formal yük veriniz; üç köprü O atomu nötrdür.
- Her B, üç O atomuna bağlıdır ve yaklaşık üçgen düzlemsel koordinasyona sahiptir.

Böylece üç B atomu, altı O atomu ve -3 toplam yük elde edilir.

Borik asit, $OB(O)O$, için üç hidroksil grubuna bağlı bir merkez B çiziniz:



B atomu ve ona doğrudan bağlı üç O atomu aynı düzlemde bulunur; O—B—O açıları yaklaşık 120° 'dir. Her O bir H taşır.

Bir **hekzagonal bor nitrür tabakası** için kaynaşmış altıgenlerden oluşan düzlemsel bir bal peteği çiziniz. Ardışık köşeleri dönüşümlü olarak B ve N ile etiketleyiniz; böylece her bağ farklı türde atomları birleştirir. Her B'nin üç N komşusu, her N'nin de üç B komşusu vardır.

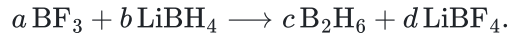
İstenen boyutu sağlayan kesin bir parça, merkezde bir altıgen çizilip altı kenarının her birine bir altıgen kaynaştırılarak elde edilir. Ortaya çıkan yedi altıgenli parçada **24 köşe: 12 B ve 12 N atomu** bulunur. Parçanın çevresinde örgünün devam ettiğini belirtiniz. Sonsuz bir tabaka, sonlu bir moleküler SMILES ile kodlanamaz.

8.8. Diboran sentezi

Tepkimeye giren maddeler **bor triflorür**, BF_3 , ve **lityum borohidrürdür**, $[Li^+].[BH_4^-]$.

İpucu, lityum içeren ürünün bor içermeyen bir ürün değil, **lityum tetrafloroborat**, $[Li^+].[B-](F)(F)(F)F$, olduğunu gösterir.

Şöyle yazalım:

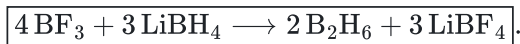


Lityum, flor ve hidrojen denklikleri şu ilişkileri verir:

$$b = d, \quad 3a = 4d, \quad 4b = 6c.$$

En küçük tam sayı katsayılar $a = 4$, $b = d = 3$, $c = 2$ 'dir. Bor denkliği de sağlanır: $4 + 3 = 2(2) + 3$.

Böylece,



8.9. Diboranın geometrisi ve bağ yapısı

Diboran, B_2H_6 , dört uç H atomu ve iki köprü H atomu içerir.

Doğru bir çizim için:

1. İki B atomunu yatay doğrultuda birbirinden ayrı yerleştiriniz.
2. Her B'ye iki uç H atomu bağlayınız. Her iki B atomu ve dört uç H atomunun tamamı aynı düzlemde bulunur.
3. B atomlarının arasında simetrik olarak, bir köprü H'yi bu düzlemin üzerine, diğerini altına yerleştiriniz.
4. Üç merkezli bir köprüyü göstermek için her köprü H'yi her iki B atomuna bağlayınız. Doğrudan bir B—B bağı çizmeyiniz.

Her iki B atomunu ve her iki köprü H atomunu içeren düzlem, dört uç H atomunu içeren düzleme diktir. İdealleştirilmiş molekül D_{2h} simetrisine sahiptir.

12 değerlik elektronu şu şekilde dağılır:

$$4 \text{ uç iki merkezli bağ} \times 2e^- + 2 \text{ üç merkezli köprü} \times 2e^- = 12e^-.$$

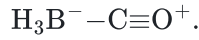
Şematik bir bağlanırlık dizgesi $[BH_2]1[H][BH_2][H]1$ şeklindedir. **Bu, bağ yapısının gerçeğe uygun, olağan ve değerlik kurallarına uyan bir SMILES gösterimi değildir:** standart SMILES, üç merkezli, iki elektronlu bir bağı doğrudan ifade edemez. Özellikle, her köprü H'nin birbirinden bağımsız iki olağan kovalent bağ yaptığı

düşünülmemelidir.

8.10. Boran karbonilin Lewis yapısı

Tepkimeye giren maddeler **boran**, $[BH_3]$, ve **karbon monoksittir**, $[C-]\#[O+]$. Karbon monoksitin karbon merkezli ortaklanmamış elektron çifti, B ile bağı oluşturur.

Ürün **boran karbonildir**, $[BH_3-]C\#[O+]$; bağlanırlığı şöyledir:



Üç B—H tek bağı, bir B—C tek bağı, bir C≡O üçlü bağı ve **O üzerinde bir ortaklanmamış elektron çifti** çiziniz. Bu Lewis yapısında B veya C üzerinde ortaklanmamış elektron çifti yoktur.

Şu bağıntı kullanıldığında,

$$FC = (\text{değerlik elektronları}) - (\text{bağ yapmayan elektronlar}) - \frac{1}{2}(\text{bağ elektronları}),$$

formal yükler şöyledir:

$$FC(B) = 3 - 0 - 4 = -1,$$

$$FC(C) = 4 - 0 - 4 = 0,$$

$$FC(O) = 6 - 2 - 3 = +1,$$

$$FC(H) = 1 - 0 - 1 = 0.$$

Toplam yük sıfırdır. B yaklaşık dörtyüzlüdür ve B—C—O düzenlenmesi yaklaşık doğrusaldır.

8.11. Karbon–oksijen bağı üzerindeki etki

Doğru seçenek şöyledir:

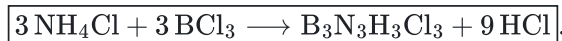
CO, esas olarak bağ yapmayan elektronlarını BH_3 'e bağışladığından bağda değişiklik olmaz veya çok az değişiklik olur.

Bağış, karbon monoksitin ağırlıklı olarak karbon merkezli, yaklaşık olarak bağ yapmayan σ orbitalinden gerçekleşir. Bu nedenle C—O bağında yalnızca küçük bir değişiklik meydana getirir. Elektronca eksik boran, birinci seçenekte öne sürülen belirgin π geri bağışını sağlayamaz.

8.12. Borazinin iki basamaklı sentezi

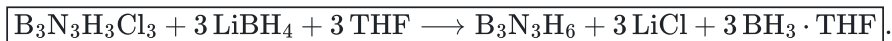
Başlangıç maddeleri **amonyum klorür**, $[NH_4+]$. $[Cl-]$, ve **bor triklorürdür**, $Cl_3B(Cl)Cl$.

Birinci basamakta, üç B atomu ve üç N atomu altı üyeli halkayı oluşturur. Her B bir Cl'yi, her N ise bir H'yi korur. Geriye kalan H ve Cl atomları hidrojen klorürü oluşturur:



Her iki tarafta da 12 H atomu ve 12 Cl atomu vardır.

İkinci basamakta, B'ye bağlı üç Cl atomunun yerini H alır. Her borohidrür bu yer değiştirme için bir hidrür sağlar ve geride THF tarafından tutulan bir boran birimi bırakır:



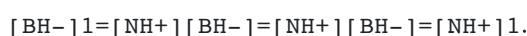
Yan ürünler **lityum klorür**, $[Li+]$. $[Cl-]$, ve **boran–tetrahidrofuran katılma bileşiğidir**, $[BH_3-][O+]1CCCC1$.

İkincisinde, THF'nin oksijenindeki bir ortaklanmamış elektron çifti B ile bağı oluşturur. Bu, ipucunda belirtilen Lewis asit–baz etkileşimiyle kararlı hâle gelme olayıdır.

8.13. Borazinin ve klorlu türevinin yapıları

Borazin, $B_3N_3H_6$, dönüşümlü olarak sıralanmış B ve N atomlarından oluşan düzlemsel, altı üyeli bir halkaya sahiptir. Halka boyunca dönüşümlü tek ve çift bağlar çiziniz ve her halka atomuna bir H bağlayınız.

Bir Kekulé Lewis katkı yapısı şu şekilde kodlanır:



Her B ve N yaklaşık üçgen düzlemseldir. Gerçek halkadaki bağ yapısı delokalizedir; SMILES, lokalize Lewis katkı yapılarından birini seçer.

B,B',B''-trikloroborazin, $B_3N_3H_3Cl_3$, için aynı halkayı koruyunuz ve her B'ye bağlı H'yi Cl ile değiştiriniz. Üç N atomunun tümü H atomlarını korur:

$$[B-]1(Cl)=[NH+][B-](Cl)=[NH+][B-](Cl)=[NH+]1.$$

Bu dizgilerdeki negatif B ve pozitif N yükleri, dönüşümlü çift bağlar içeren seçilmiş katkı yapılarının formal yükleridir. Her bir B ve N'nin toplam bağ mertebesi dört olduğundan bu yükler ortaya çıkar.

Klor sübstitüentleri B konumlarında bulunur; çünkü birinci sentez basamağı B-Cl bağlarını korur, ikinci basamak ise bu bağları B-H'ye indirger.

8.14. Çevrim frekansı

Hidrojen miktarı ideal gaz denkleminde bulunur:

$$n_{H_2} = \frac{PV}{RT} = \frac{(1.000 \text{ atm})(0.06725 \text{ L})}{(0.0820574 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(273.15 \text{ K})} = 3.00036 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Katalizördeki Pt kütlesi şöyledir:

$$m_{Pt} = (5.0 \times 10^{-3} \text{ g})(0.082) = 4.10 \times 10^{-4} \text{ g}.$$

Buradan

$$n_{Pt} = \frac{4.10 \times 10^{-4} \text{ g}}{195.08 \text{ g mol}^{-1}} = 2.10170 \times 10^{-6} \text{ mol}.$$

Verilen tanımda, ürün olan hidrojenin mol miktarı ve Pt atomlarının mol miktarı kullanılır:

$$TOF = \frac{n_{H_2}}{n_{Pt} t} = \frac{3.00036 \times 10^{-3}}{(2.10170 \times 10^{-6})(5)} = 285.5 \text{ min}^{-1}.$$

Dolayısıyla, katalizör kütlesinin ve Pt yüzdesinin hassasiyetine uygun olarak,

$$TOF \approx 2.9 \times 10^2 \text{ min}^{-1}.$$

Tutarlılık kontrolü için, başlangıçtaki amonyak boran miktarı şöyledir:

$$(0.1000 \text{ mol L}^{-1})(0.0100 \text{ L}) = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Tam hidroliz, ölçülen hacimle uyumlu olarak yaklaşık $3.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$ hidrojen verir.

8.15. Alaşım bileşimi

Küpün bir köşesindeki atom birim hücreye $1/8$, bir yüzünün merkezindeki atom ise $1/2$ katkıda bulunur.

Pt köşelerde olduğunda,

$$N_{Pt} = 8 \left(\frac{1}{8} \right) = 1.$$

Cu yüz merkezlerinde olduğunda,

$$N_{Cu} = 6 \left(\frac{1}{2} \right) = 3.$$

Hücre başına toplam dört atom vardır; dolayısıyla atom yüzdeleri şöyledir:

$$x = \frac{3}{4}(100) = 75, \quad y = \frac{1}{4}(100) = 25.$$

Bu nedenle,

$$Cu_{75}Pt_{25}, \quad x = 75, \quad y = 25.$$

En basit atom oranı Cu_3Pt 'dir.

8.16. Birim hücre çizimi

Şu atomları içeren bir küp çiziniz:

- **Sekiz Pt atomu:** her köşede bir tane.
- **Altı Cu atomu:** her yüzün merkezinde bir tane.

Kesirli koordinatlarda Pt atomları, $i, j, k \in \{0, 1\}$ olmak üzere tüm (i, j, k) köşelerinde bulunur. Cu atomları şu konumlarda bulunur:

$$\begin{aligned} & \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right), \quad \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1\right), \\ & \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right), \quad \left(\frac{1}{2}, 1, \frac{1}{2}\right), \\ & \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right), \quad \left(1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right). \end{aligned}$$

Küpün hacim merkezinde atom yoktur. Çizim, sınır üzerinde 14 atom konumu gösterir; bu atomların paylaşılması sonucunda hücre başına etkin içerik üç Cu ve bir Pt olur.

8.17. Konumları rastgele dolu olan alaşımın yoğunluğu

Geleneksel bir fcc birim hücresi dört atom konumu içerir. Cu_2Pt_1 bileşimi için ortalama konum dolulukları $2/3$ Cu ve $1/3$ Pt'dir. Dolayısıyla hücre başına ortalama sayılar şöyledir:

$$N_{\text{Cu}} = \frac{8}{3}, \quad N_{\text{Pt}} = \frac{4}{3}.$$

Bu kesirli değerler, konumları rastgele dolu çok sayıda hücre üzerinden alınan ortalamalardır.

Bir mol atom konumu başına ortalama molar kütle şöyledir:

$$\overline{M} = \frac{2M_{\text{Cu}} + M_{\text{Pt}}}{3} = \frac{2(63.55) + 195.08}{3} = 107.3933 \text{ g mol}^{-1}.$$

Buna göre birim hücre kütlesi şöyledir:

$$m_{\text{cell}} = \frac{4\overline{M}}{N_A} = \frac{4(107.3933)}{6.02214076 \times 10^{23}} = 7.13323 \times 10^{-22} \text{ g}.$$

Kenar uzunluğunu santimetreye dönüştürelim:

$$a = 380 \text{ pm} = 3.80 \times 10^{-8} \text{ cm}.$$

Ardından

$$V_{\text{cell}} = a^3 = (3.80 \times 10^{-8})^3 = 5.4872 \times 10^{-23} \text{ cm}^3.$$

Son olarak,

$$\rho = \frac{m_{\text{cell}}}{V_{\text{cell}}} = \frac{7.13323 \times 10^{-22}}{5.4872 \times 10^{-23}} = 13.0 \text{ g cm}^{-3}.$$

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

Soru 9: Ağır Metal İyonlarının Nicel Tayini

| Toplamın %12'si | Puanlar | 5 | 5 | 8 | 16 | 5 | 6 | 25 | 30 | 100 |

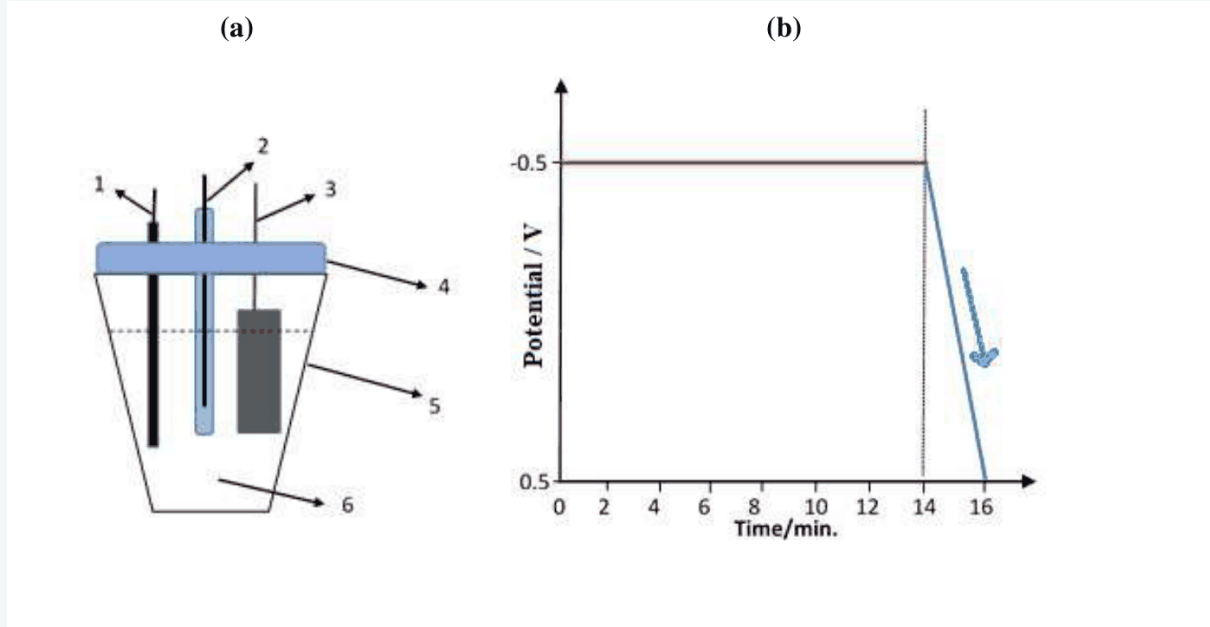
Soru 9. Ağır Metal İyonlarının Nicel Tayini

Bir fabrikanın atık su havuzundaki ağır metal iyonlarının nicel analizi için bir analist tarafından 298 K'de aşağıdaki adımlar uygulanmıştır:

Adım 1) Bir atık su havuzunun beş farklı bölgesinin her birinden 10 mL'lik örnekler alınmış, 100 mL'lik bir beherde birleştirilmiş ve ardından manyetik karıştırıcı kullanılarak 5 dakika boyunca karıştırılmıştır.

Adım 2) 100 mL'lik beherden 10 mL örnek çözeltisi alınmış ve karıştırılarak 142 mg Na_2SO_4 eklenmiş, ardından Şekil 1a'da görülen üç elektrotlu hücreye aktarılmıştır. Bu elektrokimyasal hücrede Pt tel, Ag/AgCl (3 M KCl) ve Pt levha sırasıyla çalışma elektrodu, referans elektrot ve karşıt elektrot olarak kullanılmıştır.

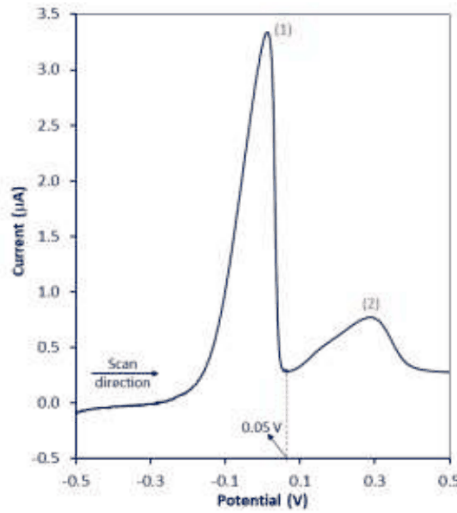
Adım 3) Bu elektrotlar bir potansiyostata bağlanmış ve Şekil 1b'de (yatay çizgi) görüldüğü gibi 14 dakika boyunca Ag/AgCl'ye göre -0.50 V sabit potansiyel uygulanmıştır. Beklenen elektrokimyasal tepkimelerin tamamlanması için 14 dakikanın yeterli olduğu varsayılmaktadır.



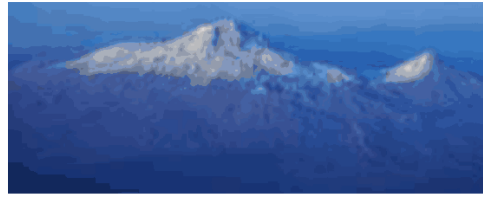
Şekil 1. a) Elektrokimyasal hücre tasarımı; 1) çalışma elektrodu (Pt tel), 2) referans elektrot (Ag/AgCl, 3M KCl), 3) karşıt elektrot (Pt levha), 4) hücre musluğu, 5) elektrokimyasal hücre, 6) 10 mL örnek çözeltisi. **b)** Çalışma elektrodunun potansiyelinin zamana bağlı değişimi. y eksen: Ag/AgCl'ye göre potansiyel/V, x eksen: zaman/dakika.

Adım 4) Elektrotlar damıtık suyla durulanmış, 10 mL 0.1 M H_2SO_4 çözeltisi içeren başka bir elektrokimyasal hücreye yerleştirilmiş ve Şekil 1b'de (2 dakika boyunca aşağı eğimli çizgi) görüldüğü gibi -0.50 ile $+0.50$ V arasında potansiyel taraması yapılmıştır. Bu adıma ait akım-potansiyel verileri, Türkiye'nin en yüksek dağı olan Ağrı Dağı'nın (Şekil 2b) muhteşem bir görünümüne benzeyen Şekil 2a'da sunulmuştur.

(a)



(b)

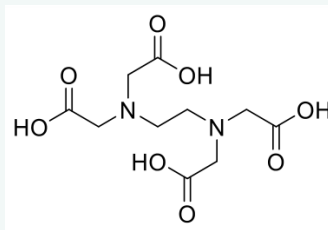


Şekil 2. a) Çalışma elektrodu, Şekil 1b'de (yatay çizgi) görüldüğü gibi 10 mL atık su örneğinde -0.50 V sabit potansiyelde tutulduktan sonra, 0.1 M H_2SO_4 çözeltisinde akımın fonksiyonu olarak potansiyel taraması. y eksen: akım/ μA , x eksen: Ag/AgCl 'ye göre potansiyel/V, **b)** Büyük ve Küçük Ağrı zirvelerinin bir görünümü.

Adım 5) 1. adımda hazırlanan örnek çözeltisinden 10 mL daha alınmış ve 2. ve 3. adımlarda açıklanan işlemler bu sırayla uygulanmıştır. Elektrotlar damıtık suyla durulanmış ve 10 mL 0.1 M H_2SO_4 çözeltisine yerleştirilmiştir. Ardından çalışma elektrodunun potansiyeli 14 dakika boyunca $+0.05$ V'de sabit tutulmuştur. Beklenen elektrokimyasal tepkimelerin tamamlanması için 14 dakikanın yeterli olduğu varsayılmaktadır.

Adım 6) 5. adım gerçekleştirildikten sonra elektrokimyasal hücredeki çözelti, kuru katı elde edilene kadar 150 °C'de buharlaştırılmak üzere uygun bir etüve yerleştirilmiştir.

Adım 7) 6. adımda elde edilen katıya 5 mL etilendiamintetraasetik asit (EDTA , H_4Y) (Şekil 3) çözeltisi eklenmiş ve çözünmesi için çalkalanmıştır. 1 mL EDTA çözeltisinin 3.85 mg/mL BaCO_3 'e eşdeğer olduğu bilinmektedir. Ardından çözeltinin pH'sı 10.0'a ayarlanmıştır. EDTA'nın fazlası standart 0.0010 M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisiyle titre edilmiş ve dönüm noktasına kadar 95.60 mL $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisi harcandığı gözlenmiştir.



Şekil 3. EDTA'nın (H_4Y) kimyasal yapısı.

- H_2S ile doymuş suda, $[\text{H}_2\text{S}]$ denge derişimi 0.1 M'dir.
- $K_{\text{sp}}(\text{NiS}) = 4.0 \times 10^{-20}$; $K_{\text{sp}}(\text{CuS}) = 1.0 \times 10^{-36}$
- $K_{\text{a1}}(\text{H}_2\text{S}) = 9.6 \times 10^{-8}$; $K_{\text{a2}}(\text{HS}^-) = 1.3 \times 10^{-14}$

Tepkime	E° / V (298 K'de)
$2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$	-0.83
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Ni}(\text{s})$	-0.24
$2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0.00

Tepkime	$E^\circ / \text{V (298 K'de)}$
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0.34
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$	+0.80
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.23

9.1. Şekil 2a'daki pik 1 ve pik 2 için sırasıyla aşağıdakilerden hangisi düşünülebilir? Cevap kâğıdındaki doğru kutucuğu **işaretleyiniz**.

- ☐ Pik 1: Ni'nin elektrokimyasal indirgenmesi / Pik 2: Cu'nun elektrokimyasal indirgenmesi
- ☐ Pik 1: Cu'nun elektrokimyasal indirgenmesi / Pik 2: Ni'nin elektrokimyasal indirgenmesi
- ☐ Pik 1: Ni'nin elektrokimyasal indirgenmesi / Pik 2: Cu'nun elektrokimyasal yükseltgenmesi
- ☐ Pik 1: Ni'nin elektrokimyasal yükseltgenmesi / Pik 2: Cu'nun elektrokimyasal yükseltgenmesi
- ☐ Pik 1: Cu'nun elektrokimyasal yükseltgenmesi / Pik 2: Ni'nin elektrokimyasal yükseltgenmesi

9.2. Şekil 1b'deki ilk adımda (yatay çizgi) potansiyel -0.5 V yerine -1.2 V olarak uygulanırsa aşağıdakilerden hangisinin gerçekleşmesi beklenir? Cevap kâğıdındaki doğru kutucuğu **işaretleyiniz**.

- ☐ NO gazı çıkışı
- ☐ NO₂ gazı çıkışı
- ☐ Azot gazı çıkışı
- ☐ Oksijen gazı çıkışı
- ☐ Hidrojen gazı çıkışı

9.3. Şekil 2a'da sunulan verilerin 298 K'deki tarama hızını mV/s cinsinden **hesaplayınız**.

Aşağıdaki hücrenin potansiyeli 0.437 V olarak ölçülmüştür.



9.4. $\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ yarı hücresinin 298 K'deki standart elektrot potansiyelini (V) **hesaplayınız**. Not: Tüm işlemleri göstermelisiniz.

9.5. Aşağıdakilerden hangisi bu analizdeki 5. adımın temel amacıdır? Cevap kâğıdındaki doğru kutucuğu **işaretleyiniz**.

- ☐ Pt telin Ni-Cu alaşım filmiyle modifiye edilmesi
- ☐ Pt telin Ni filmiyle modifiye edilmesi
- ☐ Hem Cu'nun hem de Ni'nin Cu-Ni ile modifiye edilmiş Pt telden elektrokimyasal olarak sıyrılarak çözeltiye geçirilmesi
- ☐ Cu'nun Cu-Ni ile modifiye edilmiş Pt telden elektrokimyasal olarak sıyrılarak çözeltiye geçirilmesi
- ☐ Ni'nin Cu-Ni ile modifiye edilmiş Pt telden elektrokimyasal olarak sıyrılarak çözeltiye geçirilmesi

9.6. 7. adımdaki kompleksleşme ve geri titrasyon tepkimelerinin net iyon denklemlerini cevap kâğıdına **yazınız**

9.7. Fabrikanın atık suyundaki Ni²⁺ derişimini mg/L cinsinden **hesaplayınız**. Not: Tüm işlemleri göstermelisiniz.

9.8. 5. adımda elde edilen çözeltiden doygunluğa ulaşınca kadar H₂S gazı geçirilerek çözeltideki Ni²⁺ iyonlarının çökmeye başlaması için gereken en düşük pH değerini **hesaplayınız**. **9.7** sorusunu çözemediyseniz bu soru için 20 mg/L Ni²⁺ içeren örneği kullanınız. Not: Tüm işlemleri göstermelisiniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

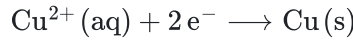
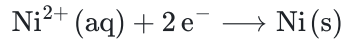
- **9.1. Dördüncü kutucuk:** pik 1 nikelin yükseltgenmesidir; pik 2 bakırın yükseltgenmesidir.
- **9.2. Beşinci kutucuk:** hidrojen gazı çıkışı, H₂, SMILES [H][H].
- **9.3.** $v = +8.33 \text{ mV s}^{-1}$.

- **9.4.** Standart hidrojen elektroduna göre $E_{\text{AgCl/Ag}}^{\circ} = +0.222 \text{ V}$.
- **9.5. Beşinci kutucuk:** nikelin bakır–nikel birikintisinden seçici olarak elektrokimyasal sıyırılma ile çözeltiye geçirilmesi.
- **9.6.** Kompleksleşme: $\text{Ni}^{2+} + \text{H}_4\text{Y} \longrightarrow [\text{NiY}]^{2-} + 4 \text{H}^+$. Tamamen deprotonlanmış EDTA gösterimi kullanılarak geri titrasyon: $\text{Ni}^{2+} + \text{Y}^{4-} \longrightarrow [\text{NiY}]^{2-}$. Türlerin adları ve SMILES gösterimleri aşağıda verilmiştir.
- **9.7.** $c_{\text{mass}}(\text{Ni}^{2+}) \approx 11.4 \text{ mg L}^{-1}$ veya iki anlamlı rakamla yaklaşık 11 mg L^{-1} .
- **9.8.** $\text{pH}_{\text{min}} \approx 3.11$.

Çözüm

9.1. Sıyırma piklerinin belirlenmesi

Biriktirme adımı sırasında nikel(II) iyonları, Ni^{2+} , SMILES $[\text{Ni}+2]$, ve bakır(II) iyonları, Cu^{2+} , SMILES $[\text{Cu}+2]$, çalışma elektrodu üzerine indirgenerek biriktirilir:

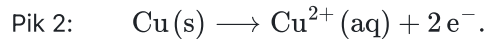
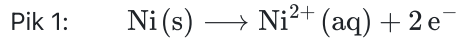


Sonraki tarama -0.50 V 'den $+0.50 \text{ V}$ 'ye ilerler: Şekil 1b'deki çizginin aşağı yönlü görünmesine rağmen **daha pozitif potansiyele** doğru gidilir. Bu nedenle biriktirilen metaller yükseltgenir ve sıyırılarak çözeltiye geçer.

Nikelin standart indirgenme potansiyeli daha düşüktür:

$$E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^{\circ} = -0.24 \text{ V} < E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = +0.34 \text{ V}.$$

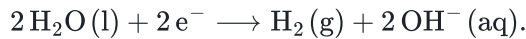
Dolayısıyla nikel, daha önce görülen ve daha az pozitif olan sıyırma pikinde yükseltgenir; ardından bakır yükseltgenir:



Bu nedenle **dördüncü kutucuğu işaretleyiniz**.

9.2. -1.2 V uygulanmasının etkisi

Çalışma elektrodunun çok daha negatif olan potansiyeli, suyun indirgenmesini ve hidrojen gazı çıkışını destekler:



Türler su, SMILES O ; hidrojen, SMILES $[\text{H}][\text{H}]$; ve hidroksit iyonu, SMILES $[\text{OH}-]$ şeklindedir.

Bu nedenle **beşinci kutucuğu işaretleyiniz: hidrojen gazı çıkışı**.

9.3. Tarama hızı

Potansiyeldeki 1.00 V değişim, $2 \text{ min} = 120 \text{ s}$ içinde gerçekleşir:

$$v = \frac{\Delta E}{\Delta t} = \frac{(+0.50) - (-0.50)}{120} = 8.333 \times 10^{-3} \text{ V s}^{-1}.$$

Dolayısıyla,

$$v = +8.33 \text{ mV s}^{-1}.$$

Pozitif işaret, potansiyelin arttığını gösterir.

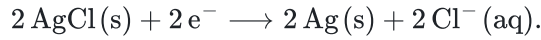
9.4. Gümüş/gümüş klorür elektrodunun standart potansiyeli

Hidroklorik asit, hidrojen iyonlarını, H^+ , SMILES $[\text{H}+]$, ve klorür iyonlarını, Cl^- , SMILES $[\text{Cl}-]$, sağlar. Gümüş(I) klorürün iyonik bileşenlerini gösteren SMILES ifadesi $[\text{Ag}+].[\text{Cl}-]$ şeklindedir; bu gösterim kristal örgüsünü değil, bileşenlerini belirtir.

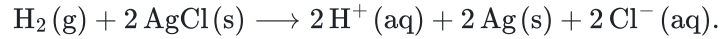
Soldaki elektrotta yükseltgenme gerçekleşir:



Sağdaki elektrotta indirgenme gerçekleşir:



Buna göre toplam hücre tepkimesi şöyledir:



İki elektron aktarılır ve tepkime bölümü şöyledir:

$$Q = \frac{a_{\text{H}^+}^2 a_{\text{Cl}^-}^2}{p_{\text{H}_2}/p^\circ}.$$

Çözeltideki aktiviteler, derişimlerin standart derişime bölünmesiyle alınır ve çözünmüş gümüş klorürden gelen küçük klorür katkısı ihmal edilirse,

$$a_{\text{H}^+} = a_{\text{Cl}^-} = 1.50 \times 10^{-2}, \quad \frac{p_{\text{H}_2}}{p^\circ} = 0.92.$$

Böylece,

$$Q = \frac{(1.50 \times 10^{-2})^4}{0.92} = 5.5027 \times 10^{-8}.$$

Standart hidrojen elektrodu için $E^\circ = 0$ olduğundan,

$$E_{\text{cell}}^\circ = E_{\text{AgCl/Ag}}^\circ.$$

Nernst denklemi şu ifadeyi verir:

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^\circ - \frac{RT}{2F} \ln Q,$$

dolayısıyla $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ve $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ kullanıldığında,

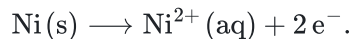
$$\begin{aligned} E_{\text{AgCl/Ag}}^\circ &= 0.437 + \frac{(8.314)(298)}{2(96485)} \ln(5.5027 \times 10^{-8}) \\ &= 0.437 - 0.2146 \\ &= 0.2224 \text{ V}. \end{aligned}$$

Dolayısıyla,

$$E_{\text{AgCl/Ag}}^\circ = +0.222 \text{ V SHE'ye göre}.$$

9.5. 5. adımın amacı

Şekil 2a'da +0.05 V, nikelin sıyırma pikinden sonra ve bakırın sıyırma pikinden önce yer alır. Elektrodu bu potansiyelde tutmak, biriktirilmiş nikeli seçici olarak yükseltger:



Soruda belirtilen tepkimenin tamamlandığı varsayımı altında, bakır elektrotta kalırken nikel yeni asit çözeltisine aktarılır. Böylece nikel, daha sonra yapılacak tayini için ayrılmış olur.

Bu nedenle **beşinci kutucuğu işaretleyiniz.**

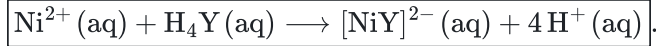
9.6. Kompleksleşme ve geri titrasyon denklemleri

Ligand ve kompleks şunlardır:

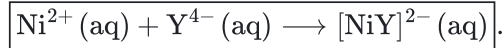
- **Etilendiamintetraasetik asit**, H_4Y : $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{CN}(\text{CC}(=\text{O})\text{O})\text{CCN}(\text{CC}(=\text{O})\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{O}$
- **Etilendiamintetraasetat iyonu**, Y^{4-} : $\text{O}=\text{C}([\text{O}-])\text{CN}(\text{CC}(=\text{O})[\text{O}-])\text{CCN}(\text{CC}(=\text{O})[\text{O}-])\text{CC}(=\text{O})[\text{O}-]$
- **Nikel(II)–EDTA kompleksi**, $[\text{NiY}]^{2-}$, koordinatif bağları gösteren SMILES kullanılarak: $[\text{Ni}+2]12345<- \text{N}(\text{CC}(=\text{O})[\text{O}-]>1)(\text{CC}(=\text{O})[\text{O}-]>2)\text{CCN}>3(\text{CC}(=\text{O})[\text{O}-]>4)\text{CC}(=\text{O})[\text{O}-]>5$

EDTA, iki amin azot atomu ve dört karboksilat grubunun her birinden bir oksijen atomu aracılığıyla koordine olur. Bu, nikel çevresinde yaklaşık oktahedral bir koordinasyon ortamı oluşturur. SMILES, donör atomların bağlanma düzenini belirtir; belirli bir koordinasyon stereoisomeri veya konformasyonu seçilmemiştir.

Örnekteki nikelin kompleksleşmesi, soruda belirtilen asit kullanılarak yazıldığında,



Fazla EDTA'nın geri titrasyonu, tamamen deprotonlanmış ligand kullanılarak yazıldığında,



Bunlar, temelde aynı kompleks oluşumunun farklı protonlanma durumlarıyla gösterimleridir. İkinci denklem, pH 10'da kompleksleşmemiş EDTA'nın tamamının Y^{4-} hâlinde bulunmasını gerektirmez; kompleksleşmeye protonlanma dengeleri eşlik eder.

Esas nokta, her iki aşamada da **bir mol nikel(II)'nin bir mol EDTA tüketmesidir**.

9.7. Atık sudaki nikel derişimi

EDTA'nın standardizasyonunu, EDTA çözeltisinin her mililitresi başına 3.85 mg baryum karbonat eşdeğeri olarak yorumlayınız.

Baryum karbonatın, BaCO_3 , iyonik bileşenlerini gösteren SMILES ifadesi $[\text{Ba}+2] \cdot [\text{O}-]\text{C}(=\text{O})[\text{O}-]$ şeklindedir. Her molü, 1:1 metal-EDTA kompleksinde bir mol EDTA'ya karşılık gelen bir mol baryum(II) iyonu, $[\text{Ba}+2]$, içerir.

Şu değerler kullanılarak,

$$M(\text{BaCO}_3) = 197.34 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{Ni}) = 58.69 \text{ g mol}^{-1},$$

EDTA derişimi şöyle bulunur:

$$c_{\text{EDTA}} = \frac{3.85 \times 10^{-3} \text{ g} / (197.34 \text{ g mol}^{-1})}{1.00 \times 10^{-3} \text{ L}} = 0.0195095 \text{ mol L}^{-1}.$$

5 mL içinde eklenen miktar şöyledir:

$$n_{\text{EDTA,added}} = (0.005 \text{ L})(0.0195095 \text{ mol L}^{-1}) = 9.75474 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

Geri titrasyon, tüketilmemiş EDTA'yı ölçer:

$$\begin{aligned} n_{\text{EDTA,excess}} &= n_{\text{Ni,titrant}} \\ &= (0.09560 \text{ L})(0.0010 \text{ mol L}^{-1}) \\ &= 9.560 \times 10^{-5} \text{ mol}. \end{aligned}$$

Çıkarma işleminde ek basamaklar korunarak, atık sudan alınan alikottan geri kazanılan nikel miktarı şöyle bulunur:

$$\begin{aligned} n_{\text{Ni,sample}} &= n_{\text{EDTA,added}} - n_{\text{EDTA,excess}} \\ &= 9.75474 \times 10^{-5} - 9.560 \times 10^{-5} \\ &= 1.9474 \times 10^{-6} \text{ mol}. \end{aligned}$$

Bu nikel, 10 mL = 0.010 L atık sudan gelmiştir. Bu nedenle,

$$\begin{aligned} c_{\text{mass}}(\text{Ni}^{2+}) &= \frac{(1.9474 \times 10^{-6} \text{ mol})(58.69 \text{ g mol}^{-1})(10^3 \text{ mg g}^{-1})}{0.010 \text{ L}} \\ &= 11.429 \text{ mg L}^{-1}. \end{aligned}$$

Böylece hesaplanan nominal sonuç,

$$\boxed{c_{\text{mass}}(\text{Ni}^{2+}) \approx 11.4 \text{ mg L}^{-1}},$$

veya iki anlamlı rakamla yaklaşık 11 mg L⁻¹ olur.

100 mL'lik beher bir seyreltme faktörü **getirmez**: 10 mL'lik beş kısım birleştirilmiştir ve bunların 100 mL'ye seyreltilmesi yönünde bir talimat yoktur. Sonuç, birleştirilmiş atık su örneğini temsil eder.

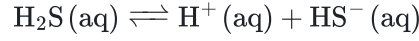
9.8. Nikel sülfürün çökmesi için en düşük pH

5. adımda geri kazanılan nikel, 10 mL içinde bulunur; dolayısıyla çökmeden önceki derişimi şöyledir:

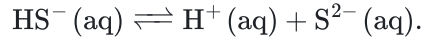
$$[\text{Ni}^{2+}] = \frac{1.9474 \times 10^{-6} \text{ mol}}{0.010 \text{ L}} = 1.9474 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}.$$

Kükürt türleri hidrojen sülfür, H_2S , SMILES s; hidrosülfür iyonu, HS^- , SMILES [SH-]; ve sülfür iyonu, S^{2-} , SMILES [S-2] şeklindedir.

Bunların asit ayrışma dengeleri şöyledir:



ve



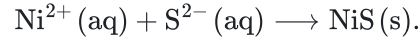
İki denge ifadesi çarpıldığında,

$$K_{a1}K_{a2} = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]}.$$

Dolayısıyla,

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{K_{a1}K_{a2}[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2}.$$

Nikel(II) sülfürün, NiS , iyonik bileşenlerini gösteren SMILES ifadesi [Ni+2].[S-2] şeklindedir; çökelme tepkimesi ise şöyledir:



Çökelmenin başladığı anda,

$$[\text{Ni}^{2+}][\text{S}^{2-}] = K_{\text{sp}}.$$

Böylece gerekli sülfür derişimi şöyledir:

$$[\text{S}^{2-}]_{\text{crit}} = \frac{4.0 \times 10^{-20}}{1.9474 \times 10^{-4}} = 2.0540 \times 10^{-16} \text{ mol L}^{-1}.$$

Verilen doygunluk derişimi $[\text{H}_2\text{S}] = 0.1 \text{ M}$ kullanıldığında,

$$\begin{aligned} &= \sqrt{\frac{K_{a1}K_{a2}[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{S}^{2-}]_{\text{crit}}}} \\ &= \sqrt{\frac{(9.6 \times 10^{-8})(1.3 \times 10^{-14})(0.1)}{2.0540 \times 10^{-16}}} \\ &= 7.7948 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}. \end{aligned}$$

Sonuç olarak,

$$\boxed{\text{pH}_{\text{min}} = -\log_{10}(7.7948 \times 10^{-4}) = 3.108 \approx 3.11}.$$

pH'nın yükselmesi sülfür derişimini artırır; bu nedenle bu eşiğin üzerinde çökelme elverişli hâle gelir. Bakır sülfürün çözünürlük çarpımına gerek yoktur, çünkü 5. adım nikeli seçici olarak çözeltiye aktarır.

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