

IChO 1990

Teorik sorular ve çözümler · Paris, Fransa · 7 teori sorusu, tam çözümleriyle

eulersolve.org/icho/1990/

Soru 1: Fosforik asit

Fosfor elementi doğada, karmaşık bir mineral olan apatitte fosfat hâlinde bulunur. Bu mineral, fosfatın yanı sıra silika ve şu iyonları içerir: Ca^{2+} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , SiO_3^{2-} ve F^- .

Bu mineralin trikalsiyum fosfat, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, kalsiyum sülfat, kalsiyum florür, kalsiyum karbonat ve silika karışımı olduğunu varsayalım.

Gübre olarak kullanılmak üzere suda çözünen kalsiyum bis(dihidrojenfosfat), $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, hazırlanmıştır. Bu amaçla apatit, fosforik asit ve sülfürik asit karışımıyla işleme tabi tutulur. Bu işlem aynı zamanda safsızlıkların büyük bölümünü giderir.

Bir apatit örneğinin element analizi aşağıdaki sonuçları vermiştir; bu sonuçlarda flor dışındaki elementlerin bileşimi, elementler oksitleri hâlindeymiş gibi ifade edilmiştir:

	CaO	P ₂ O ₅	SiO ₂	F	SO ₃	CO ₂
Kütlece %	47.3	28.4	3.4	3.4	3.5	6.1

İşlem 1 - Bu mineralin m_0 kütleli bir örneği, $0.500 \text{ mol dm}^{-3}$ fosforik asit ve $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ sülfürik asit içeren bir çözeltinin 50.0 cm^3 'ü ile işleme tabi tutulur. Karışım, sıcaklığın 90°C 'nin üzerine çıkması önlenerek yaklaşık 70°C 'ye kadar ısıtılıp tamamen susuzlaştırılır. Zehirli gazlar açığa çıktığından bu işlem çeker ocakta gerçekleştirilir. Kuru kalıntı öğütülür ve tartılır; elde edilen kalıntının kütlesi m_1 'dir.

Bu koşullarda yalnızca dihidrojenfosfat, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, oluşurken silika ve silikat tepkimeye girmez.

İşlem 2 - Bu kalıntının 1.00 g 'ı, 40°C 'de 50.0 cm^3 su ile işleme tabi tutulur; ardından süzülür, kurutulur ve tartılır. Elde edilen kalıntının kütlesi m_2 'dir. Bu yeni kalıntı esas olarak jips, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, içerir; jipsin çözünürlüğü 20°C ile 50°C arasında sabit kabul edilebilir ve 2.3 g dm^{-3} 'e eşittir.

1.1 Gerçekleşen tepkimelerin denkleştirilmiş denklemlerini yazınız.

1.2 Tüm tepkimeler stokiometrik olarak gerçekleşiyorsa başlangıçta ne kadar apatit alınmalıdır?

Elde edilen apatitin m_0 kütlesiyle başlandığında, $m_1 = 5.49 \text{ g}$ kalıntı elde edilmektedir.

1.3 Teorik olarak hangi kütle elde edilmelidir?

1.4 Bu sonuç, kalıntıda bulunması beklenmeyen ürünlerin varlığından kaynaklanmaktadır. Bu deney koşullarında verileri makul biçimde açıklayabilecek bu tür iki ürün belirtiniz.

Sanayide geleneksel olarak analiz ve verim, oksit yüzdesi olarak ifade edilir. Fosfor içeriği, P_2O_5 hâlindeymiş gibi ifade edilir.

n_2 elde edilen çözünür ürünün madde miktarı, n_1 asit olarak eklenen maddenin madde miktarı ve n_0 eklenen apatitin madde miktarı ise verim şöyledir:

$$r_{\text{exp}} = \frac{n_2}{n_1 + n_0} 100$$

Filtre üzerinde $m_2 = 0.144$ g kalıntı elde edilir.

1.5 r_{exp} 'yi hesaplayınız.

1.6 Deneysel verim 100%'ün üzerindedir. Gerçek verime daha yakın bir r değeri hesaplayınız.

Bağıl atom kütleleri: P: 31; Ca: 40; O: 16; H: 1; F: 19; C: 12; Si: 28; S: 32.

pK değerleri:

$$\frac{\text{HSO}_4^-}{\text{SO}_4^{2-}} = 2 \quad \frac{\text{HF}}{\text{F}^-} = 3 \quad \frac{\text{H}_3\text{PO}_4}{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = 2 \quad \frac{\text{H}_2\text{PO}_4^-}{\text{HPO}_4^{2-}} = 7 \quad \frac{\text{HPO}_4^{2-}}{\text{PO}_4^{3-}} = 12$$

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 1.1** Asitle işlem sonucunda kalsiyum bis(dihidrojenfosfat), kalsiyum sülfat, hidrojen florür ve karbon dioksit oluşur. Yıkama, dihidrojenfosfatı çözer ve jipsi kısmen çözer. Denkleştirilmiş denklemler ve SMILES gösterimleri Çözüm 1.1'de verilmiştir.
- 1.2** Asit eşdeğeri denkliğinden $m_0 = 2.79$ g.
- 1.3** Bileşimi belirlenmemiş mineral maddesi uçucu olmayan madde olarak korunarak, toplam kütle denkliğinden $m_{1,\text{theor}} = 5.39$ g.
- 1.4** İki olası ürün **jips**, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ca}+2] \cdot \text{O}=\text{S}(=\text{O})([\text{O}-])([\text{O}-]) \cdot \text{O} \cdot \text{O}$ ve **kalsiyum bis(dihidrojenfosfat) monohidrat**, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ca}+2] \cdot \text{O}=\text{P}(\text{O})(\text{O})([\text{O}-]) \cdot \text{O}=\text{P}(\text{O})(\text{O})([\text{O}-]) \cdot \text{O}$ 'tır.
- 1.5** $r_{\text{exp}} \approx 111.1\%$.
- 1.6** Çözünen jips kütlesinin doğrudan çıkarılması, yaklaşık düzeltme olarak $r \approx 96.2\%$ verir. İşlem 1'deki kütle fazlasının tamamı tutulan sudan kaynaklanıyorsa, hidrat suyunun açıkça hesaba katılması yaklaşık 99% verir. Bu ayırım ve basılı verilerin sınırlılıkları aşağıda açıklanmıştır.

Çözüm

1.1 — Tepkimeler

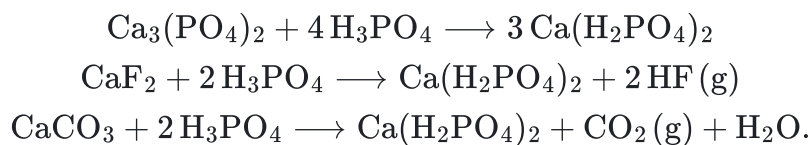
Aşağıdaki gösterimler, aşağıda kullanılan moleküler türleri ve iyonik formül birimlerini belirtir. Kristal tuzlar için bağlantısız SMILES gösterimleri kristal örgüyü veya koordinasyon geometrisini belirtmez.

Madde	SMILES
Fosforik asit, H_3PO_4	$\text{O}=\text{P}(\text{O})(\text{O})\text{O}$
Sülfürik asit, H_2SO_4	$\text{O}=\text{S}(=\text{O})(\text{O})\text{O}$

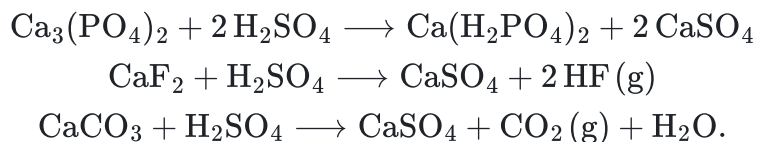
Madde	SMILES
Trikalsiyum fosfat, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	[Ca+2].[Ca+2].[Ca+2].O=P([O-])([O-])[O-].O=P([O-])([O-])[O-]
Kalsiyum bis(dihidrojenfosfat), $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	[Ca+2].O=P(O)(O)[O-].O=P(O)(O)[O-]
Kalsiyum sülfat, CaSO_4	[Ca+2].O=S(=O)([O-])[O-]
Kalsiyum florür, CaF_2	[Ca+2].[F-].[F-]
Kalsiyum karbonat, CaCO_3	[Ca+2].O=C([O-])[O-]
Hidrojen florür, HF	[H]F
Karbon dioksit, CO_2	O=C=O
Su, H_2O	O
Kalsiyum iyonu, Ca^{2+}	[Ca+2]
Dihidrojenfosfat iyonu, H_2PO_4^-	O=P(O)(O)[O-]
Sülfat iyonu, SO_4^{2-}	O=S(=O)([O-])[O-]

Silika, geniş bir ağ yapısına sahip katıdır; tek bir moleküler SMILES gösterimi yapısını temsil etmez. Burada P_2O_5 , tepkimelerin moleküler bir ürünü değil, analitik sonuçların ifade edilmesinde kullanılan bir eşdeğerdur.

Fosforik asitle gerçekleşen denkleştirilmiş tepkimeler şöyledir:



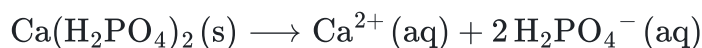
Sülfürik asitle gerçekleşen karşılık gelen tepkimeler şöyledir:



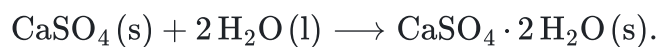
Bu denklemler, asit karışımıyla gerçekleşen tepkimeye alternatif denkleştirilmiş katkılar verir; her bileşenin yalnızca tek bir asitle tepkimeye girmesi gerekmez.

Verilen pK değerleri, bu dönüşümlerde fosforik asit molekülü başına bir, sülfürik asit molekülü başına ise iki asidik protonun hesaba katılmasını destekler. Fosfat grupları dihidrojenfosfat gruplarına, florür hidrojen florüre dönüşür; karbonat ise karbon dioksit ve su açığa çıkarır. Uçucu ürünlerin ortamdan uzaklaşması dönüşümü kolaylaştırır. Belirtilen modelde tehlikeli gaz ürünü hidrojen florürdür.

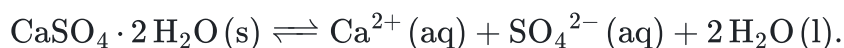
İşlem 2 sırasında



ve kalsiyum sülfat hidratlaşır:



Jips sınırlı ölçüde çözünür:



Belirtildiği üzere silika ve silikat tepkimeye girmeden kalır.

1.2 — Gerekli apatit kütlesi

Eklenen asitlerin madde miktarları şöyledir:

$$n(\text{H}_3\text{PO}_4) = (0.0500 \text{ dm}^3)(0.500 \text{ mol dm}^{-3}) = 0.0250 \text{ mol},$$
$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = (0.0500 \text{ dm}^3)(0.100 \text{ mol dm}^{-3}) = 0.00500 \text{ mol}.$$

Dolayısıyla mevcut asit eşdeğeri miktarı

$$N_{\text{acid}} = 0.0250 + 2(0.00500) = 0.0350 \text{ mol}.$$

Asit gereksinimi doğrudan fosfat, florür ve karbonat analizlerinden elde edilir:

Bileşen	Mineralin gramı başına madde miktarı	Mol başına gereken asit eşdeğeri
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$\frac{0.284}{142} = 0.002000 \text{ mol g}^{-1}$	4
CaF_2	$\frac{0.034}{38} = 0.00089474 \text{ mol g}^{-1}$	2
CaCO_3	$\frac{0.061}{44} = 0.00138636 \text{ mol g}^{-1}$	2

Bir mol trikalsiyum fosfat, bir mol P_2O_5 'e eşdeğer fosfor içerir. Bu modelde kalsiyum sülfat ve silika asit gerektirmez.

Bu nedenle,

$$m_0 \left[4 \frac{0.284}{142} + 2 \frac{0.034}{38} + 2 \frac{0.061}{44} \right] = 0.0350.$$

Köşeli parantez içindeki ifade $0.0125622 \text{ mol g}^{-1}$ 'dir; buradan

$$m_0 = 2.78614 \text{ g} \approx 2.79 \text{ g}.$$

Basılı analiz, beş bileşenli bir bileşimle tam olarak tutarlı değildir. Bundan sonraki hesaplamalarda, bileşimi belirlenmemiş mineral kütlesi uçucu olmayan madde olarak ele alınmıştır.

1.3 — Teorik kalıntı kütlesi

Eklenen çözünmüş asitlerin toplam kütlesi

$$m_{\text{acids}} = (0.0250)(98) + (0.00500)(98) = 2.940 \text{ g}.$$

Tam dönüşüm sonucunda hidrojen florür, karbon dioksit ve karbonattan oluşan su açığa çıkar:

$$n(\text{HF}) = \frac{0.034m_0}{19} = 0.00498572 \text{ mol},$$
$$n(\text{CO}_2) = n(\text{H}_2\text{O})_{\text{reaction}} = \frac{0.061m_0}{44} = 0.00386260 \text{ mol}.$$

Bunların kütleleri şöyledir:

$$m(\text{HF}) = 0.0997143 \text{ g},$$
$$m(\text{CO}_2) = 0.169954 \text{ g},$$
$$m(\text{H}_2\text{O})_{\text{reaction}} = 0.0695268 \text{ g}.$$

Çözücü olan su da buharlaşır ve son kuru kütleye katkıda bulunmaz. Sonuç olarak,

$$\begin{aligned}
m_{1,\text{theor}} &= m_0 + m_{\text{acids}} - m(\text{HF}) - m(\text{CO}_2) - m(\text{H}_2\text{O})_{\text{reaction}} \\
&= 2.78614 + 2.940 - 0.0997143 - 0.169954 - 0.0695268 \\
&= \boxed{5.38694 \text{ g} \approx 5.39 \text{ g}}.
\end{aligned}$$

Ölçülen kalıntı kütlesinin fazlalığı şöyledir:

$$\Delta m = 5.49 - 5.38694 = 0.10306 \text{ g}.$$

1.4 — Beklenmeyen iki olası ürün

Yaklaşık 70 °C'ye ısıtma, kristal suyunu bırakırken serbest suyu uzaklaştırabilir. İki olası ürün, Cevaplar bölümünde belirtilen hidratlardır:



ve



Bu ürünlerin tuttuğu su, susuz bileşikler esas alınarak yapılan hesaba göre ölçülen kütleyi artırır.

Fazlalığın tamamı su ise bunun madde miktarı yalnızca

$$n(\text{H}_2\text{O})_{\text{retained}} = \frac{0.10306}{18} = 5.73 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Bu fazlalığı açıklayacak şekilde kısmen hidratlaşması için yeterli miktarda kalsiyum sülfat veya kalsiyum bis(dihidrojenfosfat) vardır. Yalnızca tartım yoluyla hangi hidratın veya hangi hidrat karışımının bulunduğu belirlenemez.

1.5 — Görünür deneysel verim

İlk gravimetrik yorumda, 1.00 g'lık örnekten kaybolan kütlenin tamamının kalsiyum bis(dihidrojenfosfat) olduğu kabul edilir:

$$m_{\text{soluble, sample}} = 1.00 - 0.144 = 0.856 \text{ g}.$$

5.49 g'lık ürünün tamamı için,

$$m_{\text{soluble, batch}} = \frac{5.49}{1.00} (0.856) = 4.69944 \text{ g}.$$

İlgili molar kütleler şöyledir:

$$M(\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2) = 234 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{P}_2\text{O}_5) = 142 \text{ g mol}^{-1}.$$

Her mol kalsiyum bis(dihidrojenfosfat), bir mol P_2O_5 eşdeğeri içerir. Dolayısıyla oksit kütlesi olarak ifade edilen görünür geri kazanım miktarı

$$m_{\text{P}_2\text{O}_5, \text{apparent}} = 4.69944 \frac{142}{234} = 2.85180 \text{ g}.$$

Sisteme verilen toplam fosfor, mineraldeki fosfor ile eklenen fosforik asitten oluşur:

$$\begin{aligned}
m_{\text{P}_2\text{O}_5, \text{input}} &= 0.284m_0 + \frac{n(\text{H}_3\text{PO}_4)}{2} (142) \\
&= (0.284)(2.78614) + \frac{0.0250}{2} (142) \\
&= 2.56626 \text{ g}.
\end{aligned}$$

Böylece

$$r_{\text{exp}} = \frac{2.85180}{2.56626} 100 = 111.13\% \approx 111.1\%.$$

Çözünen madde yalnızca kalsiyum bis(dihidrojenfosfat) olmadığından bu, görünür bir verimdir.

1.6 — Çözünen jips için düzeltme

Jipsin 50.0 cm^3 'teki çözünürlüğüne karşılık gelen kütlesi

$$m_{\text{gypsum,dissolved}} = (2.3 \text{ g dm}^{-3})(0.0500 \text{ dm}^3) = 0.115 \text{ g}.$$

Örnekte bu miktara ulaşmaya yetecek kadar sülfat vardır: ürünün tamamının içerdiği sülfat miktarı

$$n_{\text{sulphate,total}} = 0.00500 + \frac{0.035m_0}{80} = 0.00621893 \text{ mol},$$

bu da her 1.00 g 'lık örnek için yaklaşık 0.195 g jipse eşdeğerdir.

Basit bir doğrudan kütle düzeltmesinde, çözünen jips görünür çözünür madde miktarından çıkarılır:

$$m_{\text{phosphate,sample}} \approx 0.856 - 0.115 = 0.741 \text{ g}.$$

Bunun sonucunda

$$r \approx \frac{(5.49)(0.741)(142/234)}{2.56626} 100 = 96.20\% \approx 96.2\%.$$

Bu, verimin 100% 'ün üzerinde olmasının başlıca nedenini ortadan kaldırır; ancak hidrat suyu nedeniyle bu gravimetrik düzeltme yaklaşıktır.

Açıkça hesaba katıldığında, 0.115 g çözünmüş jips yalnızca

$$0.115 \frac{136}{172} = 0.0909302 \text{ g}$$

susuz kalsiyum sülfata karşılık gelir. Yalnızca bu kütlenin çıkarılması 99.32% verir.

Daha eksiksiz bir denklik, 1.4 'teki hidrat açıklamasını da içerebilir. Şunları varsayalım:

- İşlem 1'deki 0.10306 g 'lık fazlalığın tamamı tutulan sudur;
- filtrede kalan sülfat jipstir;
- fosfat dışındaki diğer maddeler çözünmez.

Ürünün tamamı için çözünen sülfatın madde miktarı

$$n_{\text{sulphate,dissolved}} = \frac{5.49}{1.00} \frac{0.115}{172} = 0.00367064 \text{ mol}.$$

Dolayısıyla çözünen susuz kalsiyum sülfatın kütlesi

$$m_{\text{sulphate,dissolved}} = (136)(0.00367064) = 0.499207 \text{ g}.$$

Son jips filtre keklerinde tutulan suyun kütlesi

$$\begin{aligned} m_{\text{water,filter}} &= 36 (0.00621893 - 0.00367064) \\ &= 0.0917386 \text{ g}. \end{aligned}$$

Dolayısıyla kütle kaybı, çözünen fosfatı, çözünen susuz sülfatı ve hidrat suyunun net kaybını içerir.

Susuz fosfat kütlesi için çözüldüğünde

$$\begin{aligned} m_{\text{phosphate,dissolved}} &= 4.69944 - 0.499207 - 0.103059 + 0.0917386 \\ &= 4.18891 \text{ g}. \end{aligned}$$

Böylece bu ek varsayımlar altında,

$$r = \frac{4.18891(142/234)}{2.56626} 100 = 99.05\% \approx 99.1\%.$$

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 2: İyonik çözeltiler - bakır tuzlarının sulu çözeltileri

Bu bölüm, hidratlanmış Cu^{2+} iyonunun asitliği ve hidroksidin çökmesiyle ilgilidir.

$1.00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ derişiminde bir bakır(II) nitrat çözeltisini ele alınız. Bu çözeltinin pH değeri 4.65'tir.

2.1 Hidratlanmış Cu^{2+} iyonunun eşlenik bazının oluşum denklemini yazınız.

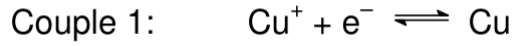
2.2 İlgili asit-baz çiftinin pK_a değerini hesaplayınız.

Bakır(II) hidroksidin çözünürlük çarpımı $K_{sp} = 1 \times 10^{-20}$ 'dir.

2.3 İncelenen çözeltiden $\text{Cu}(\text{OH})_2$ hidroksidi hangi pH değerinde çökeliir? Bu hidratlanmış Cu^{2+} iyonunun eşlenik bazının ihmal edilebilir miktarda bulunduğunu göstererek hesaplamanızı gerekçelendiriniz.

Bakır(I) iyonlarının disproporsiyonlaşması

Cu^+ iyonu iki redoks çiftinde yer alır:



Standart elektrot potansiyeli $E_1^0 = +0.52 \text{ V}$



Standart elektrot potansiyeli $E_2^0 = +0.16 \text{ V}$

2.4 Bakır(I) iyonlarının disproporsiyonlaşma denklemini yazınız ve ilgili denge sabitini hesaplayınız.

2.5 $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol}$ bakır(I)'in 1.0 dm^3 suda çözünmesiyle elde edilen çözeltinin bileşimini (mol dm^{-3} cinsinden) hesaplayınız.

2.6 Cu^+ iyonları dışında, sulu çözeltide disproporsiyonlaşan iki kimyasal türün adını veriniz; denklemleri yazınız ve disproporsiyonlaşmanın gözlemlendiği deney koşullarını açıklayınız.

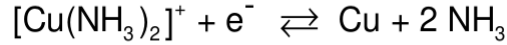
Bakır(I) oksidin, Cu_2O , $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ derişimindeki bir Cu^{2+} iyonu çözeltisiyle temas hâlindeki kararlılığını ele alınız. Bakır(I) oksidin çözünürlük çarpımı

$K_{sp} = [\text{Cu}^+][\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-15}$ 'tir.

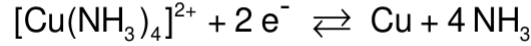
2.7 Cu_2O 'nun kararlı hâle geldiği pH değerini hesaplayınız. Cu_2O 'nun çökmesinin gözlenmesini sağlayan basit bir deney belirtiniz.

Cu^+ ve Cu^{2+} iyonlarının yer aldığı kompleks oluşumu

2.8 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ kompleks iyonunun ayrışma sabiti $K_D = 1 \times 10^{-11}$ 'dir. Aşağıdaki çiftin standart elektrot potansiyelini hesaplayınız:



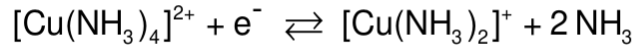
2.9 Aşağıdaki çiftin standart elektrot potansiyeli



$E_3^0 = -0,02 \text{ V}$ 'tur.

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ kompleks iyonunun ayrışma sabitini hesaplayınız.

2.10 Buradan aşağıdaki çiftin standart elektrot potansiyelini bulunuz:



$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ kationunun disproporsiyonlaşması gerçekleşir mi?

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

Temel sayısal cevaplarda, oda sıcaklığı için yaygın olarak kullanılan $pK_w = 14.00$ ve $2.303RT/F = 0.060 \text{ V}$ yaklaşımları kullanılmıştır. 0.05916 V kullanılarak elde edilen sonuçlar da Çözüm bölümünde tablo hâlinde verilmiştir. Adlar ve SMILES gösterimleri de orada bir araya getirilmiştir.

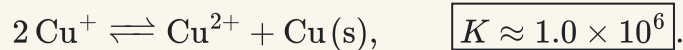
• **2.1**



• **2.2** $pK_a = 7.30$.

• **2.3** $\text{pH} = 5.00$. Eşlenik baz, çözünmüş bakır(II)'nin yaklaşık 0.50% 'sini oluşturur.

• **2.4**

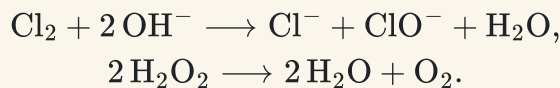


• **2.5** Yalnızca disproporsiyonlaşmanın dikkate alındığı modelde,

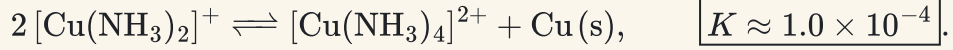
$$[\text{Cu}^+] \approx 7.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}, \quad [\text{Cu}^{2+}] \approx 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Yaklaşık $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ bakır metali birikir.

• **2.6** İki örnek, soğuk ve seyreltik sulu alkali çözeltisindeki klor ile ısıtılan hidrojen peroksittir:



- 2.7 $\boxed{\text{pH} = 3.00}$; bakır(I) oksit, bu sınırın üzerinde disproporsiyonlaşmaya karşı kararlı hâle gelir. Yeni çöktürülmüş bakır(II) hidroksidin bazik sulu ortamda etanal ile ısıtılması, tuğla kırmızısı bakır(I) oksit verir.
- 2.8 $\boxed{E^\circ = -0.14 \text{ V}}$.
- 2.9 $\boxed{K_D = 1.0 \times 10^{-12}}$.
- 2.10 $\boxed{E^\circ = +0.10 \text{ V}}$. Disproporsiyonlaşma büyük ölçüde baskılanır:

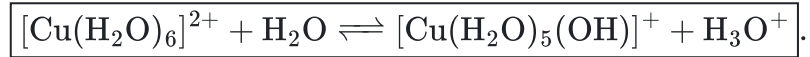


Çözüm

Aktiviteler, $c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ 'e göre bağlı derişimlerle yaklaşık olarak ifade edilir; saf katıların ve suyun aktivitesi birdir. Dolayısıyla aşağıdaki denge ifadelerine yerleştirilen derişimler, bunların mol dm^{-3} cinsinden sayısal değerleridir. Basit bir bakır iyonu formülü kullanıldığında hidratasyon örtük olarak kabul edilir.

2.1 — Eşlenik bazın oluşumu

Hidratlanmış bakır(II) iyonunu geleneksel olarak heksoakua kompleksi biçiminde yazarsak,



Koordine olmuş bir su molekülü bir proton kaybeder. Oksijeni, hidroksido ligandı olarak koordine kalır; böylece kompleksin yükü +2'den +1'e düşer. Bakırın yükseltgenme basamağı +2 olarak kalır.

Dolayısıyla eşlenik baz, **pentaakuahidroksidobakır(II) iyonudur**.

2.2 — Asit ayrışma sabiti

$C = 1.00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ olsun. Ölçülen pH değerinden

$$h = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4.65} = 2.2387 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Her hidroliz olayı bir eşlenik baz iyonu ve bir hidronyum iyonu üretir. Suyun otoiyonlaşmasının katkısı yalnızca

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{h} = 4.47 \times 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3},$$

olduğundan eşlenik baz derişimi pratikte h , kalan asit derişimi ise $C - h$ 'dir. Böylece,

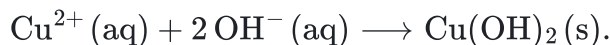
$$K_a \simeq \frac{h^2}{C - h} = \frac{(2.2387 \times 10^{-5})^2}{1.00 \times 10^{-2} - 2.2387 \times 10^{-5}} = 5.02 \times 10^{-8}.$$

Dolayısıyla,

$$\boxed{pK_a = -\log_{10} K_a = 7.30}.$$

2.3 — Bakır(II) hidroksidin çökmesi

Çökme tepkimesi



Çökelmenin başlangıcında,

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

İlk olarak serbest bakır(II) derişimini $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ alırsak,

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{10^{-20}}{10^{-2}}} = 1.0 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Böylece,

$$\text{pOH} = 9.00, \quad \boxed{\text{pH} = 5.00}.$$

Yaklaşımı kontrol etmek için asit-baz dengesinden

$$\frac{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+}{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}} = \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{5.02 \times 10^{-8}}{10^{-5}} = 5.02 \times 10^{-3}.$$

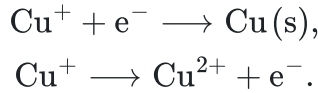
Dolayısıyla eşlenik bazın kesri

$$\frac{5.02 \times 10^{-3}}{1 + 5.02 \times 10^{-3}} \approx 0.0050 = 0.50\%.$$

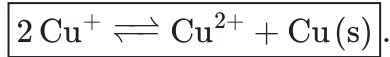
Bu derişim, çökelme hesabında ihmal edilebilir. Hesaba katılması, hesaplanan çökelme başlangıcını yalnızca yaklaşık pH 5.001'e değiştirir.

2.4 — Bakır(I)'in disproporsiyonlaşması

Disproporsiyonlaşma yönünde yazılan ilgili iki yarı tepkime şunlardır:



Bunların toplamı



Standart hücre potansiyeli

$$E_{\text{disp}}^\circ = E_1^\circ - E_2^\circ = 0.52 - 0.16 = 0.36 \text{ V}.$$

Tepkime yazıldığı biçimiyle gerçekleştiğinde bir elektron aktarılır; dolayısıyla $n = 1$ 'dir.

$$\log_{10} K = \frac{nE_{\text{disp}}^\circ}{0.060},$$

bağıntısını kullanarak

$$\log_{10} K = 6.00, \quad \boxed{K = 1.0 \times 10^6}.$$

Denge ifadesi

$$K = \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^+}^2}.$$

Bu büyük değer, sulu ortamda kompleksleşmemiş bakır(I)'in neden büyük ölçüde disproporsiyonlaştığını açıklar.

2.5 — Disproporsiyonlaşma sonrası bileşim

Bu alt bölümde ele alınan disproporsiyonlaşma dengesini, aşağıdaki başlangıç bakır(I) derişimiyle kullanınız:

$$C_0 = 1.00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}.$$

$x \text{ mol dm}^{-3}$ bakır(II) oluşursa aynı miktarda bakır metali oluşur ve $2x$ kadar bakır(I) tüketilir:

$$[\text{Cu}^{2+}] = x, \quad [\text{Cu}^+] = C_0 - 2x.$$

Dolayısıyla,

$$10^6 = \frac{x}{(0.0100 - 2x)^2}.$$

Çözülürse

$$\begin{aligned} [\text{Cu}^+] &= 7.046 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}, \\ [\text{Cu}^{2+}] &= 4.965 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

Böylece, uygun hassasiyetle,

$$\begin{aligned} [\text{Cu}^+] &\approx 7.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}, \\ [\text{Cu}^{2+}] &\approx 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

1.0 dm^3 içinde yaklaşık $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ bakır metali birikir.

Bakır(II) hidrolizi tek başına çözünmüş bakır(II)'nin yalnızca yaklaşık 0.3% 'ünü etkiler; bu nedenle burada ihmal edilmiştir. Bu hesaplama oksit çökmesini dışarıda bırakır.

2.6 — Diğer disproporsiyonlaşma tepkimeleri

Klor. Soğuk ve seyreltik sulu alkali çözeltisinden klor geçiriniz:



Klorun yükseltgenme basamağı 0'dan, klorürde -1 'e ve hipokloritte $+1$ 'e değişir. Soğuk ve seyreltik koşullar, yükseltgenme ürünü olarak hipokloritin oluşmasını destekler.

Hidrojen peroksit. Sulu bir hidrojen peroksit çözeltisini ısıtınız:



Oksijenin yükseltgenme basamağı peroksitte -1 iken suda -2 'ye ve oksijen gazında 0 'a değişir. Oksijen çıkışı, bozunmanın gözlenebilir kanıtını sağlar.

2.7 — Bakır(I) oksidin kararlılığı ve çökmesi

Disproporsiyonlaşma ile kararlılık arasındaki sınırda bakır(I) derişimi şu bağıntıyı sağlar:

$$K = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]^2}.$$

$[\text{Cu}^{2+}] = 1.00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ için,

$$[\text{Cu}^+] = \sqrt{\frac{10^{-2}}{10^6}} = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Soruda oksidin çözünürlük çarpımı açıkça şöyle tanımlanmıştır:

$$[\text{Cu}^+][\text{OH}^-] = 10^{-15}.$$

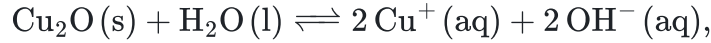
Dolayısıyla,

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-15}}{10^{-4}} = 10^{-11} \text{ mol dm}^{-3},$$

ve

$$\boxed{\text{pH} = 14.00 - 11.00 = 3.00}.$$

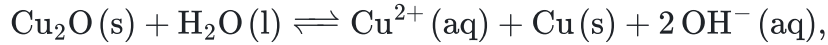
Kararlılığın hangi yönde arttığı, tam tepkimelerden de belirlenebilir. Oksidin çözünmesi



şeklindedir ve denge sabiti, verilen çarpımın karesidir:

$$K_{\text{diss}} = (10^{-15})^2 = 10^{-30}.$$

Bakır(I)'in disproporsiyonlaşması eklendiğinde



elde edilir ve

$$K_{\text{overall}} = 10^{-30} \times 10^6 = 10^{-24}.$$

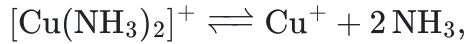
pH 3'ün üzerinde artan hidroksit derişimi sol tarafı destekler. Dolayısıyla bakır(I) oksit, bu bozunmaya karşı kararlıdır.

Deney olarak, yeni çöktürülmüş mavi bakır(II) hidroksidi bazik sulu ortamda **etanal** ile ısıtınız. Etanal, bakır(II)'yi bakır(I)'e indirgemek için gereken elektronları sağlayarak tuğla kırmızısı bakır(I) oksit oluşturur:



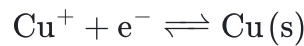
2.8 — Diamminbakır(I)'in indirgenme potansiyeli

Kompleks şu şekilde ayrışır:

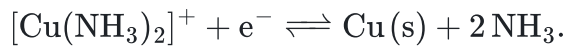


$$K_{D,I} = \frac{a_{\text{Cu}^+} a_{\text{NH}_3}^2}{a_{[\text{Cu(NH}_3)_2]^+}} = 10^{-11}.$$

Bu ayrışmanın



tepkimesine eklenmesi, istenen yarı tepkimeyi verir:



Standart Gibbs enerjilerinin toplanmasıyla,

$$-FE_8^\circ = -RT \ln K_{D,I} - FE_1^\circ.$$

Dolayısıyla,

$$E_8^\circ = E_1^\circ + \frac{RT}{F} \ln K_{D,I} = 0.52 + 0.060 \log_{10}(10^{-11}),$$

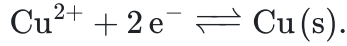
böylece

$$\boxed{E_8^\circ = -0.14 \text{ V}}.$$

Kompleksleşme bakır(I)'i kararlılaştırarak metale indirgenmesini daha az elverişli hâle getirir.

2.9 — Tetraamminbakır(II)'nin ayrışma sabiti

Önce aşağıdaki tepkimenin standart potansiyelini elde ediniz:



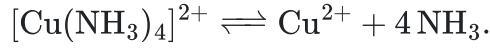
Art arda gerçekleşen iki tek elektronlu indirgenmenin potansiyelleri 0.16 ve 0.52 V'tur. Gibbs enerjilerinin toplanmasıyla

$$-2FE^{\circ} = -F(0.16) - F(0.52),$$

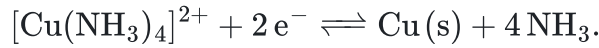
dolayısıyla

$$E^{\circ} = \frac{0.16 + 0.52}{2} = 0.34 \text{ V}.$$

Kompleksin ayrışması



Bunun iki elektronlu indirgenmeye eklenmesiyle



Böylece,

$$E_3^{\circ} = 0.34 + \frac{0.060}{2} \log_{10} K_{D,\text{II}}.$$

$E_3^{\circ} = -0.02 \text{ V}$ yerine konulduğunda

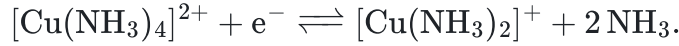
$$\log_{10} K_{D,\text{II}} = \frac{2(-0.02 - 0.34)}{0.060} = -12.$$

Dolayısıyla,

$$\boxed{K_{D,\text{II}} = 1.0 \times 10^{-12}}.$$

2.10 — Kompleksler arasındaki potansiyel ve disproporsiyonlaşma

İstenen yarı tepkime



Bunun 2.8'deki yarı tepkimeye eklenmesi, 2.9'daki iki elektronlu yarı tepkimeyi verir. Dolayısıyla,

$$-2FE_3^{\circ} = -FE_{10}^{\circ} - FE_8^{\circ},$$

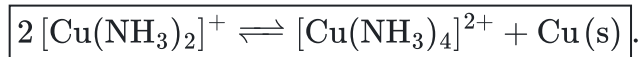
böylece

$$E_{10}^{\circ} = 2E_3^{\circ} - E_8^{\circ} = 2(-0.02) - (-0.14).$$

Dolayısıyla,

$$\boxed{E_{10}^{\circ} = +0.10 \text{ V}}.$$

Bakır(I) kompleksinin disproporsiyonlaşması şu şekilde olurdu:



Bunun standart hücre potansiyeli

$$E_{\text{disp,amm}}^{\circ} = E_8^{\circ} - E_{10}^{\circ} = -0.14 - 0.10 = -0.24 \text{ V},$$

olduğundan

$$\log_{10} K_{\text{disp,amm}} = \frac{-0.24}{0.060} = -4,$$

$$\boxed{K_{\text{disp,amm}} = 10^{-4}}.$$

Dolayısıyla **standart koşullar altında kayda değer bir disproporsiyonlaşma beklenmez**. Bu, disproporsiyonlaşmanın büyük ölçüde baskılandığı anlamına gelir; dengedeki ürün derişiminin tam olarak sıfır olmasını gerektirmez.

Bağımsız bir kontrol olarak,

$$K_{\text{disp,amm}} = K_{\text{disp}} \frac{K_{D,\text{I}}^2}{K_{D,\text{II}}} = 10^6 \frac{(10^{-11})^2}{10^{-12}} = 10^{-4}.$$

Daha hassas Nernst katsayısının kullanılmasının etkisi

25°C'de $2.303RT/F = 0.05916 \text{ V}$ değerinin tutarlı biçimde kullanılması aşağıdaki değerleri verir. Kimyasal sonuçlar değişmez.

Bölüm	0.05916 V ile elde edilen sonuç
2.4	$K = 1.2 \times 10^6$
2.5	$[\text{Cu}^+] = 6.4 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{Cu}^{2+}] \approx 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$
2.7	$\text{pH} = 3.04$
2.8	$E_8^\circ \approx -0.13 \text{ V}$
2.9	$K_{D,\text{II}} = 6.8 \times 10^{-13}$
2.10	$E_{10}^\circ \approx +0.09 \text{ V}$, $K_{\text{disp,amm}} = 1.8 \times 10^{-4}$

Kimyasal adlar ve SMILES

Her tür aşağıda bir kez tanımlanmıştır. Komplekslerin SMILES gösterimlerindeki oklar, SMILES'in koordinatif bağları belirtmek için kullanılan uzantıdır.

Formül	Ad	SMILES
H_2O	Su	O
H_3O^+	Hidronyum iyonu	[OH3+]
OH^-	Hidroksit iyonu	[OH-]
NO_3^-	Nitrat iyonu	[O-][N+](=O)[O-]
Cu^+	Bakır(I) iyonu	[Cu+]
Cu^{2+}	Bakır(II) iyonu	[Cu+2]
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	Heksaakuabakır(II) iyonu	[OH2]->[Cu+2](<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+$	Pentaakuahidroksidobakır(II) iyonu	[OH-]->[Cu+2](<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])
Cl_2	Klor	ClCl
Cl^-	Klorür iyonu	[Cl-]
ClO^-	Hipoklorit iyonu	[O-]Cl
H_2O_2	Hidrojen peroksit	OO
O_2	Dioksijen	O=O
CH_3CHO	Etanal	CC=O
CH_3COO^-	Etanoat veya asetat iyonu	CC(=O)[O-]

Formül	Ad	SMILES
NH_3	Amonyak	N
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$	Diamminbakır(I) iyonu	<chem>[NH3]->[Cu+]<-[NH3]</chem>
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	Tetraamminbakır(II) iyonu	<chem>[NH3]->[Cu+2](<-[NH3])(<-[NH3])<-[NH3]</chem>
Cu(s)	Bakır metali	<chem>[Cu]</chem>
$\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$	Bakır(II) hidroksit	<chem>[Cu+2].[OH-].[OH-]</chem>
$\text{Cu}_2\text{O(s)}$	Bakır(I) oksit	<chem>[Cu+].[Cu+].[O-2]</chem>

Katıların gösterimleri bir atomu veya biçimsel bir iyonik formül birimini verir; kristal örgüsünü betimlemez. Çıplak iyonların SMILES gösterimleri hidrasyonu içermez.

Açıkça gösterilen akua komplekslerinde altı koordinasyonlu, çarpılmış oktahedral bir model kullanılır. Diamminbakır(I) yaklaşık olarak doğrusaldır. Sulu tetraamminbakır(II)'de dört amonyak donörü, tipik olarak yaklaşık kare biçimli bir ekvatorial düzen oluşturur ve bunlara ek olarak eksenel konumlarda su koordinasyonu bulunur. Bu geometriler SMILES tarafından belirtilmez. Benzer şekilde, O_2 hidrojen peroksidin burulma açısını sabitlemez ve $\text{O}=\text{O}$ dioksijenin triplet spin durumunu kodlamaz.

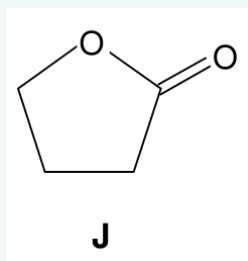
Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi. Bu çözümün resmi çözümden ayrıldığı yerlerde resmi çözümde bir hata ya da baskı hatası vardır.

Soru 3: Organik sentez - haloperidol sentezi

Haloperidol, psikomotor bozukluklarda ve çeşitli psikozların tedavisinde reçete edilen güçlü bir nöroleptiktir. Bu bileşik için bir sentez önerilmektedir.

3.1 Benzen ve gerekli tüm inorganik maddelerden başlayarak metil 4-klorobenzoatın hazırlanması için bir sentez şeması veriniz. Sentezinizde diazometan (H_2CN_2) kullanılmalıdır.

γ -Bütrolakton (**J**), aşağıda gösterilen halkalı bir esterdir.



3.2 γ -Bütrolakton **J**, 4-hidroksibütanoik aside (**K**) nasıl dönüştürülebilir?

3.3 **K**'yi 4-klorobütanoil klorüre (**L**) dönüştürünüz.

Aşağıda açıklanan tepkimeler, sentez yolu oldukça karmaşık olan haloperidolün endüstriyel sentezinde kullanılan tepkimelerle aynı değildir.

Metil 4-klorobenzoat, susuz eterde aşırı miktarda vinilmagnezyum bromür ile tepkimeye sokulur. Hidrolizden sonra **M** elde edilir. **M**, benzoil peroksit varlığında susuz koşullarda aşırı miktarda hidrojen bromür ile tepkimeye sokulduğunda **N** elde edilir. **N**, amonyakla tepkimeye girerek 4-(4-klorofenil)-4-hidroksipiperidin (**O**) oluşturur.

3.4 M, N ve O'nun yapılarını yazınız ve M'nin oluşumuna yol açan tepkimenin mekanizmasını belirtiniz.

Orta miktarda alüminyum klorür varlığında **L**, florobenzenle tepkimeye girerek başlıca bir keton olan **P**'yi ($C_{10}H_{10}OFCl$) verir.

3.5 P'nin yapısını çiziniz ve mekanizmayı belirtiniz.

3.6 Karbonil grubunun belirlenmesi için bir kimyasal ve bir fiziksel test yöntemi veriniz. Karbonil grubunun bir aldehit grubuna ait olmadığından nasıl emin olabilirsiniz?

P, bazik ortamda **O** ile 1 : 1 mol oranında tepkimeye girerek yalnızca aromatik halka üzerinde tek bir klor atomu içeren **H**'yi verir.

3.7 Haloperidol olan **H**'nin yapısını veriniz.

3.8 K'nin ^1H NMR spektrumundaki her rezonansın çokluluğunu belirtiniz. Komşu karbonlardaki protonlar arasındaki tüm eşleşme sabitlerinin aynı olduğunu varsayınız.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 3.1** Benzeni klorlayınız; nitrolayınız ve para izomerini ayırınız; nitro grubunu indirgeyiniz; diazolayınız; diazonyum grubunu siyanür ile değiştiriniz; nitrili hidroliz ediniz; diazometanla metilleyiniz. Ürün **metil 4-klorobenzoattır**, COC(=O)c1ccc(Cl)cc1.
- 3.2 J**'yi sulu sodyum hidroksit ile hidroliz ediniz, ardından asitlendirerek **K**'yi, **4-hidroksibütanoik asidi**, O=C(O)CCCO, elde ediniz.
- 3.3 K**'yi aşırı miktarda fosfor pentaklorür ile tepkimeye sokarak **L**'yi, **4-klorobütanoil klorürü**, O=C(Cl)CCCCl, elde ediniz.
- 3.4**
 - M**: **3-(4-klorofenil)penta-1,4-dien-3-ol**, C=CC(O)(c1ccc(Cl)cc1)C=C.
 - N**: **1,5-dibromo-3-(4-klorofenil)pentan-3-ol**, OC(c1ccc(Cl)cc1)(CCBr)CCBr.
 - O**: **4-(4-klorofenil)piperidin-4-ol**, OC1(c2ccc(Cl)cc2)CCNCC1.
- M**'nin oluşumu, ilk katılmadan sonra metoksinin ayrıldığı, art arda iki Grignard katılmasını ve bunları izleyen protonlanmayı içerir.
- 3.5 P**, para konumunda Friedel–Crafts açılmasıyla oluşan **4-kloro-1-(4-florofenil)bütan-1-ondur**, O=C(CCCCl)c1ccc(F)cc1.
- 3.6** Pozitif bir **2,4-dinitrofenilhidrazin** testi, aldehit veya keton karbonilinin varlığını gösterir; IR spektrumunda 1700 cm^{-1} yakınında kuvvetli bir karbonil soğurma bandı görülür. ^1H NMR spektrumunda aldehit protonunun bulunmamasıyla desteklenen negatif bir Tollens testi, karbonilin bir ketona ait olduğunu gösterir.
- 3.7 H**, **haloperidol**, **4-[4-(4-klorofenil)-4-hidroksipiperidin-1-il]-1-(4-florofenil)bütan-1-ondur**, O=C(CCCN1CCC(O)(c2ccc(Cl)cc2)CC1)c1ccc(F)cc1.
- 3.8** $HOOC-CH_2-CH_2-CH_2-OH$ biçiminde yazılan **K** için üç metilen rezonansı sırasıyla **triplet, quintet, triplettir**. Hızlı proton değişimi varsayıldığında, alkol ve karboksilik asit protonları normalde **iki geniş singlet** verir.

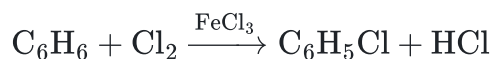
Çözüm

3.1 — Metil 4-klorobenzoatın hazırlanması

Aromatik bir nitril üzerinden ilerleyen sentez yolunda karboksil karbonu inorganik siyanürden sağlanır. Esterin metil grubu, kullanılması şart koşulan diazometandan gelir.

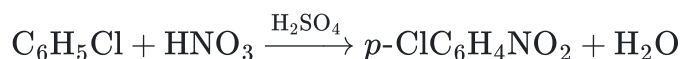
1. Benzenin klorlanması.

Benzen, c1ccccc1, katalizör olarak demir(III) klorür kullanılarak klor, Cl2, ile tepkimeye girer ve klorobenzen, c1ccccc1Cl, verir:



2. Nitrolama ve para izomerinin ayrılması.

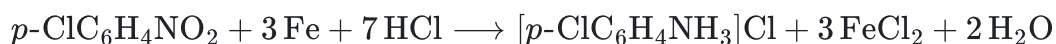
Klor, halkayı deaktive eder ancak elektrofilik yer değiştirmeyi orto ve para konumlarına yönlendirir. Bu nedenle nitrolama sonucunda bir karışım oluşur ve bu karışımdan **1-kloro-4-nitrobenzen**, O=[N+]([O-])c1ccc(Cl)cc1, ayrılır:



Ayırma işlemi zorunludur: denklem, yalnızca para konumuna seçici bir tepkimeyi değil, istenen para ürününe giden kolu gösterir.

3. Nitro grubunun indirgenmesi.

Demir ve hidroklorik asit, nitro grubunu indirger. Asidik ortamda ürün **4-kloroanilinyum klorür**dür, [NH3+]c1ccc(Cl)cc1.[Cl-]:



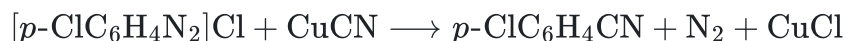
4. Diazolama.

Yaklaşık 0–5 °C sıcaklıkta sodyum nitrit ve hidroklorik asit, **4-klorobenzendiazonyum klorür**, [N+](=N)[c1ccc(Cl)cc1].[Cl-], verir:



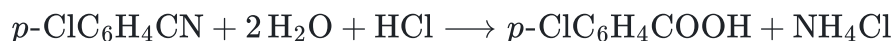
5. Sandmeyer siyanlaması.

Bakır(I) siyanür, [Cu+].[C-]#N, diazonyum grubunun yerine bir nitril grubu getirerek **4-klorobenzonitril**, N#Cc1ccc(Cl)cc1, verir:



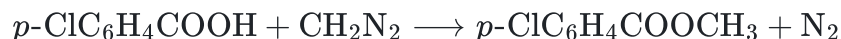
6. Nitrilin hidrolizi.

Sulu asitle ısıtma sonucunda **4-klorobenzoik asit**, O=C(O)c1ccc(Cl)cc1, elde edilir:



7. Diazometanla esterleştirme.

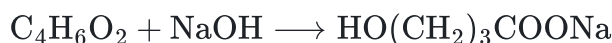
Diazometan, C=[N+]=[N-], azot çıkışıyla asidi **metil 4-klorobenzoata**, COC(=O)c1ccc(Cl)cc1, dönüştürür:



Bu sentez yolunda eklenen tüm reaktifler, kullanılması açıkça şart koşulan diazometan dışında inorganiktir.

3.2 — Lakton halkasının açılması

J, γ -bütirolakton veya oksolan-2-on, $\text{O}=\text{C}1\text{CCC}(\text{O})1$, halkalı bir esterdir. Sulu sodyum hidroksit, $[\text{Na}^+]$, $[\text{OH}^-]$, ester sabunlaşması yoluyla halkasını açar:



Ürün **sodyum 4-hidroksibütanoat**tır, $[\text{Na}^+]$, $\text{O}=\text{C}([\text{O}^-])\text{CCC}(\text{O})$. Asitlendirme sonucunda **K**, **4-hidroksibütanoik asit**, $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{CCC}(\text{O})$, elde edilir:



Mekanizmada hidroksit, esterin karbonil karbonuna saldırır. Tetrahedral ara ürünün çökmesiyle açıl karbonu ile halka oksijeni arasındaki bağ kırılır; proton aktarımı hidroksikarboksilatı oluşturur.

Bazik hidroliz, karboksilat oluşumu yoluyla halka açılmasını ilerletir. Asitlendirme ılımlı koşullarda yapılmalıdır; çünkü serbest hidroksi asit, özellikle ısıtıldığında yeniden halkalaşarak laktona dönüşebilir.

3.3 — İki fonksiyonlu klorürün hazırlanması

Aşırı miktarda **fosfor pentaklorür**, $\text{ClP}(\text{Cl})(\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$, kullanınız. Bu reaktif, hem alkol hidroksil grubunu hem de karboksilik hidroksil grubunu klorla değiştirir:

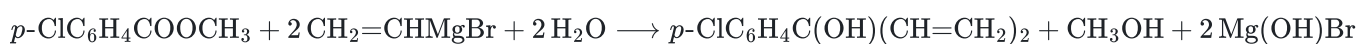


Dolayısıyla **L**, **4-klorobütanoil klorür**dür, $\text{O}=\text{C}(\text{Cl})\text{CCCCl}$. Fosfor içeren ürün **fosforil klorür**dür, $\text{O}=\text{P}(\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$.

İki klor atomunun rolleri farklıdır: biri açıl klorür grubuna aitken diğeri uçtaki birincil bir karbona bağlıdır.

3.4 — M, N ve O'nun yapıları ve M'nin oluşumuna yol açan mekanizma

M'nin oluşumu. Vinilmagnezyum bromür, $\text{C}=\text{C}[\text{Mg}]\text{Br}$, karbonu nükleofilik karakter taşıyan bir vinil grubu sağlar. Her ester molekülü başına iki eşdeğer katılır:



Bu denklem, katılmayı ve ardından yapılan sulu son işlemi gösterir. Diğer ürünler **metanol**, CO , ve iyonik olarak $[\text{Mg}+2]$, $[\text{OH}^-]$, $[\text{Br}^-]$ biçiminde gösterilen magnezyum hidroksibromürdür.

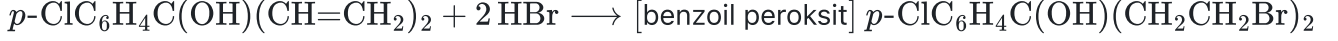
Mekanizma aşağıdaki gibidir; ara ürünlerin SMILES gösterimlerinde magnezyum karşı iyonları belirtilmemiştir.

1. Magnezyuma bağlı karbon, esterin karbonil karbonuna saldırırken karbonilin π elektronları oksijen üzerine kayar. Oluşan **tetrahedral alkoksit ara ürünü** $\text{C}=\text{C}([\text{O}^-])(\text{OC})\text{c1ccc}(\text{Cl})\text{cc1}$ şeklindedir.
2. Oksijenin ortaklanmamış elektron çifti karbonil bağını yeniden oluşturur ve metoksi oksijenine olan bağ kırılarak **metoksit**, $\text{C}[\text{O}^-]$, ayrılır. Ara ürün olan keton **1-(4-klorofenil)prop-2-en-1-on**dur, $\text{C}=\text{C}(=\text{O})\text{c1ccc}(\text{Cl})\text{cc1}$.
3. İkinci bir vinilmagnezyum bromür molekülü, bu ketonun karbonil karbonuna saldırır. Böylece **3-(4-klorofenil)penta-1,4-dien-3-olat**, $\text{C}=\text{C}([\text{O}^-])(\text{c1ccc}(\text{Cl})\text{cc1})\text{C}=\text{C}$, oluşur.

4. Sulu son işlem alkoksiti protonlayarak **M**'yi, **3-(4-klorofenil)penta-1,4-dien-3-ölü**, C=CC(O)(c1ccc(Cl)cc1)C=C, verir.

Dolayısıyla **M**'nin merkez karbonu bir hidroksil grubu, bir para-klorofenil grubu ve iki vinil grubu taşır.

N'nin oluşumu. Hidrojen bromür, Br, **benzoil peroksit**, O=C(c1ccccc1)OOC(=O)c1ccccc1, varlığında her vinil grubuna radikalik, anti-Markovnikov katılması yapar:

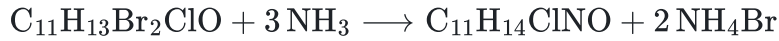


Bir brom radikali, her çift bağın uç karbonuna katılır ve daha çok sübstitüe olan karbondaki bir radikal bırakır. Başka bir hidrojen bromür molekülünden hidrojen koparılması katılmayı tamamlar ve bir brom radikalini yeniden oluşturur.

Bu nedenle hedeflenen ürün **N**, **1,5-dibromo-3-(4-klorofenil)pentan-3-öldür**, OC(c1ccc(Cl)cc1)(CCBr)CCBr.

O'nun oluşumu. Amonyak, N, uçtaki bromürlerden birinin yerine geçer. Oluşan amino grubu daha sonra molekül içi bir saldırıyla diğer uç karbona saldırarak altı üyeli bir halka oluşturur. Proton kaybıyla ikincil amin elde edilir.

Aşırı miktardaki amonyağın oluşan asidi de nötralleştirmesiyle, denkleştirilmiş tepkime şöyledir:



Oluşan tuz **amonyum bromürdür**, [NH4+].[Br-].

O, **4-(4-klorofenil)piperidin-4-öldür**, OC1(c2ccc(Cl)cc2)CCNCC1. Yapısını çizmek için, hidrojene bağlı bir azot içeren altı üyeli doymuş bir halka çizin; azotun karşısındaki karbon hem hidroksil grubunu hem de para-klorofenil grubunu taşır.

3.5 — Friedel–Crafts açillemesi

L, **alüminyum klorür**, Cl[Al](Cl)Cl, varlığında **florobenzeni**, Fc1ccccc1, açiller:



Flor, indüktif etkiyle aromatik halkayı deaktive eder ancak ortaklanmamış elektron çiftini vererek elektrofilik yer değiştirmeyi orto ve para konumlarına yönlendirir. Sterik engeli daha az olan para ürünü baskındır.

Bu nedenle **P**, **4-kloro-1-(4-florofenil)bütan-1-ondur**, O=C(CCCCl)c1ccc(F)cc1.

P'nin yapısını çizmek için, para konumlarında flor ve —COCH_2CH_2CH_2Cl taşıyan bir benzen halkası çizin. Formülü şöyledir:

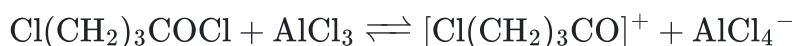


bu da verilen formülle uyumludur.

Mekanizma üç temel basamaktan oluşur.

1. Açıl elektrofiliinin oluşumu.

Alüminyum klorür, açıl klorürün klorür iyonunu alır:



4-Klorobütanoil açilyum iyonunun rezonans gösterimleri $O=[C^+]CCCCl$ ve $ClCCCC#[O^+]$ şeklindedir. Karşı iyon **tetrakloroalüminattır**, $[Al^-](Cl)(Cl)(Cl)Cl$.

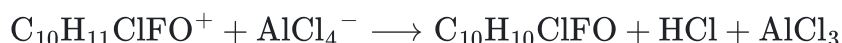
2. Aromatik saldırı.

Aromatik π elektronları, flora göre para konumundan açilyum karbonuna saldırır. Böylece aromatik olmayan bir **arenyum iyonu** oluşur; rezonans yapılarından biri $O=C(CCCCl)C1C=C[C^+](F)C=C1$ şeklindedir.



3. Aromatikliğin yeniden kazanılması.

Tetrakloroalüminat, yer değiştirmenin gerçekleştiği karbondan protonu uzaklaştırır. Karbon–hidrojen bağının elektronları aromatik π sistemini yeniden oluşturur:



Keton oksijeni alüminyum klorüre koordine olabilir; sulu son işlem **P**'yi bu kompleksten serbest bırakır.

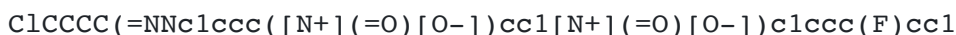
3.6 — Karbonil grubunun tanımlanması

Kimyasal test: 2,4-dinitrofenilhidrazin.

2,4-Dinitrofenilhidrazin, $NNc1ccc([N^+](=O)[O^-])cc1[N^+](=O)[O^-]$, bir aldehit veya ketonla tepkimeye girerek genellikle sarı veya turuncu bir hidrazon çökeleği verir:



Ürün, **P'nin 2,4-dinitrofenilhidrazonudur**:



Bu nitel test için hidrazonun belirli bir *E/Z* konfigürasyonunda olması gerekmez.

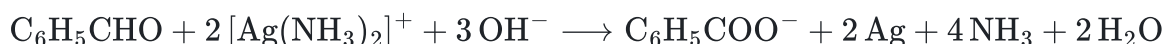
Fiziksel test: kızılötesi spektroskopisi.

1700 cm^{-1} yakınında kuvvetli bir karbonil gerilme soğurması beklenir; aromatik halkayla konjuge olan bu keton için yaklaşık değer $1685\text{--}1710\text{ cm}^{-1}$ aralığındadır.

Aldehit olasılığının dışlanması: Tollens testi.

Bir aldehit, Tollens reaktifini metalik gümüşe indirger; **P** ise negatif sonuç vermelidir. Tepkimeye giren kompleks **diammin gümüş(I) iyonudur**, $[\text{NH}_3] \rightarrow [\text{Ag}^+] \leftarrow [\text{NH}_3]$; bu SMILES gösterimindeki oklar azottan gümüşe koordinasyonu belirtir.

Örneğin **benzaldehit**, $O=Cc1ccccc1$, **benzoat**, $O=C([O^-])c1ccccc1$, ve gümüş verir:



Testin çalıştığını doğrulayan bir aldehit kontrol örneği gümüş birikintisi vermeli, **P** ise vermemelidir. Normalde $\delta 9\text{--}10\text{ ppm}$ civarında görülen aldehit protonu rezonansının bulunmaması, ek bir spektroskopik kontrol sağlar.

3.7 — Haloperidolün oluşumu

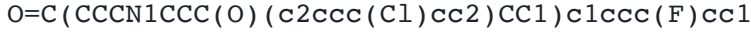
O'nun ikincil amin azotu, bir S_N2 tepkimesiyle **P**'de klor taşıyan uçtaki birincil karbona saldırır. Baz, azota bağlı protonu uzaklaştırarak üçüncül bir amin oluşmasını sağlar.

Baz olarak sodyum hidroksit gösterildiğinde, toplam denkleştirilmiş tepkime şöyledir:



Ürün **H**, **haloperidol**, şöyledir:

4-[4-(4-klorofenil)-4-hidroksipiperidin-1-il]-1-(4-florofenil)bütan-1-on



Yapısını çizmek için piperidin yapısı **O**'dan başlayınız ve azota bağlı hidrojenin yerine $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{F}$ grubunu koyunuz; flor, bu halkada karbonilin bağlandığı konuma göre para konumunda olmalıdır. Piperidin 4 numaralı karbonundaki hidroksil grubu ve para-klorofenil sübstitüenti korunur.

Başlangıçta **P**'nin uç karbonunda bulunan klor yer değiştirir. **H**'de kalan tek klor, istendiği gibi aromatik halkadaki klordur.

3.8 — K'nin proton NMR çoklulukları

K'yi şu şekilde yazınız:



Olağan birinci dereceden yaklaşım ve hidroksil protonlarının hızlı değişimi altında:

Proton grubu	İntegral	Eşleştiği, komşu karbonlara bağlı protonlar	Çokluluk
<i>a</i> : karboksil grubuna komşu metilen	2	<i>b</i> 'nin iki protonu	Triplet, 1 : 2 : 1
<i>b</i> : ortadaki metilen	2	<i>a</i> 'nın iki ve <i>c</i> 'nin iki protonu	Quintet, 1 : 4 : 6 : 4 : 1
<i>c</i> : hidroksil grubuna komşu metilen	2	<i>b</i> 'nin iki protonu	Triplet, 1 : 2 : 1
Alkol hidroksil protonu	1	Eşleşme, değişim nedeniyle normalde ortalamalanarak kaybolur	Geniş singlet
Karboksilik asit protonu	1	Normalde ayırt edilebilir bir eşleşme yoktur	Geniş singlet

Ortadaki metilenin sinyali, genel olarak iki komşu metilen grubu tarafından ayrı ayrı yarılrıldı. Burada eşleşme sabitlerinin aynı olduğu belirtilmiştir; dolayısıyla çizgiler çakışarak bir quintet oluşturur:

$$(1+x)^2(1+x)^2 = (1+x)^4 = 1 + 4x + 6x^2 + 4x^3 + x^4.$$

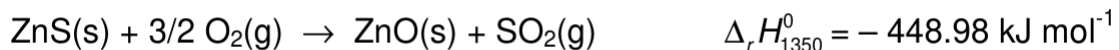
Toplam integral $2 + 2 + 2 + 1 + 1 = 8$ protondur ve $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$ ile uyumludur.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 4: Kimyasal termodinamik

Çinko sülfürden çinko üretimi iki aşamada gerçekleşir: çinko sülfürün havada kavrulması ve oluşan çinko oksidin karbon monoksitle indirgenmesi. Bu soruda çinko sülfürün kavrulmasını ele alacağız.

Bu işlem, çinko sülfürün havada yakılmasından oluşur. Gerçekleşen tepkimenin denklemi şöyledir:



Endüstride bu tepkime 1350 K'de gerçekleştirilir.

4.1 Tepkimenin kendi kendini sürdürebileceğini, yani açığa çıkan ısıнын girenleri ortam sıcaklığından tepkime sıcaklığına getirmeye yeterli olduğunu gösteriniz.

Çinko içeren mineralin yalnızca çinko sülfür, ZnS , içerdiğini varsayınız.

4.2 298 K'de yalnızca bir mol çinko blendi ve gerekli miktarda havadan oluşan stokiometrik bir karışımdan başlayarak, mineralin standart basınç altında 1350 K'de kavrulması sırasında açığa çıkan ısı ile karışımın sıcaklığının hangi değere yükseleceğini hesaplayınız. Tepkime kendi kendini sürdürebilir mi? Havanın, hacim oranı 1 : 4 olan oksijen ve azot karışımı olduğu kabul edilmektedir.

Gerçekte çinko blendi hiçbir zaman saf değildir ve her zaman, tamamının silis SiO_2 olduğu varsayılabilir bir gang ile karışım hâlinde bulunur.

4.3 Gangin kavurma sırasında tepkimeye girmediğini varsayarak, silisin varlığına rağmen tepkimenin 1350 K'de kendi kendini sürdürebilmesi için mineralin içermesi gereken en düşük ZnS miktarını hesaplayınız. Cevabınızı yüz gram çinko blendi başına gram ZnS olarak veriniz.

Veriler:

İncelenen sıcaklık aralığı boyunca ortalaması alınmış standart molar ısı kapasiteleri ($J K^{-1} mol^{-1}$ cinsinden):

ZnS (katı):	58.05	ZnO (katı):	51.64
SO_2 (gaz):	51.10	O_2 (gaz):	34.24
N_2 (gaz):	30.65	SiO_2 (katı):	72.50

Molar kütleler ($g mol^{-1}$ cinsinden):

ZnS	SiO_2
97.5	60.1

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 4.1:** Evet. Stokiometrik beslemenin 298 K'den 1350 K'ye ısıtılması için ZnS 'nin molü başına **308.56 kJ** gerekirken, kavurma sırasında **448.98 kJ** açığa çıkar.
- 4.2:** Belirtilen tepkime ısısının başlangıçtaki giren karışımını ısıtmak için kullanılması **1829 K** sonucunu verir; dolayısıyla tepkime kendi kendini sürdürebilir. İstenen sıcaklık **tepkime sonucu oluşan ürünlerin adyabatik son sıcaklığı** anlamına geliyorsa, bu değer **1840 K**'dir.
- 4.3:** İdeal ısı dengesi altında en düşük içerik, **100 g mineral başına 46.8 g ZnS** 'dir.

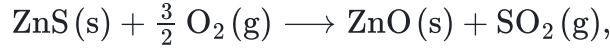
Çözüm

Verilen ortalama ısı kapasitelerini sabit kabul ediniz, ortam sıcaklığını 298 K alınız ve ısı kayıpları ile faz değişimlerini ihmal ediniz.

Söz konusu moleküler gazlar oksijen, O_2 , $O=O$; azot, N_2 , $N\equiv N$; ve kükürt dioksit, SO_2 , $O=S=O$ 'dur. Çinko sülfür, çinko oksit ve silis, uzanımlı örgü yapısına sahip katılardır; bu nedenle tek tek moleküllere ait SMILES gösterimleri bu maddelerin yığın yapılarını tanımlamaz.

4.1

Denkleştirilmiş kavurma tepkimesi



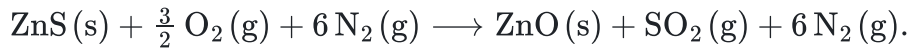
şeklindedir ve tepkime entalpisi

$$\Delta_r H_{1350}^\circ = -448.98 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Bir mol ZnS için stokiyometrik oksijen gereksinimi 1.5 mol'dür. Oksijenin azota hacim oranı 1 : 4 olduğundan, beraberindeki azot miktarı

$$n(N_2) = 4(1.5) = 6.0 \text{ mol}.$$

Böylece, inert azot da dâhil edildiğinde,



Bu beslemenin toplam ısı kapasitesi

$$\begin{aligned} C_R &= (1)(58.05) + (1.5)(34.24) + (6)(30.65) \\ &= 293.31 \text{ J K}^{-1}. \end{aligned}$$

Beslemeyi 298 K'den 1350 K'ye ısıtmak için gereken ısı

$$\begin{aligned} Q_{\text{preheat}} &= C_R(1350 - 298) \\ &= (293.31)(1052) \\ &= 308\,562.12 \text{ J} \\ &= 308.56 \text{ kJ}. \end{aligned}$$

Dolayısıyla,

$$Q_{\text{released}} - Q_{\text{preheat}} = 448.98 - 308.56212 = 140.42 \text{ kJ} > 0.$$

Tepkime, havadaki azot da dâhil olmak üzere yeni beslenen girenleri 1350 K'ye getirmeye yetecek kadar ısı açığa çıkarır. **Bir kez başlatıldığında, ideal kavurma işlemi kendi kendini sürdürebilir.**

4.2

Soru beslemenin ısıtılması olarak yorumlandığında, bir molün 1350 K'de kavrulmasıyla açığa çıkan ısı, başlangıçtaki stokiyometrik karışımı 298 K'den T_{heat} sıcaklığına ısıtır:

$$C_R(T_{\text{heat}} - 298) = 448\,980 \text{ J}.$$

Buradan,

$$T_{\text{heat}} = 298 + \frac{448\,980}{293.31} = \boxed{1828.74 \text{ K} \approx 1829 \text{ K}}.$$

Bu değer 1350 K'yi aştığından tepkime kendi kendini sürdürebilir.

Soruda bunun yerine **tamamlanmış adyabatik tepkime** sonrasındaki son sıcaklık isteniyorsa, bir ayrım söz konusudur. Son karışım, birer mol ZnO ve SO_2 ile altı mol N_2 'den oluşur. Isı kapasitesi

$$\begin{aligned} C_P &= 51.64 + 51.10 + 6(30.65) \\ &= 286.64 \text{ J K}^{-1}. \end{aligned}$$

Girenlerin 1350 K'ye ısıtılması, 1350 K'de tepkimeye girmesi ve ardından ürünlerin T_{ad} sıcaklığına ısıtılmasından oluşan bir entalpi yolu kullanınız. Sabit basınçta gerçekleşen adyabatik bir işlem için,

$$308\,562.12 - 448\,980 + 286.64(T_{ad} - 1350) = 0.$$

Böylece,

$$\begin{aligned} T_{ad} &= 1350 + \frac{448\,980 - 308\,562.12}{286.64} \\ &= \boxed{1839.88\text{ K} \approx 1840\text{ K}}. \end{aligned}$$

Bu iki hesaplama farklı büyüklükleri tanımlar: **1829 K, belirtilen tepkime ısısının beslemeyi ısıtma bakımından eşdeğer sıcaklığıdır; 1840 K ise son ürünlerin adyabatik sıcaklığıdır.**

4.3

Hesaplama, beraberinde stokiometrik miktarda hava ve n mol inert silis bulunan bir mol ZnS 'yi esas alınız.

En düşük ZnS içeriğinde, kullanılabilir tepkime ısısının tamamı beslemeyi ve gangı 298 K'den 1350 K'ye ısıtmaya tam olarak yeter. Bu nedenle silis için kullanılabilecek ısı

$$Q_{\text{silica,max}} = 448\,980 - 308\,562.12 = 140\,417.88\text{ J}.$$

Buna göre,

$$n_{\text{max}} = \frac{140\,417.88\text{ J}}{(72.50\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1})(1052\text{ K})} = 1.84106\text{ mol}.$$

Buna karşılık gelen silis kütlesi

$$m(\text{SiO}_2) = (1.84106)(60.1) = 110.648\text{ g}.$$

Bir mol ZnS 'nin kütlesi 97.5 g olduğundan, sınır bileşimindeki mineralin toplam kütlesi

$$97.5 + 110.648 = 208.148\text{ g}$$

olur. Mineralin kütlece en düşük ZnS yüzdesi

$$100 \frac{97.5}{208.148} = 46.8417.$$

Dolayısıyla,

$$\boxed{46.8\text{ g of ZnS per 100 g of mineral}}.$$

Daha düşük bir ZnS içeriği, stokiometrik beslemeyi ve beraberindeki silis gangını 1350 K'ye getirmek için yeterli ısı sağlayamaz.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 5: Kimyasal kinetik

Nitramid NO_2NH_2 , sulu çözeltide aşağıdaki tepkimeye göre yavaşça bozunur:



DeneySEL hız yasası şöyledir:

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}]}{dt} = k \frac{[\text{NO}_2\text{NH}_2]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

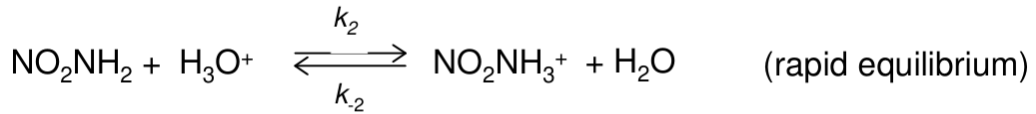
5.1 Tamponlanmış bir çözeltide bu tepkimenin görünür derecesi nedir?

5.2 Aşağıdaki mekanizmalardan hangisi bu hız yasasını açıklamak için en uygundur? Yanıtınızı gerekçelendirin.

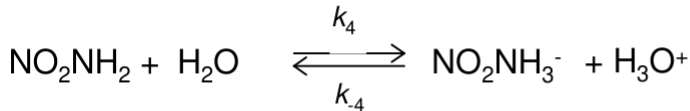
Mechanism 1:



Mechanism 2:



Mechanism 3:



5.3 Deneysel olarak gözlenen hız sabiti ile seçilen mekanizmanın hız sabitleri arasındaki ilişkiyi gösterin.

5.4 Hidroksil iyonlarının nitramidin bozunmasını katalizlediğini gösterin.

Bozunma, sabit sıcaklıkta ve sabit V hacmindeki tamponlanmış bir çözeltide, suda çözünmediği kabul edilen N_2O gazının çözeltinin üzerindeki aynı V değerine sahip sabit hacimdeki kısmi basıncı ölçülerek incelenir. Aşağıdaki sonuçlar elde edilir:

$t(\text{min})$	0	5	10	15	20	25
$p(\text{Pa})$	0	6800	12400	17200	20800	24000

Yeterince uzun bir süre sonra basınç 40000 Pa değerinde sabitlenir.

5.5 p basıncını, zamanın ve aşağıdaki gibi tanımlanan k' sabitinin bir fonksiyonu olarak ifade edin:

$$k' = \frac{k}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

5.6 Bu deneysel sonuçların hız yasasını doğruladığını grafiksel olarak gösterin.

5.7 k' değerini birimlerini belirterek hesaplayın.

Cevaplar

- **5.1:** Birinci derecedir; sabit görünür hız katsayısı $k' = k/[\text{H}_3\text{O}^+]$ şeklindedir.
- **5.2:** Nitramidat iyonunu $[\text{NH}-][\text{N}+](=\text{O})[\text{O}-]$ içeren **Mekanizma 3**.
- **5.3:** Tepkimelerin yazıldığı biçim için elementer kütle etkisi yasası sabitleri kullanıldığında,

$$k = \frac{k_4 k_5}{k_{-4}} [\text{H}_2\text{O}].$$

Su derişimi $\tilde{k}_4 = k_4[\text{H}_2\text{O}]$ tanımıyla katsayıya dahil edilirse, $k = \tilde{k}_4 k_5 / k_{-4}$ olur.

- **5.4:** Hidroksit iyonları $[\text{OH}-]$ tepkimeyi hızlandırır ve yeniden oluşur:

$$v = \frac{k}{K_w} [\text{NO}_2\text{NH}_2][\text{OH}^-].$$

- **5.5:**

$$p(t) = (40000 \text{ Pa}) (1 - e^{-k't}).$$

- **5.6:** $\ln[p_\infty/(p_\infty - p)]$ değerinin zamana karşı grafiğı çizildiğinde, öngörüldüğü gibi yaklaşık olarak orijinden geçen bir doğru elde edilir.
- **5.7:**

$$k' \approx 3.7 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1} \approx 6.1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}.$$

Çözüm

Aşağıda kullanılan türlerin adları ve SMILES gösterimleri şöyledir. Herhangi bir stereokimya söz konusu değildir.

Formül	Ad	SMILES
NO_2NH_2	Nitramid	$\text{N}[\text{N}+](=\text{O})[\text{O}-]$
NO_2NH^-	Nitramidat iyonu, nitramidin eşlenik bazı	$[\text{NH}-][\text{N}+](=\text{O})[\text{O}-]$
NO_2NH_3^+	N-protonlanmış nitramid	$[\text{NH}_3+][\text{N}+](=\text{O})[\text{O}-]$
N_2O	Nitröz oksit veya diazot monoksit	$\text{N}\#[\text{N}+][\text{O}-]$
H_2O	Su	O
H_3O^+	Hidronyum iyonu	$[\text{OH}_3+]$
OH^-	Hidroksit iyonu	$[\text{OH}-]$

5.1 — Görünür tepkime derecesi

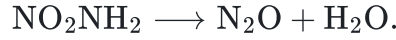
Bir tampon, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ derişimini yaklaşık olarak sabit tutar. Dolayısıyla,

$$v = \frac{d[\text{N}_2\text{O}]}{dt} = \frac{k}{\underbrace{[\text{H}_3\text{O}^+]}_{k'}} [\text{NO}_2\text{NH}_2].$$

Hız, nitramid derişiminin birinci kuvvetiyle orantılıdır. Dolayısıyla tepkime, hız katsayısı k' olmak üzere **görünür olarak birinci dereceden**, yani yalancı birinci derecedendir.

5.2 — Mekanizmanın seçimi

Mekanizma 1 için tek elementer basamak şöyledir:

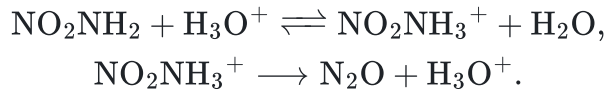


Bu mekanizma,

$$v = k_1[\text{NO}_2\text{NH}_2],$$

ifadesini öngörür; bu ifade, deneysel olarak gözlenen $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ile ters orantılı bağımlılığı açıklamaz.

Mekanizma 2 için basamaklar şöyledir:



İlk basamak hızlı bir dengedir. Sabit su derişiminde,

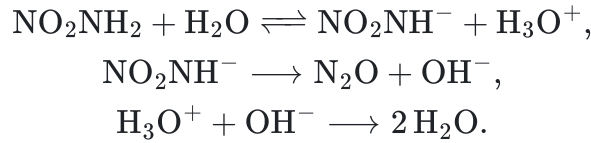
$$[\text{NO}_2\text{NH}_3^+] \propto [\text{NO}_2\text{NH}_2][\text{H}_3\text{O}^+].$$

Bu nedenle yavaş olan ikinci basamak,

$$v = k_3[\text{NO}_2\text{NH}_3^+] \propto [\text{NO}_2\text{NH}_2][\text{H}_3\text{O}^+],$$

ifadesini verir ve hidronyum derişimine pozitif birinci dereceden bir bağımlılık öngörür. Bu, gözlenen ters orantılı bağımlılıkla çelişir.

Mekanizma 3 için denkleştirilmiş basamaklar şöyledir:



Burada ilk denge, NO_2NH^- içerecek şekilde düzeltilmiştir.

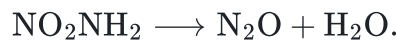
Hızlı asit–baz dengesi, sabit su derişiminde şu ilişkiyi verir:

$$[\text{NO}_2\text{NH}^-] \propto \frac{[\text{NO}_2\text{NH}_2]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}.$$

Bu anyonun bozunması hız sınırlayıcı basamak olduğundan,

$$v = k_5[\text{NO}_2\text{NH}^-] \propto \frac{[\text{NO}_2\text{NH}_2]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}.$$

Dolayısıyla **Mekanizma 3 deneysel hız yasasını verir**. Üç basamağı toplanıp ara türler sadeleştirildiğinde de doğru toplam tepkime elde edilir:



5.3 — Hız sabitleri arasındaki ilişki

Mekanizma 3'ün ilk basamağına hızlı ön denge yaklaşımı uygulandığında,

$$k_4[\text{NO}_2\text{NH}_2][\text{H}_2\text{O}] = k_{-4}[\text{NO}_2\text{NH}^-][\text{H}_3\text{O}^+].$$

Dolayısıyla,

$$[\text{NO}_2\text{NH}^-] = \frac{k_4[\text{H}_2\text{O}]}{k_{-4}} \frac{[\text{NO}_2\text{NH}_2]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}.$$

Bu ifade yavaş basamağın hız ifadesinde yerine konulduğunda,

$$v = k_5[\text{NO}_2\text{NH}^-] = \frac{k_4k_5[\text{H}_2\text{O}]}{k_{-4}} \frac{[\text{NO}_2\text{NH}_2]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Deneysel yasayla karşılaştırıldığında şu sonuç elde edilir:

$$k = \frac{k_4k_5[\text{H}_2\text{O}]}{k_{-4}}.$$

Su çözücü olduğundan derişimi pratikte sabittir. Su derişimi,

$$\tilde{k}_4 = k_4[\text{H}_2\text{O}],$$

ile tanımlanan ileri yön hız katsayısına zaten dahil edilmişse, aynı sonuç şöyle yazılır:

$$k = \frac{\tilde{k}_4k_5}{k_{-4}}.$$

Hızlı nötralleşme basamağının hız sabiti k_6 , hız yasasında yer almaz.

5.4 — Hidroksit iyonlarıyla kataliz

Sabit sıcaklıkta, suyun iyonlar çarpımının derişim cinsinden ifadesi kullanıldığında,

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-].$$

Böylece,

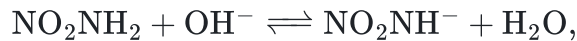
$$\frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{[\text{OH}^-]}{K_w},$$

ve deneysel yasa şu hâle gelir:

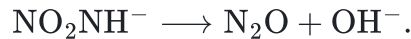
$$v = \frac{k}{K_w} [\text{NO}_2\text{NH}_2][\text{OH}^-].$$

Dolayısıyla hidroksit derişiminin artırılması hızı artırır.

Katalitik çevrim şu şekilde ifade edilebilir:

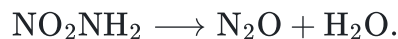


Bu basamağı aşağıdaki basamak izler:



İlk basamakta hidroksit, nitramidin amino azotundan bir proton alır; kırılan N–H bağının elektron çifti azot üzerinde kalır. Oluşan nitramidat iyonu yavaş basamakta bozunarak hidroksiti yeniden oluşturur. Bu proton aktarımı ve yeniden oluşum olayları yalnızca SMILES gösterimleriyle kodlanmaz.

Hidroksit ve nitramidat sadeleştirildiğinde şu tepkime elde edilir:



Hidroksit, yeniden oluşurken tepkimeyi hızlandırır; bu da katalitik rolünü ortaya koyar.

5.5 — Zamanın fonksiyonu olarak basınç

Bozunmamış nitramidin derişimi $a(t)$, başlangıç değeri ise a_0 olsun. Tamponlanmış çözeltide,

$$-\frac{da}{dt} = k'a,$$

olduğundan,

$$a(t) = a_0 e^{-k't}.$$

Bir mol nitramid bir mol nitroz oksit üretir. İdeal gaz bağıntısı, birbirine eşit V sıvı ve gaz hacimleriyle kullanıldığında,

$$\frac{p(t)V}{RT} = V(a_0 - a(t)).$$

Bozunma tamamlandığında,

$$\frac{p_\infty V}{RT} = V a_0.$$

Bu ifadeler birbirine bölündüğünde,

$$\frac{p(t)}{p_\infty} = 1 - \frac{a(t)}{a_0} = 1 - e^{-k't}.$$

Dolayısıyla,

$$p(t) = p_\infty (1 - e^{-k't}) = (40000 \text{ Pa}) (1 - e^{-k't}).$$

t için kullanılan birimler, k' için kullanılan birimlerle uyumlu olmalıdır.

5.6 — Grafiksel doğrulama

Basınç denklemi yeniden düzenlendiğinde,

$$\frac{p_\infty - p}{p_\infty} = e^{-k't},$$

ve dolayısıyla,

$$y = \ln\left(\frac{p_\infty}{p_\infty - p}\right) = k't.$$

Logaritmanın argümanı boyutsuzdur. Ölçümlerden şu değerler elde edilir:

t / min	$p_\infty - p / \text{Pa}$	$y = \ln[p_\infty/(p_\infty - p)]$
0	40000	0.00000
5	33200	0.18633
10	27600	0.37106
15	22800	0.56212
20	19200	0.73397
25	16000	0.91629

Grafikte **yatay eksene dakika cinsinden zamanı**, **düşey eksene ise y değerini** yerleştirin. Altı nokta, orijinden yaklaşık (25, 0.916) noktasına yükselen bir doğruya çok yakın konumlanır.

Kısıt uygulanmadan yapılan bir en küçük kareler uyumu şu sonucu verir:

$$y = 0.00338 + (0.03666 \text{ min}^{-1})t, \quad R^2 = 0.9998.$$

Düşey eksen kesim değerinin küçük olması ve verilerin neredeyse doğrusal olması, ölçümlerin hassasiyeti çerçevesinde öngörülen birinci dereceden hız yasasını destekler.

5.7 — k' sabitinin sayısal değeri

Grafiğin eğimi k' değeridir. İlk ve son ölçümler kullanıldığında,

$$k' = \frac{\ln\left(\frac{40000}{40000 - 24000}\right)}{25 \text{ min}} = \frac{\ln(2.5)}{25 \text{ min}} = 0.03665 \text{ min}^{-1}.$$

Bu değer, altı ölçümün tümünden elde edilen eğimle uyumludur. Saniye cinsine dönüştürüldüğünde,

$$k' = \frac{0.03665}{60} \text{ s}^{-1} = 6.109 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}.$$

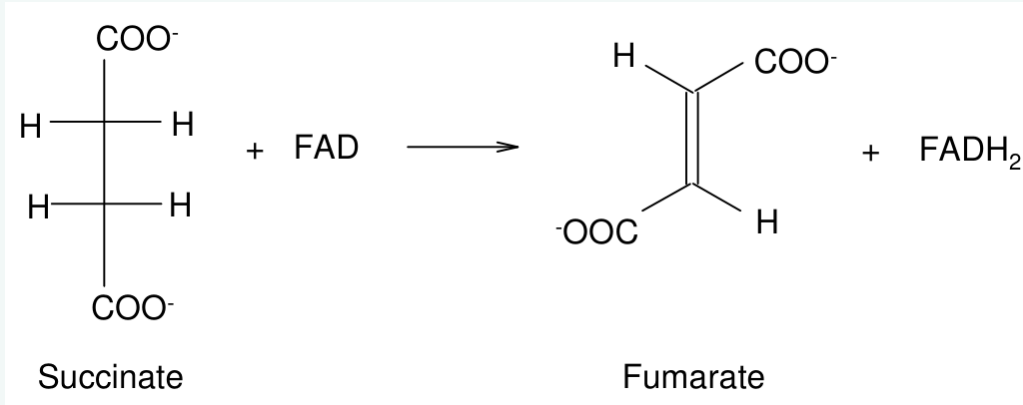
Uygun sayıda anlamlı basamakla,

$$k' \approx 3.7 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1} \approx 6.1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}.$$

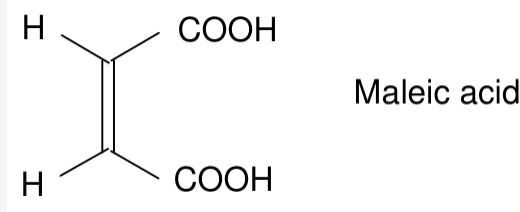
Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 6: Biyoorganik kimya

Süksinatın fumarata dehidrojenasyon tepkimesi, trikarboksilik asit Krebs döngüsünün süksinat dehidrojenaz enzimi tarafından katalizlenen bir basamağıdır. Flavin adenin dinükleotit, FAD, koenzim olarak işlev görür. Sürecin denklemi:



Süksinatın fumarata dehidrojenasyonunun stereokimyası incelenmiştir. İlgili asitlere karşılık gelen veya fumarik ve maleik asitlerin katalitik döteryumlanmasıyla (karbon üzerinde palladyum varlığında) elde edilen 2,3-didöterosüksinatlarla gerçekleşen enzimatik tepkimeyi ele alınız.



6.1 Fischer formüllerini kullanarak, maleik ve fumarik asitlerin katalitik döteryumlanmasıyla elde edilebilecek tüm stereoizomerlerin yapılarını yazınız. Kaç izomer vardır? Optikçe aktif olanları belirtiniz. Aralarındaki stereokimyasal ilişkiyi belirleyiniz (izomerleri ikiye ikiye karşılaştırınız). Newman izdüşümlerini kullanarak her izomerin en kararlı konformasyonunu gösteriniz.

Yukarıdaki 2,3-didöteryumlanmış süksinatların her biri enzimatik tepkimeye sokulduğunda elde edilen didöteryumlanmış fumaratın oranı, başlangıç molekülü olarak fumarik asit kullanıldığında %4, maleik asit kullanıldığında ise %48.5'tir.

Aktif bölgede enzimatik dehidrojenasyonun, süksinatın 6.1'de önerilen en kararlı konformasyonu üzerinde gerçekleştiği varsayılmaktadır. Dehidrojenasyonun stereokimyası *syn* veya *anti* olabilir.

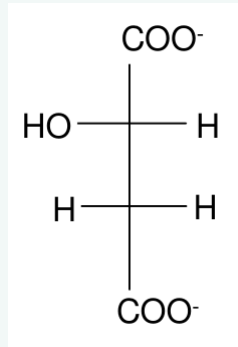
6.2 Her izomerin en kararlı konformasyonunun Newman izdüşümlerine ve yukarıdaki bilgilere dayanarak, *syn* ve *anti* dehidrojenasyonla oluşan didöteryumlanmış fumaratın yüzdesini belirleyiniz.

(Didöteryumlanmış fumarat yüzdelерinin sırasıyla %0 veya %50 olduğunu varsayınız.)

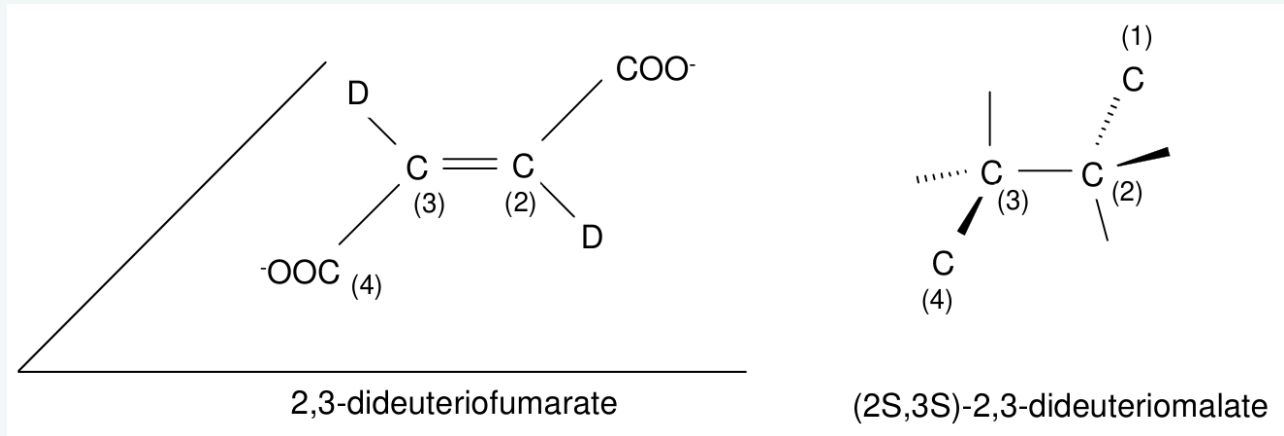
6.3 Enzimatik dehidrojenasyonun stereokimyasını gösteriniz.

Krebs döngüsünün bir sonraki basamağında ve fumaraz enziminin varlığında, fumarata bir su molekülü katılır ve (*S*)-malat (L-malat olarak da adlandırılır) oluşur.

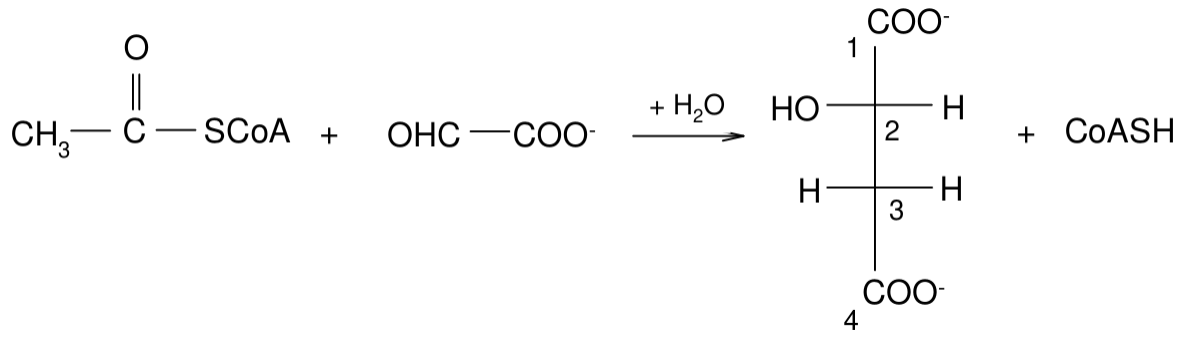
(*S*)-malatın Fischer izdüşümü:



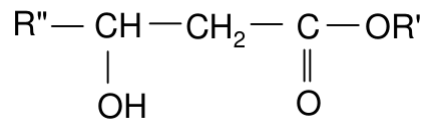
6.4 2,3-Didöterofumarat, fumaraz ile tepkimeye girerek (su katılması yoluyla) (*2S*, *3S*)-2,3-didöteromalata dönüşür. Tepkimenin stereokimyasal yolunu gösteriniz. Bu soruyu yanıtlamak için aşağıdaki şematik çizimi kullanınız.



Asetilkoenzim A, CH_3COSCoA , malat sentetaz enziminin varlığında glioksilat, $\text{OHC}-\text{CO}_2^-$, ile tepkimeye girerek (*S*)-malat oluşturur.



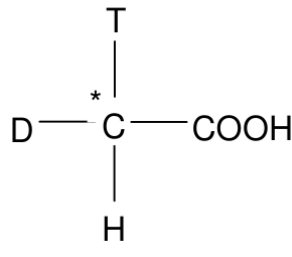
Benzer bir tepkime, $\text{R}'-\text{O}^-$ iyonlarının varlığında bir ester $\text{CH}_3\text{COOR}'$ (tiyoester CH_3COSCoA 'ya benzer) ile bir aldehit $\text{R}''\text{CHO}$ (gliksilata benzer) arasında gerçekleşebilir. Bu tepkime bir β -hidroksiester verir.



($\text{R}'-\text{O}^-$, esterden bir karbanyon ara ürünü oluşturmak üzere tepkimeye baz olarak katılır.)

6.5 Mekanizmanın basamaklarını yazınız.

Enzimatik tepkime, R konfigürasyonuna sahip asetik asit CH_3COOH 'tan elde edilen asetilkoenzim A kullanılarak gerçekleştirilir.



(trityum $\text{T} = {}^3_1\text{H}$, döteryum $\text{D} = {}^2_1\text{H}$)

Oluşan (S)-malat, enzimatik bir tepkimeyle dehidratasyona uğratılır (6.4 sorusundaki tepkimenin tersi).

6.6 Hangi enzim kullanılabilir?

Ana ürün monotrityumlanmış fumarattır (%79); ayrıca %21 oranında trityumlanmamış fumarat bulunur.

6.7 R konfigürasyonuna sahip işaretli bir asetil grubu içeren asetilkoenzim A'dan oluşan ana ürün (S)-malatın olası iki yapısının Fischer izdüşümlerini yazınız.

6.8 Başlangıç maddesi S konfigürasyonuna sahip işaretli bir asetil grubu içerseydi ürünler neler olurdu?

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **6.1: Üç stereoizomer** vardır: mezo- $(2R, 3S)$, $(2R, 3R)$ ve $(2S, 3S)$. Maleik asit mezo bileşiği; fumarik asit ise diğer ikisinin rasemik karışımını verir. Son iki bileşik, ayrı ayrı optikçe aktif enantiyomerlerdir; her biri mezo bileşiğin bir diastereomeridir. En kararlı konformasyonlar, karboksil gruplarının anti konumda olduğu şaşırtmalı konformasyonlardır.
- **6.2:** Maleik asitten: **syn dehidrojenasyon için %0, anti dehidrojenasyon için %50 didöterofumarat**. Fumarik asitten: **syn için %50, anti için %0**.
- **6.3:** Süksinat dehidrogenaz **anti dehidrojenasyon** gerçekleştirir.
- **6.4:** Fumaraz, hidroksil grubu ile hidrojeni **anti** olarak katar ve $(2S, 3S)$ -2,3-didöteromalat verir. Dikey Fischer izdüşümünde üst merkezde hidroksil solda/döteryum sağda, alt merkezde ise hidrojen solda/döteryum sağdadır.
- **6.5:** Mekanizma **ester enolatının oluşumu → aldehide saldırı → oluşan alkoksitin protonlanması** şeklindedir.
- **6.6:** Fumarat hidrataz olarak da adlandırılan **fumaraz**.
- **6.7:** Trityumu koruyan iki olasılık, $(2S, 3S)$ -3-trityomalat ve $(2S, 3S)$ -3-dötero-3-trityomalattır. C2'de hidroksilin solda olduğu Fischer izdüşümünde **trityum C3'te sağdadır**; karşısında hidrojen veya döteryum bulunur.
- **6.8:** Karşılık gelen ana malat ürünleri $(2S, 3R)$ konfigürasyonuna sahiptir: trityum C3'te soldadır ve fumaraz tarafından uzaklaştırılır. Amaçlanan stereospesifik karşılaştırmada fumarat oranları tersine dönerek **%79 trityumlanmamış ve %21 monotrityumlanmış** olur.

Çözüm

Metnin tamamında SMILES gösterimlerinde [2H] döteryumu, [3H] ise trityumu belirtir. Fischer izdüşümünde yatay bağlar gözlemciye doğru, dikey bağlar ise gözlemciden uzağa yönelir. Aşağıda açıkça verilen kofaktör SMILES gösterimlerinde protonlanmış fosfat grupları kullanılmıştır.

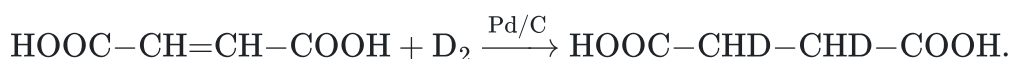
6.1 — Katalitik döteryumlanmanın ürünleri

Başlangıç bileşikler şunlardır:

- Maleik asit, *Z* izomeri: O=C(O)/C=C\C(=O)O.
- Fumarik asit, *E* izomeri: O=C(O)/C=C/C(=O)O.
- Moleküler döteryum: [2H] [2H].

Palladyum üzerindeki katalitik katılma **syn** biçimindedir: her iki döteryum atomu da çift bağın aynı yüzüne katılır.

Denkleştirilmiş katılma tepkimesi şöyledir:



D ve H birbirinden ayırt edilebildiği için her ürünün C2 ve C3 atomlarında stereojenik merkezler vardır. Bunların CIP öncelikleri şöyledir:



Biçimsel olarak dört konfigürasyon arasından $(2R, 3S)$ ve $(2S, 3R)$, aynı mezo bileşiği tanımlar. Dolayısıyla **üç stereoizomer** vardır.

İstenen Fischer izdüşümleri için C1'i üste, C4'ü alta yerleştiriniz; her iki uçta da birer COOH grubu bulunsun:

Ürün	İzomerik SMILES	C2: sol, sağ	C3: sol, sağ
mezo- $(2R, 3S)$ -2,3-didöterosüksinik asit	<chem>O=C(O)[C@H]([2H])[C@H]([2H])C(=O)O</chem>	H, D	H, D
$(2R, 3R)$ -2,3-didöterosüksinik asit	<chem>O=C(O)[C@H]([2H])[C@@H]([2H])C(=O)O</chem>	H, D	D, H
$(2S, 3S)$ -2,3-didöterosüksinik asit	<chem>O=C(O)[C@@H]([2H])[C@H]([2H])C(=O)O</chem>	D, H	H, D

Buna göre:

- **Maleik asit + syn katılma**, mezo bileşiği verir.
- **Fumarik asit + syn katılma**, aşiral bir katalizör üzerinde iki yüzü eşdeğer olduğundan, eşit miktarlarda RR ve SS bileşiklerini verir.

RR ve SS bileşikleri enantiyomerdir ve ayrı ayrı optikçe aktiftir. Rasemik karışımları optikçe inaktiftir. Mezo bileşik aşiraldır ve optikçe inaktiftir; enantiyomer çiftinin her bir üyesinin diastereomeridir.

Newman izdüşümleri için **C2'den C3'e doğru** bakınız. Öndeki karboksil grubunu **saat 12**, arkadaki karboksil grubunu **saat 6** konumuna yerleştiriniz. Aşağıdaki saat konumları üç izdüşümün tamamını tanımlar:

İzomer	Öndeki C2'nin sübstitüentleri	Arkadaki C3'ün sübstitüentleri
mezo- $(2R, 3S)$	D saat 4'te; H saat 8'de	D saat 10'da; H saat 2'de
$(2R, 3R)$	D saat 4'te; H saat 8'de	D saat 2'de; H saat 10'da
$(2S, 3S)$	D saat 8'de; H saat 4'te	D saat 10'da; H saat 2'de

Bu konformasyonlar şaşırtmalıdır ve karboksil–karboksil dihedral açısı 180° 'dir. İki büyük karboksil grubu arasındaki etkileşimi en aza indirirler; dianyonlarda negatif yükleri de birbirinden uzaklaştırırlar.

Karşılık gelen enzimatik substratlar şunlardır:

- mezo- $(2R, 3S)$ -2,3-didöterosüksinat: O=C([O-])[C@H]([2H])[C@H]([2H])C(=O)[O-].
- $(2R, 3R)$ -2,3-didöterosüksinat: O=C([O-])[C@H]([2H])[C@@H]([2H])C(=O)[O-].
- $(2S, 3S)$ -2,3-didöterosüksinat: O=C([O-])[C@@H]([2H])[C@H]([2H])C(=O)[O-].

6.2 — Öngörülen didöterofumarat yüzdeleri

Olası fumarat ürünleri şunlardır:

- İşaretsiz fumarat: O=C([O-])/C=C/C(=O)[O-].
- Monodöterofumarat: O=C([O-])/C([2H])=C/C(=O)[O-].
- 2,3-Didöterofumarat: O=C([O-])/C([2H])=C([2H])/C(=O)[O-].

Didöterofumarat yalnızca **her iki normal hidrojen atomu da uzaklaştırılıp** her iki döteryum atomu alkende kaldığında elde edilir.

Mezo substratın Newman izdüşümü, bir anti H/H çifti ve bir anti D/D çifti gösterir. Dolayısıyla anti eliminasyonda ya her iki döteryum korunur ya da hiçbiri korunmaz. Belirtilen idealleştirme altında bunlar %50 didöteryumlanmış ürün verir. Syn eliminasyon bir hidrojen ile bir döteryumu uzaklaştırarak monodöterofumarat verir.

RR/SS substratlarında anti çiftler bir hidrojen ve bir döteryum içerir. Bu nedenle anti eliminasyon hiç didöterofumarat vermez. Biçimsel syn alternatifi, bunun tamamlayıcısı olan %50 sonucunu verir.

Başlangıç asidi	Elde edilen döteryumlanmış süksinat	Syn eliminasyondan oluşan didöterofumarat	Anti eliminasyondan oluşan didöterofumarat
Maleik asit	mezo	0%	50%
Fumarik asit	rasemik <i>RR</i> + <i>SS</i>	50%	0%

Bu yüzdelerde soruda öngörülen 0/50% yaklaşımı kullanılmıştır.

6.3 — Süksinat dehidrogenazın stereokimyası

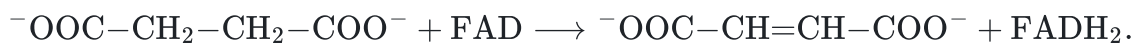
Deneyssel olarak,

maleik asitten türetilen substrat: $48.5\% \approx 50\%$,
fumarik asitten türetilen substrat: $4\% \approx 0\%$.

Bu sonuç **anti** sütunuyla örtüşür.

Yukarıda belirtilen mezo Newman izdüşümünde, öndeki **saat 8** konumundaki hidrojenin ve arkadaki **saat 2** konumundaki hidrojenin uzaklaştırılmasını gösteriniz. Aralarındaki dihedral açı 180° 'dir; her iki döteryum da oluşan fumaratta kalır.

İşaretsiz süksinat, $O=C([O-])CCC(=O)[O-]$, için denkleştirilmiş toplam tepkime şöyledir:

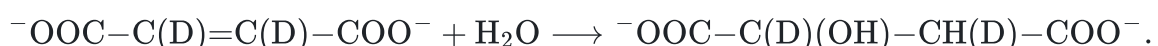


Kofaktör yapıları şunlardır:

- Flavin adenin dinükleotit, FAD: CC1=CC2=C(C=C1C)N(C3=NC(=O)NC(=O)C3=N2)C[C@H](O)[C@H](O)[C@H](O)COP(=O)(O)OP(=O)(O)OC[C@H]4O[C@@H](n5cnc6c(N)ncnc65)[C@H](O)[C@@H]4O.
- İndirgenmiş flavin adenin dinükleotit, $FADH_2$:
CC1=CC2=C(C=C1C)N(C3NC(=O)NC(=O)C3=N2)C[C@H](O)[C@H](O)[C@H](O)COP(=O)(O)OP(=O)(O)OC[C@H]4O[C@@H](n5cnc6c(N)ncnc65)[C@H](O)[C@@H]4O.

6.4 — Fumaraz hidrasyonunun stereokimyası

Su, o, 2,3-didöterofumarata aşağıdaki şekilde katılır:



Belirtilen ürün (*2S*, *3S*)-**2,3-didöteromalattır**:



Karşılaştırma için normal (*S*)-malat şöyledir:



Ürünün Fischer izdüşümünde dikey bir C1–C2–C3–C4 zinciri bulunur:

Merkez	Soldaki süstitüent	Sağdaki süstitüent
C2	OH	D
C3	H	D

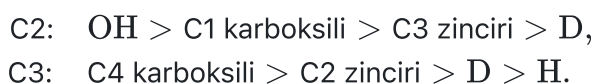
Her iki uç grup da COO^- 'dur.

Soruda verilen belirli kama ve kesik çizgi gösterimini doldurmak için:

- **C3**'te, yukarı yönelen normal bağa **D**, sola yönelen kesik çizgili bağa **H** yerleştiriniz.
- **C2**'de, sağa yönelen dolu kamaya **OH**, aşağı yönelen normal bağa **D** yerleştiriniz.
- Önceden belirtilmiş C1 ve C4 bağlarını değiştirmeyiniz.

Yeni katılan hidrojen çizim düzleminin arkasında, yeni katılan hidroksil grubu ise önündedir. Dolayısıyla hidrasyon **anti** biçimindedir.

Konfigürasyon atamaları şu önceliklerden elde edilir:



Gerektiği gibi her iki merkez de S' 'dir.

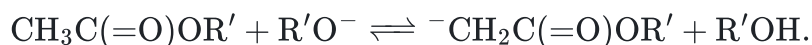
6.5 — Ester–aldehit tepkimesinin mekanizması

Bu, **bir ester enolatının bir aldehide aldol tipi katılmasıdır**.

Aşağıdaki genel SMILES gösterimlerinde $[*:1]$, R' 'yi; $[*:2]$ ise R'' 'yi belirtir.

Tür	Adı veya açıklaması	SMILES
$\text{CH}_3\text{COOR}'$	Asetat esteri	<chem>CC(=O)O[*:1]</chem>
$\text{R}'\text{O}^-$	Alkoksit bazı	<chem>[O-][*:1]</chem>
$\text{R}'\text{OH}$	Karşılık gelen alkol	<chem>O[*:1]</chem>
$\text{R}''\text{CHO}$	Aldehit	<chem>O=C[*:2]</chem>
$^-\text{CH}_2\text{COOR}'$	Enolatın karbon merkezli rezonans katkı yapısı	<chem>[CH2-]C(=O)O[*:1]</chem>
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{O}^-)\text{OR}'$	Enolatın oksijen merkezli rezonans katkı yapısı	<chem>C=C([O-])O[*:1]</chem>
$\text{R}''\text{CH}(\text{O}^-)\text{CH}_2\text{COOR}'$	Katılma ürünü alkoksit	<chem>[*:2]C([O-])CC(=O)O[*:1]</chem>
$\text{R}''\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOR}'$	β -Hidroksiester	<chem>[*:2]C(O)CC(=O)O[*:1]</chem>

Basamak 1: Bir α -hidrojenin uzaklaştırılması.

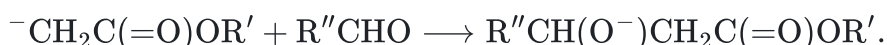


Bazın oksijenindeki ortaklanmamış elektron çifti bir α -hidrojene saldırır ve C–H bağının elektronları ester enolat sisteminde kalır:



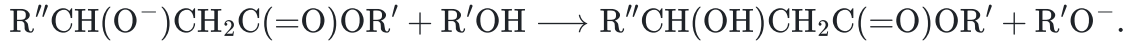
Bunlar tek bir ara ürünün rezonans katkı yapılarıdır.

Basamak 2: Karbon–karbon bağı oluşumu.



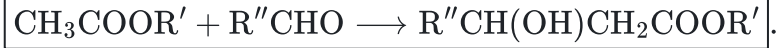
Enolat karbonu, aldehidin karbonil karbonuna saldırır. Aldehidin karbonil π elektronları oksijene geçer.

Basamak 3: Protonlanma.



Ürün alkoksit, alkolden bir proton alarak bazı yeniden oluşturur.

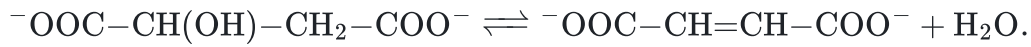
Denkleştirilmiş net tepkime şöyledir:



Bu genel tepkime için tek bir ürün konfigürasyonu belirtilmemiştir. Enzimatik benzerinde malat sentaz, yeni oluşan hidroksil taşıyan merkezin *S* konfigürasyonunda olmasını sağlar.

6.6 — Dehidratasyon enzimi

6.4'te hidrasyonu katalizleyen enzim olan **fumaraz** kullanılır. Tepkimesi tersinirdir:

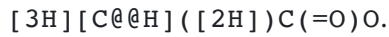


Mikroskobik tersinirlik, dehidratasyonun ters stereokimyasal yolu izlemesini gerektirir.

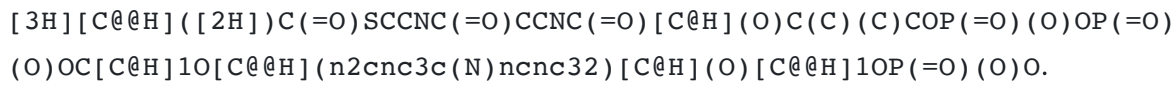
C2 hidroksil grubunun **solda** olduğu Fischer yöneliminde fumaraz, bu hidroksil grubunu **C3'te solda** bulunan hidrojen izotopuyla birlikte uzaklaştırır. Bu belirleme, 6.7 ve 6.8 için kritik önemdedir.

6.7 — *R* konfigürasyonlu işaretli asetil grubundan türetilen malatlar

Açıkça belirtilen başlangıç asidi (*R*)-[2-dötero,2-trityo]asetik asittir:



Buna karşılık gelen *R* konfigürasyonlu işaretli asetil-CoA şöyledir:



Diğer karbon substratı **glioksilat**, $O=CC(=O)[O^-]$, iyonudur. Karboksil ve aldehit karbonları, sırasıyla malatın C1 ve C2 karbonlarına dönüşür. Asetil grubunun metil karbonu C3'e, karbonil karbonu ise C4'e dönüşür.

C-C bağının oluşumu, işaretli metil grubundan bir izotopun koparılmasını gerektirir:

- H'nin koparılması, malatın C3 atomunda D ve T bırakır.
- D'nin koparılması, malatın C3 atomunda H ve T bırakır.

Ana fumarat ürünü trityumu korur. Fumaraz **C3'ün solundaki izotopu** uzaklaştırdığı için, bu fumaratı oluşturan malatta **trityum sağda** olmalıdır.

Bu nedenle istenen iki Fischer izdüşümünde uçlarda COO^- grupları bulunur, C2'de hidroksil solda/hidrojen sağdadır ve C3 sübstitüentleri şöyledir:

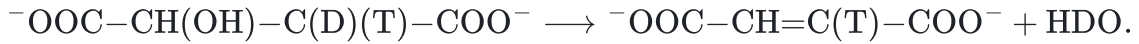
Trityumu koruyan malat	C3 sol	C3 sağ	İzomerik SMILES
(2 <i>S</i> , 3 <i>S</i>)-3-trityomalat	H	T	$O=C([O^-])[C@@H](O)[C@H]([3H])C(=O)[O^-]$
(2 <i>S</i> , 3 <i>S</i>)-3-dötero-3-trityomalat	D	T	$O=C([O^-])[C@@H](O)[C@]([2H])([3H])C(=O)[O^-]$

C3'te öncelik sırası karboksil karbonu > C2 karbonu > T > H veya D şeklindedir ve her iki durumda da *3S* konfigürasyonu verir.

İzotoplar bakımından denkleştirilmiş biçimsel dehidratasyon denklemleri şöyledir:



ve

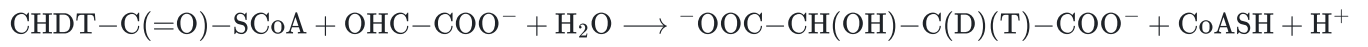


Burada:

- Monotritiyumlanmış fumaratın gösterimi $\text{O}=\text{C}([\text{O}-])/\text{C}([\text{3H}])=\text{C}/\text{C}(=\text{O})[\text{O}-]$ şeklindedir.
- Monodöteryumlanmış suyun, **HDO**, gösterimi $[\text{2H}]\text{O}$ şeklindedir.

Dolayısıyla her iki malat da aynı trityum içeren fumaratı verir. Bildirilen %79'luk korunma oranı, korunan trityumun konumunu belirler; ancak bu iki malat izotopoloğunun ayrı ayrı miktarlarını **belirlemez**.

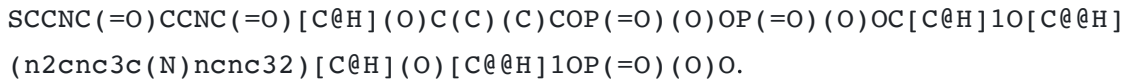
Tamlik açısından, yukarıda kullanılan karboksilat biçimleriyle sentezin denkleştirilmiş tepkimeleri şöyle yazılabilir:



veya

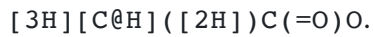


Proton ve döteron, $[\text{H}^{+}]$ ve $[\text{2H}^{+}]$ ile gösterilir. Koenzim A, **CoASH**, şöyledir:

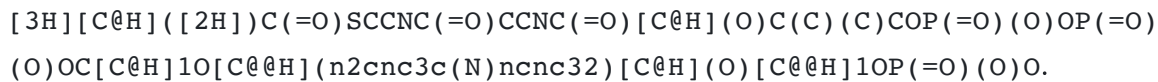


6.8 — *S* konfigürasyonlu işaretli asetil grubundan oluşan ürünler

Zıt konfigürasyonlu başlangıç asidi, (*S*)-[2-dötero,2-trityo]asetik asit, şöyledir:



Karşılık gelen *S* konfigürasyonlu işaretli asetil-CoA şöyledir:

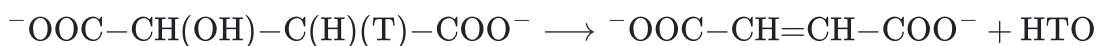


Amaçlanan stereospesifik karşılaştırmada, asetil grubunun konfigürasyonunun tersine çevrilmesi C3'teki izotop yerleşimini tersine çevirir. Enzim, C2'deki hidroksil taşıyan merkezi yine *S* konfigürasyonunda oluşturur.

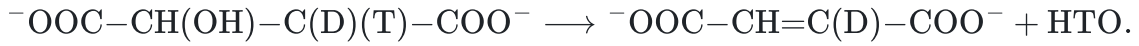
Dolayısıyla karşılık gelen ana malat ürünleri **C3 epimerleridir**; C2'de hidroksil solda/hidrojen sağdadır ve:

Malat	C3 sol	C3 sağ	İzomerik SMILES
(2 <i>S</i> ,3 <i>R</i>)-3-trityomalat	T	H	$\text{O}=\text{C}([\text{O}-])[\text{C@@H}](\text{O})[\text{C@@H}](\text{O})[\text{3H}]\text{C}(=\text{O})[\text{O}-]$
(2 <i>S</i> ,3 <i>R</i>)-3-dötero-3-trityomalat	T	D	$\text{O}=\text{C}([\text{O}-])[\text{C@@H}](\text{O})[\text{C@@H}](\text{O})[\text{2H}](\text{O})[\text{3H}]\text{C}(=\text{O})[\text{O}-]$

Fumaraz bu kez trityumu uzaklaştırır:



veya



Monotrityumlanmış su, HTO , $[\text{3H}]\text{O}$ ile gösterilir. Dolayısıyla fumarat ürünleri sırasıyla işaretsiz fumarat veya monodöterofumarattır; her ikisi de **trityumlanmamıştır**.

Dallanma oranları değişmediğinde, trityumu koruyan ve trityumu kaybeden yollar yer değiştirir:

$$f_{\text{T retained}}(S) = 1 - f_{\text{T retained}}(R) = 1 - 0.79 = 0.21.$$

Buna göre beklenen fumarat dağılımı şöyledir:

79% trityumlanmamış fumarat, 21% monotrityumlanmış fumarat.

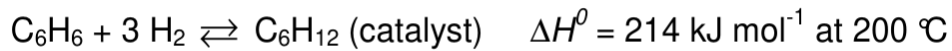
Soruda, trityumlanmamış kısmın işaretsiz ve monodöteryumlanmış fumarat arasında nasıl dağıldığı belirtilmemiştir.

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

Soru 7: Sürekli reaktörlerde benzenin hidrojenasyonu

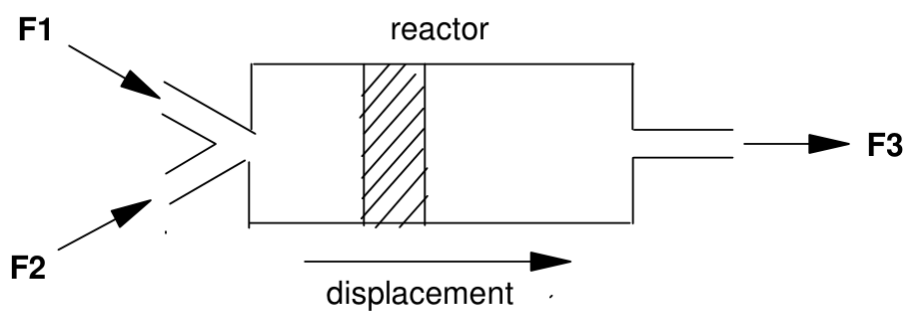
Bu soruda cevap kâğıdındaki tablolarda uygun kutuyu işaretleyiniz.

Benzenin sikloheksana hidrojenasyonu sürekli reaktörlerde gerçekleştirilir. Tepkime aşağıdaki gibidir:



İki temel sürekli reaktör türü incelenmektedir: sürekli piston akışlı reaktör ve sürekli karıştırmalı reaktör.

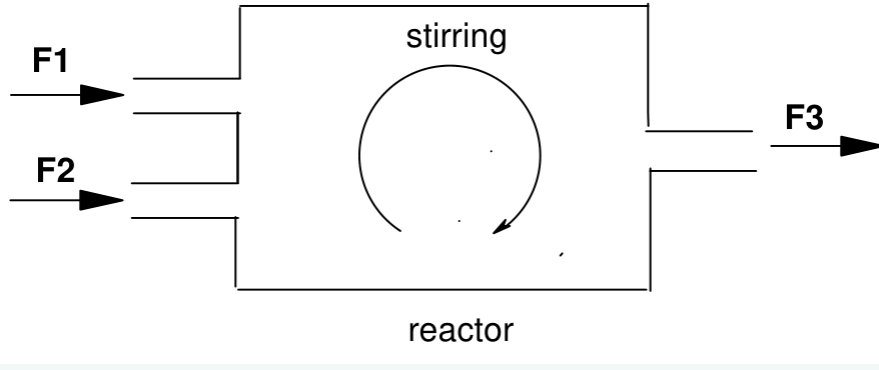
Sürekli piston akışlı reaktör (Şekil 1)



Şekil 1

Tepkimeye giren maddeler reaktörün girişinden beslenir ve karıştırılır (F1 ve F2 akımları). Tepkime ortamının her bir dilimi (şemada işaretlenmiş bölge), diğer dilimlerle karışmadan piston akışlı reaktörün içinde ilerler ve reaktörden çıkar (F3 akımı). Akış kararlı hâle geldiğinde derişimler ve koşullar zamandan bağımsızdır, ancak reaktör içindeki konuma bağlıdır.

Sürekli karıştırmalı reaktör (Şekil 2)



Şekil 2

Tepkimeye giren maddeler reaktöre beslenir (F1 ve F2 akımları). Reaktörün içinde anında ve tam olarak karıştırılırlar. Akış kararlı hâle geldiğinde derişimler ve koşullar zamandan bağımsızdır ve reaktörün her noktasında aynıdır.

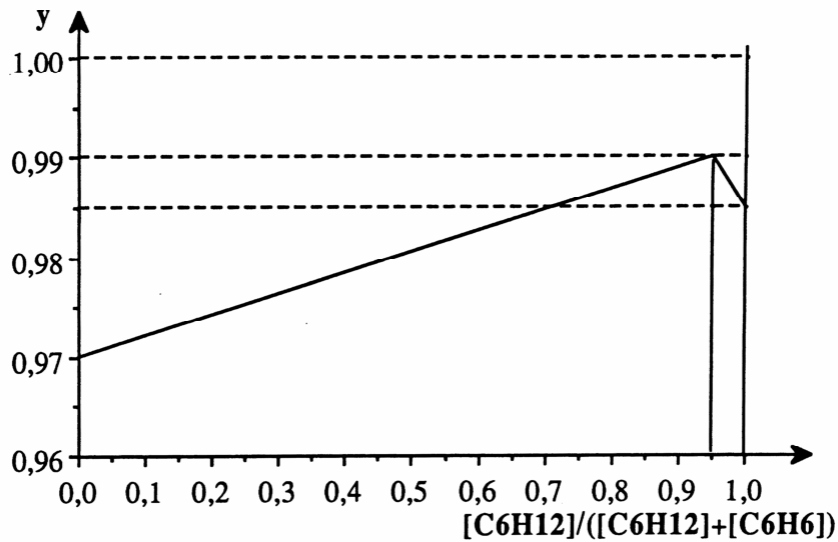
Hidrojenasyonun diferansiyel verimi (Y) şu şekilde verilir:

$$Y = -\frac{d([C_6H_{12}])}{d([C_6H_6])}.$$

Benzenin hidrojenasyona uğramış kısmının oranı şu şekilde verilir:

$$p = \frac{[C_6H_{12}]}{[C_6H_{12}] + [C_6H_6]}.$$

p ile Y arasındaki ilişki Şekil 3'te gösterilmiştir.



Şekil 3

Amaç, benzenin hemen hemen tamamını, yani $0.9 \leq p \leq 1$ olacak şekilde, en yüksek ortalama verimle hidrojenasyona uğratmaktır:

$$Y = -\frac{\Delta[C_6H_{12}]}{\Delta[C_6H_6]}.$$

7.1 Sürekli karıştırmalı bir reaktörde en yüksek ortalama hidrojenasyon verimini sağlayan p değeri nedir? Y 'nin en yüksek değeri nedir?

7.2 Sürekli piston akışlı bir reaktör için $0.9 \leq p \leq 1$ aralığında Y 'nin yaklaşık değerini belirtiniz:

$Y = 0.97, 0.98, 0.99$ veya 1.00 ?

7.3 P tesisinde (piston akışlı reaktör) ve MP tesisinde (karıştırmalı reaktör + piston akışlı reaktör) kaybedilen benzen miktarlarını grafikte (Şekil 3) gri tarama ile gösteriniz.

7.4 Yıllık benzen tüketiminin 100 000 ton olduğunu varsayarak P ve MP tesislerinde yıllık kaybedilen benzen miktarını belirtiniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **7.1:** $p \approx 0.95$; en yüksek ortalama verim $Y_{\max} \approx 0.99$, yani **%99**.
- **7.2:** $Y \approx 0.98$, yani **%98**.
- **7.3:** **P** için, $0 \leq p \leq 1$ aralığında $Y = 1$ ile çizilen eğri arasını tarayınız. **MP** için, $0 \leq p \leq 0.95$ aralığında $Y = 1$ ile $Y = 0.99$ arasını, ardından $0.95 \leq p \leq 1$ aralığında $Y = 1$ ile çizilen eğrinin azalan kısmı arasını tarayınız.
- **7.4:** Yıllık benzen kayıpları yaklaşık olarak **P için** 2.0×10^3 ton ve **MP için** 1.0×10^3 tondur.

Çözüm

İstenen tepkime şöyledir:



Kimyasal türler benzen c1ccccc1, hidrojen [H][H] ve sikloheksandır C1CCCCC1. İstenen tepkimede bir mol benzen bir mol sikloheksan verir. Dolayısıyla diferansiyel verimin birden küçük olması, tüketilen benzenin bir kısmının sikloheksana dönüşmediği anlamına gelir.

Ortalama verimi, diferansiyel verim $Y(p)$ 'den ayırt etmek için $\bar{Y}$ ile gösteriyoruz.

7.1

Tam karışmalı bir reaktörde bileşim her yerde aynıdır. Bu nedenle tepkimenin tamamı aynı p değerinde ve aynı diferansiyel verimle gerçekleşir. Sonuç olarak,

$$\bar{Y}_{\text{stirred}} = Y(p).$$

Çizilen eğrinin maksimumu yaklaşık olarak şu değerlerde elde edilir:

$$p = 0.95, \quad \bar{Y}_{\max} = 0.99.$$

7.2

Piston akışlı bir reaktörde her bir madde dilimi, giriş değeri $p = 0$ 'dan çıkış değerine kadar değişen bileşimlerden art arda geçer. Dolayısıyla ortalama verimi, bu yol boyunca karşılaşılan diferansiyel verimlerin ortalamasıdır.

Daha kesin olarak, X girişteki benzenin tüketilen kesri ise,

$$\bar{Y}_P = \frac{1}{X_f} \int_0^{X_f} Y(p(X)) dX.$$

Verimler bire yakın olduğundan, istenen grafiksel tahmin için $p \approx X$ yaklaşımı yeterlidir. Eğrinin ana yükselen kısmında ortalama verim yaklaşık olarak şöyledir:

$$\bar{Y}_P \approx \frac{0.97 + 0.99}{2} = 0.98.$$

Çıkış değerinin $0.9 \leq p \leq 1$ aralığında değiştirilmesi bu değeri yalnızca çok az değiştirir. Dolayısıyla uygun seçim şudur:

$$\boxed{\bar{Y}_P \approx 0.98.}$$

7.3

$1 - Y$ büyüklüğü, tüketilen benzen miktarındaki küçük bir artışın sikloheksan vermeyen kesrini ifade eder. $p \approx X$ yaklaşımı kullanıldığında, bu büyüklüğün integrali benzen kaybının grafiksel tahminini verir.

Karşılaştırma için her iki tesiste de son değer $p = 1$ olduğunu ve MP'nin karıştırmalı kademesinin en uygun değer olan $p = 0.95$ 'te işletildiğini kabul ediniz.

- **P tesisi:** $p = 0$ 'dan $p = 1$ 'e kadar, $Y = 1$ yatay doğrusunun altında ve verilen verim eğrisinin üstünde kalan bölgenin tamamını tarayınız. Bu bölgenin alt sınırı $(0, 0.97)$ 'den $(0.95, 0.99)$ 'a yükselir, ardından $(1, 0.985)$ 'e düşer.
- **MP tesisi:** Karıştırmalı kademedeki tepkime $Y = 0.99$ verimiyle gerçekleşir; bu nedenle $p = 0$, $p = 0.95$, $Y = 0.99$ ve $Y = 1$ ile sınırlanan dikdörtgeni tarayınız. Ardından gelen piston akışlı kademe için, $p = 0.95$ 'ten $p = 1$ 'e kadar $Y = 1$ ile azalan eğri arasındaki bölgeyi ekleyiniz.

Eşdeğer bir gösterimle, MP için taranan bölge, $0 \leq p \leq 1$ aralığının tamamı boyunca yüksekliği 0.01 olan bir şerit ile $0.95 \leq p \leq 1$ aralığında bu şeridin altında kalan küçük bir üçgenden oluşur.

7.4

Grafikten okunan değerler şöyledir:

$$Y(0) \approx 0.970, \quad Y(0.95) \approx 0.990, \quad Y(1) \approx 0.985.$$

P için taranan alan iki yamuktan oluşur:

$$\begin{aligned} A_P &= \frac{(1 - 0.970) + (1 - 0.990)}{2} (0.95) \\ &\quad + \frac{(1 - 0.990) + (1 - 0.985)}{2} (0.05) \\ &= 0.019 + 0.000625 \\ &= 0.019625. \end{aligned}$$

Dolayısıyla yıllık kaybın grafiksel tahmini şöyledir:

$$m_{\text{loss},P} \approx 100\,000 \text{ t yr}^{-1} \times 0.019625 = 1962.5 \text{ t yr}^{-1}.$$

Grafiğin elverdiği doğruluk düzeyinde,

$$\boxed{m_{\text{loss},P} \approx 2.0 \times 10^3 \text{ t yr}^{-1}.}$$

MP için taranan alan, bir dikdörtgen ile onun ardından gelen, P'dekiyle aynı son yamuktan oluşur:

$$\begin{aligned}
 A_{\text{MP}} &= (1 - 0.990)(0.95) + \frac{(1 - 0.990) + (1 - 0.985)}{2}(0.05) \\
 &= 0.0095 + 0.000625 \\
 &= 0.010125.
 \end{aligned}$$

Böylece

$$m_{\text{loss,MP}} \approx 100\,000 \text{ t yr}^{-1} \times 0.010125 = 1012.5 \text{ t yr}^{-1},$$

ya da uygun biçimde yuvarlandığında,

$$m_{\text{loss,MP}} \approx 1.0 \times 10^3 \text{ t yr}^{-1}.$$

Bunlar **kaybedilen benzenin** kütleleridir; dolayısıyla benzen ile sikloheksan arasında mol kütlelerine dayalı bir dönüşüm yapılması gerekmez.

Taranan alan yöntemi, kaybın küçük olduğu durumlar için bir yaklaşımdır: kesin olarak ele alındığında, p başka ürünlere dönüşerek kaybedilen maddeyi içermez ve bu nedenle gerçek benzen dönüşümü X 'ten biraz farklıdır. Bu ayrım, verilen yuvarlanmış cevapları değiştirmez.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.