

IChO 2006

Teorik sorular ve çözümler · Gyeongsan, Kore · 11 teori sorusu, tam çözümleriyle

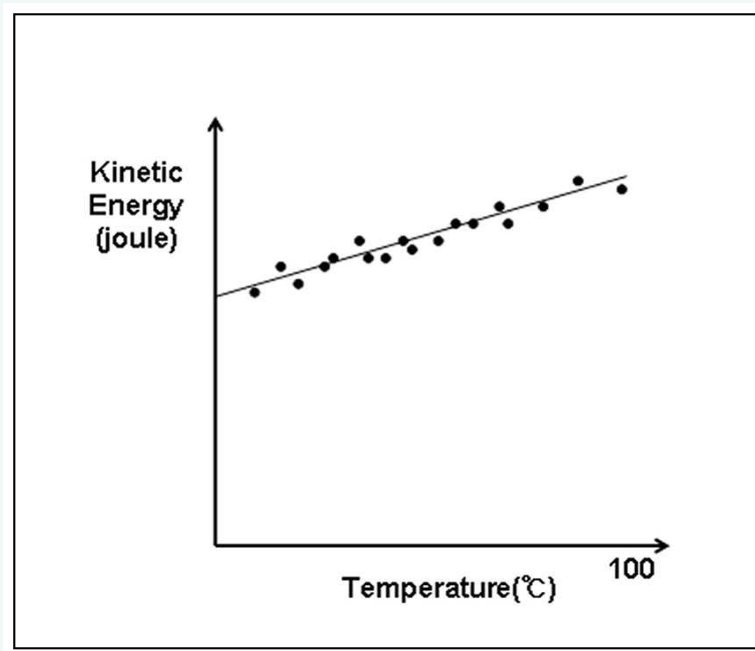
eulersolve.org/icho/2006/

Soru 1: Avogadro sayısı

Küresel su damlacıkları argon gazı içinde dağılmıştır. 27 °C'de her bir damlacığın çapı 1.0 mikrometredir ve damlacıklar argon atomlarıyla çarpışmaktadır. Damlacıkların birbirleriyle çarpışmadığını varsayın. Bu damlacıkların karekök ortalama kare hızının 27 °C'de 0.50 cm s^{-1} olduğu belirlenmiştir. Bir su damlacığının yoğunluğu 1.0 g cm^{-3} 'tür.

1.1 Bu damlacığın 27 °C'deki ortalama kinetik enerjisini ($mv^2/2$) hesaplayın. Bir kürenin hacmi, r yarıçap olmak üzere, $(4/3) \pi r^3$ ile verilir.

Sıcaklık değiştirilirse damlacığın boyutu ve hızı da değişir. Bir damlacığın 0 °C ile 100 °C arasındaki ortalama kinetik enerjisinin sıcaklığın doğrusal bir fonksiyonu olduğu bulunmuştur. Bu ilişkinin 0 °C'nin altında da doğrusal kaldığını varsayın.



Isıl dengede, taneciklerin kütlelerinden bağımsız olarak ortalama kinetik enerji aynıdır (enerjinin eşit paylaşımı teoremi).

Argon gazının (atom ağırlığı, 40) sabit hacimdeki özgül ısı kapasitesi $0.31 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 'dir.

1.2. İdeal gaz yasasını, gaz sabitini ve Boltzmann sabitini kullanmadan Avogadro sayısını hesaplayın.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 1.1: Damlacık başına $\overline{E}_k = 6.5 \times 10^{-21} \text{ J}$.
- 1.2: $N_A = 5.7 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Çözüm

1.1

Damlacığın SI birimleriyle yarıçapı ve yoğunluğu şöyledir:

$$r = \frac{1.0 \times 10^{-6}}{2} = 5.0 \times 10^{-7} \text{ m}, \quad \rho = 1.0 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}.$$

Dolayısıyla kütlesi

$$m = \rho \frac{4\pi r^3}{3} = (1.0 \times 10^3) \frac{4\pi}{3} (5.0 \times 10^{-7})^3 = 5.236 \times 10^{-16} \text{ kg}.$$

Karekök ortalama kare hızı

$$v_{\text{rms}} = 0.50 \text{ cm s}^{-1} = 5.0 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}.$$

$v_{\text{rms}}^2 = \langle v^2 \rangle$ olduğundan, ortalama öteleme kinetik enerjisi

$$\begin{aligned} \overline{E}_k &= \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} m v_{\text{rms}}^2 \\ &= \frac{1}{2} (5.236 \times 10^{-16}) (5.0 \times 10^{-3})^2 \\ &= 6.545 \times 10^{-21} \text{ J}. \end{aligned}$$

İki anlamlı basamakla,

$$\boxed{\overline{E}_k = 6.5 \times 10^{-21} \text{ J}}.$$

1.2

Bu soruda kullanılan klasik yaklaşımda, ortalama öteleme kinetik enerjisi mutlak sıfıra ekstrapole edildiğinde sıfır olur. Dolayısıyla, belirtilen doğrusal sıcaklık bağımlılığı şu biçimdedir:

$$\overline{E}_k = aT,$$

Burada T mutlak sıcaklıktır. 27 °C'de,

$$T_0 = 300.15 \text{ K},$$

olduğundan, tanecik başına ve kelvin başına enerji artışı

$$a = \frac{d\overline{E}_k}{dT} = \frac{\overline{E}_k(T_0)}{T_0} = \frac{6.545 \times 10^{-21}}{300.15} = 2.181 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}.$$

Belirtilen enerjinin eşit paylaşımı ilkesine göre, bir argon atomu aynı sıcaklıktaki bir damlacıkla aynı ortalama öteleme kinetik enerjisine sahiptir. Bu nedenle aynı a değeri her bir argon atomu için de geçerlidir.

Argon tek atomlu olduğundan, bu klasik yaklaşımda ısı enerjisi öteleme kinetik enerjisidir. Dolayısıyla sabit hacimdeki molar ısı kapasitesi

$$C_{V,m} = \frac{dU_m}{dT} = N_A \frac{d\bar{E}_k}{dT} = N_A a.$$

Verilen özgül ısı kapasitesinden

$$C_{V,m} = (0.31 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1})(40 \text{ g mol}^{-1}) = 12.4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

Böylece

$$\begin{aligned} N_A &= \frac{C_{V,m}}{a} = \frac{C_{V,m} T_0}{\bar{E}_k(T_0)} \\ &= \frac{(12.4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(300.15 \text{ K})}{6.545 \times 10^{-21} \text{ J}} \\ &= 5.687 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

İki anlamlı basamakla,

$$N_A = 5.7 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

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

Soru 2: Hidrojenin saptanması

Hidrojen evrende yaygın olarak bulunur. Evrendeki yaşamın temelinde hidrojen vardır.

2.1 Evrende yaklaşık 1×10^{23} yıldız vardır. Bunların Güneşimiz gibi olduğunu varsayın (yarıçap, 700,000 km; yoğunluk, 1.4 g cm^{-3} ; kütlece 3/4 hidrojen ve 1/4 helyum). Evrendeki yıldızlarda bulunan protonların sayısını bir anlamlı basamakla tahmin edin.

1920'lerde Cecilia Payne, yıldız ışığının spektral analiziyle hidrojenin çoğu yıldızda en bol bulunan element olduğunu keşfetti.

2.2 Bir hidrojen atomunun elektronik geçişi $\Delta E(n_i \rightarrow n_f) = -C(1/n_f^2 - 1/n_i^2)$ bağıntısıyla belirlenir; burada n baş kuantum sayısı, C ise bir sabittir. $\Delta E(3 \rightarrow 2)$ geçişinin (Balmer serisinde 656.3 nm) saptanabilmesi için hidrojen atomunun temel hâldeki elektronunun önce $n = 2$ hâline uyarılması gerekir. Yıldız ışığında $\Delta E(1 \rightarrow 2)$ geçişine karşılık gelen soğurma çizgisinin dalga boyunu (nm cinsinden) hesaplayın.

2.3 Wien yasasına göre, T sıcaklığındaki bir kara cismin yaydığı ışığın şiddetinin en yüksek olduğu dalga boyu (λ), $\lambda T = 2.9 \times 10^{-3} \text{ m K}$ bağıntısıyla verilir. Kara cisim ışımasının şiddetinin en yüksek olduğu dalga boyu, hidrojenin $n = 1 \rightarrow n = 2$ uyarılmasına karşılık gelen bir yıldızın yüzey sıcaklığını hesaplayın.

Hidrojenin temel hâli, protonun manyetik momenti ile elektronun manyetik momenti arasındaki etkileşim nedeniyle iki aşırı ince düzeye ayrılır. Purcell, 1951'de yıldızlararası uzaydaki hidrojenin aşırı ince geçişinden kaynaklanan 1420 MHz frekansında bir spektral çizgi keşfetti.

2.4 Yıldızlararası uzaydaki hidrojen, yıldız ışığıyla elektronik olarak uyarılamaz. Ancak 2.7 K sıcaklığa karşılık gelen kozmik arka plan ışıması, aşırı ince geçişe neden olabilir. Işıma şiddetinin en yüksek olduğu dalga boyu 1420 MHz frekansındaki geçişe karşılık gelen bir kara cismin sıcaklığını hesaplayın.

2.5 Wien, çok düşük basınçtaki hidrojen gazında elektrik boşalması yoluyla hidrojen iyonları üretti ve e/m değerini belirledi; bu değer, denenen farklı gazlar arasında en yüksek değerdi. Rutherford, 1919'da azotu alfa parçacıklarıyla bombardıman etti ve pozitif yüklü bir parçacığın yayımlandığını gözlemledi; bu parçacığın, Wien'in gözlemlediği hidrojen iyonu olduğu ortaya çıktı. Rutherford bu parçacığa "proton" adını verdi. Boşluğu doldurun.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **2.1:** Helyum çekirdeklerindeki protonlar da dâhil olmak üzere 1×10^{80} yıldızlardaki proton.
- **2.2:** 121.5 nm , Lyman- α soğurma dalga boyu.
- **2.3:** $2.4 \times 10^4 \text{ K}$.
- **2.4:** Wien yasasının verilen dalga boyu biçimi kullanıldığında $1.4 \times 10^{-2} \text{ K}$.
- **2.5:** ${}^{14}_7\text{N} + {}^4_2\text{He} \rightarrow {}^{17}_8\text{O} + {}^1_1\text{H}$. Yayımlanan parçacık bir protondur; yani hidrojen-1 katyonudur, $[1\text{H}^+]$.

Çözüm

2.1

Bu tahmin için hidrojeni hidrojen-1, helyumu ise helyum-4 olarak alın; bunların molar kütleleri sırasıyla yaklaşık 1 g mol^{-1} ve 4 g mol^{-1} değerindedir. $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ değerini kullanın.

Her bir yıldızın yarıçapı

$$R = 700,000 \text{ km} = 7.00 \times 10^{10} \text{ cm}.$$

Buna göre kütlesi

$$\begin{aligned} M_{\star} &= \rho \frac{4\pi R^3}{3} \\ &= (1.4 \text{ g cm}^{-3}) \frac{4\pi}{3} (7.00 \times 10^{10} \text{ cm})^3 \\ &= 2.011 \times 10^{33} \text{ g}. \end{aligned}$$

Her hidrojen çekirdeği bir proton, her helyum çekirdeği ise iki proton içerir. Dolayısıyla yıldız başına proton sayısı

$$\begin{aligned} N_{p,\star} &= \frac{(3/4)M_{\star}}{1 \text{ g mol}^{-1}} N_A + 2 \frac{(1/4)M_{\star}}{4 \text{ g mol}^{-1}} N_A \\ &= (2.011 \times 10^{33} \text{ g}) (0.75 + 0.125) \frac{6.022 \times 10^{23}}{\text{g}} \\ &= 1.060 \times 10^{57}. \end{aligned}$$

Yıldız sayısı ile çarpıldığında

$$N_{p,\text{universe}} = (1 \times 10^{23})(1.060 \times 10^{57}) = 1.060 \times 10^{80}.$$

Bir anlamlı basamakla,

$$N_{p,\text{universe}} = 1 \times 10^{80}.$$

2.2

$3 \rightarrow 2$ yayım geçişinde atomun enerji değişimi

$$\Delta E_{3 \rightarrow 2} = -C \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{9} \right) = -\frac{5C}{36}.$$

Dolayısıyla yayımlanan fotonun enerjisi pozitifdir:

$$\frac{hc}{\lambda_{32}} = \frac{5C}{36}.$$

$n = 1$ düzeyinden $n = 2$ düzeyine soğurma için,

$$\Delta E_{1 \rightarrow 2} = -C \left(\frac{1}{4} - 1 \right) = \frac{3C}{4} = \frac{hc}{\lambda_{12}}.$$

Oran alındığında h , c ve C sadeleşir:

$$\frac{\lambda_{32}}{\lambda_{12}} = \frac{3/4}{5/36} = \frac{27}{5}.$$

Böylece

$$\lambda_{12} = \frac{5}{27}(656.3 \text{ nm}) = 121.537 \dots \text{ nm},$$

dolayısıyla

$$\lambda_{12} = 121.5 \text{ nm}.$$

Bu, morötesi bölgedeki Lyman- α çizgisidir.

2.3

2.2'de bulunan dalga boyu ve verilen Wien sabiti kullanıldığında,

$$T = \frac{2.9 \times 10^{-3} \text{ m K}}{121.537 \times 10^{-9} \text{ m}} = 2.3861 \times 10^4 \text{ K}.$$

Wien sabiti iki anlamlı basamakla verildiğinden,

$$T = 2.4 \times 10^4 \text{ K}.$$

2.4

Önce $c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ değerini kullanarak geçiş frekansını dalga boyuna dönüştürelim:

$$\begin{aligned} \nu &= 1420 \text{ MHz} = 1.420 \times 10^9 \text{ s}^{-1}, \\ \lambda &= \frac{c}{\nu} = \frac{2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{1.420 \times 10^9 \text{ s}^{-1}} = 0.2111 \text{ m}. \end{aligned}$$

Bu, yaklaşık 21 cm dalga boyundaki hidrojen çizgisidir. Wien yasasının 2.3'te verilen dalga boyu biçimi uygulandığında,

$$T = \frac{2.9 \times 10^{-3} \text{ m K}}{0.2111 \text{ m}} = 1.374 \times 10^{-2} \text{ K}.$$

Dolayısıyla,

$$T = 1.4 \times 10^{-2} \text{ K}.$$

Bir kara cisim kesintisiz bir dalga boyu aralığında ışıma yaptığından, 2.7 K sıcaklığındaki arka plan yine de bu frekansta foton sağlayabilir.

2.5

Gelen alfa parçacığı bir helyum-4 çekirdeğidir, $[4\text{He}+2]$. Yayımlanan proton bir hidrojen-1 katyonudur, $[1\text{H}+]$.

Azot hedefini azot-14 kabul ederek tepkimeyi, geride kalan çekirdeği bilinmeyen olarak yazalım:



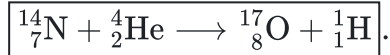
Nükleon sayısının korunumu şu sonucu verir:

$$14 + 4 = A + 1 \Rightarrow A = 17.$$

Çekirdek yükünün korunumu şu sonucu verir:

$$7 + 2 = Z + 1 \Rightarrow Z = 8.$$

Atom numarası 8 olan element oksijendir; dolayısıyla geride kalan çekirdek oksijen-17'dir. Tamamlanmış tepkime şöyledir:



Her iki tarafta da 18 nükleon bulunur ve toplam çekirdek yükü $+9e$ değerindedir. Denklem bir çekirdek dönüşümünü betimler; elektron kabukları ve kimyasal bağlanma belirtilmemiştir.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 3: Yıldızlararası kimya

Yıldızlararası ortamda gerçekleşen erken dönem kimyasal süreçlerin, Dünya'daki yaşamın öncülü olduğu düşünülmektedir. Uzayda moleküller, genellikle yıldızlararası buz tanecikleri (IIG'ler) olarak adlandırılan toz parçacıklarının yüzeyindeki heterojen tepkimeler yoluyla oluşabilir. IIG yüzeyinde H ve C atomları arasında gerçekleşerek CH oluşturan tepkimeyi düşünün. CH ürünü yüzeyden desorbe olabilir veya yüzey göçü yoluyla adsorplanmış H atomlarıyla tepkimeye girmeye devam ederek CH₂, CH₃ vb. oluşturabilir.

Bir molekül, tutunduğu konumdan ne kadar enerjiyle "sıçradığına" bağlı olarak ya yüzeyi kalıcı olarak terk eder (desorpsiyon) ya da yüzeyde yeni bir konuma geri döner (göç). Desorpsiyon ve göç sıçraması hızları, $k = A \exp(-E/RT)$ Arrhenius formülüne uyar; burada k , desorpsiyon veya göç sıçraması için hız sabiti, A sıçrama frekansı ve E ilgili olayın aktivasyon enerjisidir.

3.1 CH'nin IIG yüzeyinden desorpsiyonu birinci dereceden kinetiğe uyar. 20 K sıcaklıkta CH'nin yüzeyde ortalama kalış süresini hesaplayın. $A = 1 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ve $E_{\text{des}} = 12 \text{ kJ mol}^{-1}$ olduğunu varsayın.

3.2 Bir CH biriminin art arda göç sıçramaları yaparak başlangıç konumundan bir IIG'nin karşı tarafına ulaşması için gereken en kısa süreyi ele alın. Göç için aktivasyon enerjisinin (E_{mig}) 6 kJ mol^{-1} ve IIG'nin $0.1 \mu\text{m}$ yarıçaplı bir küre olduğunu varsayın. Her göç sıçraması molekülü

yüzey boyunca 0.3 nm ilerletir. İşlemlerinizi gösterin ve yanıtınızı aşağıdaki (a) – (e) seçeneklerinden seçin.

(a) $t \leq 1$ gün

(b) $10 \text{ gün} \leq t \leq 10^2 \text{ yr}$

(c) $10^3 \text{ yr} \leq t \leq 10^6 \text{ yr}$

(d) $10^7 \text{ yrs} \leq t \leq 10^{10} \text{ yr}$

(e) $t \geq 10^{11} \text{ yr}$

3.3 CO'nun H₂ ile tepkimeye girerek H₂CO oluşturmalarını ele alın. Bir metal katalizör üzerindeki aktivasyon enerjisi 20 kJ mol⁻¹ olup 300 K sıcaklıkta aktif merkez başına 1 molekül/s hızla formaldehit üretilmektedir. Tepkimenin 20 K sıcaklıkta gerçekleşmesi durumunda aktif merkez başına formaldehit oluşum hızını tahmin edin.

3.4 Doğru ifadelerin tümünü içeren küme hangisidir? Birini daire içine alın.

(a) CH türlerinin çoğu, yüzey göçü yoluyla diğer reaktanlarla karşılaşmadan önce IIG yüzeyinden desorbe olur.

(b) IIG'ler, yıldızlararası uzayda basit moleküllerin daha karmaşık moleküllere dönüşmesine yardımcı olabilir.

(c) IIG üzerindeki bir tepkimenin Evren'in yaşı ($1 \times 10^{10} \text{ yr}$) boyunca kayda değer bir hızda gerçekleşebilmesi için tepkimenin enerji engeli bulunmamalı veya ihmal edilebilir düzeyde olmalıdır.

☐ (a) ☐ (b) ☐ (c) ☐ (a, b) ☐ (a, c) ☐ (b, c) ☐ (a, b, c)

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **3.1:** $\tau \approx 2.2 \times 10^{19} \text{ s} \approx 7.0 \times 10^{11} \text{ yr}$.
- **3.2:** $t \approx 4.9 \times 10^6 \text{ s} \approx 57 \text{ gün}$; **(b)** seçeneğini seçin.
- **3.3:** Formaldehit (C=O) oluşum hızı: $r_{20} \approx 1.8 \times 10^{-49} \text{ molekül s}^{-1} \text{ site}^{-1}$.
- **3.4:** Sorunun ısı Arrhenius modeli çerçevesinde **(b, c)** seçeneğini daire içine alın.

Çözüm

$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ve $1 \text{ yr} \approx 3.156 \times 10^7 \text{ s}$ değerlerini kullanın.

3.1 — Ortalama kalış süresi

Adsorplanmış tür, SMILES gösterimi [CH] olan metilidin, CH'dir. Taneciğe bağlanması bu SMILES gösteriminde belirtilmemiştir.

Birinci dereceden desorpsiyonda, bir molekülün t süresinin sonunda adsorplanmış durumda kalma olasılığı

$$P(t) = e^{-k_{\text{des}} t}$$

şeklindedir. Dolayısıyla ortalama kalış süresi

$$\tau = \int_0^{\infty} P(t) dt = \frac{1}{k_{\text{des}}}$$

olur.

Desorpsiyon hız sabiti

$$\begin{aligned} k_{\text{des}} &= A \exp\left(-\frac{E_{\text{des}}}{RT}\right) \\ &= (1.0 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}) \exp\left[-\frac{12000 \text{ J mol}^{-1}}{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(20 \text{ K})}\right] \\ &= 4.55 \times 10^{-20} \text{ s}^{-1}. \end{aligned}$$

olarak bulunur.

Böylece

$$\tau = \frac{1}{k_{\text{des}}} \approx 2.2 \times 10^{19} \text{ s} \approx 7.0 \times 10^{11} \text{ yr}.$$

Bu, ortalama ömürdür; yarı ömür ise $(\ln 2)/k_{\text{des}}$ olurdu.

3.2 — En kısa göç süresi

3.1'deki sıcaklık ve sıçrama frekansını kullanın. Göç hız sabiti

$$\begin{aligned} k_{\text{mig}} &= (1.0 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}) \exp\left[-\frac{6000}{8.314 \times 20}\right] \\ &= 2.13 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}. \end{aligned}$$

olarak bulunur. Dolayısıyla sıçrama başına ortalama bekleme süresi

$$\tau_{\text{jump}} = \frac{1}{k_{\text{mig}}} = 4.69 \times 10^3 \text{ s}$$

olur.

Bir kürenin karşıt noktaları arasındaki en kısa yüzey yolu, bir büyük çemberin yarısıdır:

$$L = \pi r = \pi(0.1 \times 10^{-6} \text{ m}) = 3.14 \times 10^{-7} \text{ m}.$$

Her sıçrama bu yol boyunca ilerliyorsa gereken sıçrama sayısı

$$N \approx \frac{L}{\ell} = \frac{3.14 \times 10^{-7} \text{ m}}{0.3 \times 10^{-9} \text{ m}} = 1.05 \times 10^3$$

olur.

Buna göre en kısa yol boyunca hareket süresinin tahmini

$$\begin{aligned} t &= N\tau_{\text{jump}} = \frac{N}{k_{\text{mig}}} \\ &\approx 4.91 \times 10^6 \text{ s} \\ &\approx 56.8 \text{ gün} \approx 0.156 \text{ yr}. \end{aligned}$$

olarak bulunur.

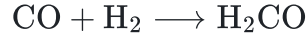
Böylece

$$(b) \text{ seçeneğini seçin: } 10 \text{ gün} \leq t \leq 10^2 \text{ yr.}$$

Bu tahmin, tüm sıçramaların karşıt noktaya doğru ilerlediğini varsayar. Rastgele göç genellikle daha fazla sıçrama gerektirir.

3.3 — 20 K sıcaklıkta formaldehit oluşumu

Denkleştirilmiş tepkime



şeklindedir.

Türler; karbon monoksit, CO, [C-]#[O+]; moleküler hidrojen, H₂, [H][H]; ve formaldehit (metanal), H₂CO, C=O'dur.

Her iki sıcaklıkta da aktivasyon enerjisinin ve etkin hız ön çarpanının aynı olduğu varsayılırsa Arrhenius hız oranı

$$\frac{r_{20}}{r_{300}} = \exp \left[-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{20 \text{ K}} - \frac{1}{300 \text{ K}} \right) \right]$$

olur.

$E_a = 20000 \text{ J mol}^{-1}$ yerine konulduğunda,

$$\frac{r_{20}}{r_{300}} = \exp \left[-\frac{20000}{8.314} \left(\frac{1}{20} - \frac{1}{300} \right) \right] = e^{-112.26} = 1.76 \times 10^{-49}.$$

$r_{300} = 1 \text{ molekül s}^{-1} \text{ site}^{-1}$ olduğundan,

$$r_{20} \approx 1.8 \times 10^{-49} \text{ molekül s}^{-1} \text{ site}^{-1}.$$

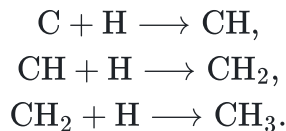
3.4 — İfadelerin değerlendirilmesi

(a) Yanlış. Göç, desorpsiyondan çok büyük ölçüde daha hızlıdır:

$$\frac{k_{\text{mig}}}{k_{\text{des}}} = \exp \left(\frac{E_{\text{des}} - E_{\text{mig}}}{RT} \right) = \exp \left(\frac{6000}{8.314 \times 20} \right) \approx 4.7 \times 10^{15}.$$

Dolayısıyla, tepkime gerçekleşmediğinde bir metilidin türü desorbe olmadan önce ortalama olarak yaklaşık 4.7×10^{15} göç sıçraması yapabilir. Göç, adsorplanmış diğer reaktanlarla karşılaşmak için çok sayıda fırsat sağlar.

(b) Doğru. Tanecikler reaktanları tutar ve yüzey göçü yoluyla karşılaşmalarına olanak tanır. Art arda hidrojen katılmaları daha karmaşık türler oluşturabilir:



Burada karbon ve hidrojen atomlarının SMILES gösterimleri sırasıyla [C] ve [H]; metilenin, CH₂, SMILES gösterimi [CH2]; metil radikalinin, CH₃, SMILES gösterimi ise [CH3]'tür. Bu denklemler yüzeydeki türleri betimler. SMILES gösterimleri, bu türlerin yüzeye bağlanma biçimlerini veya spin çokluklarını belirtmez.

(c) Amaçlanan ısıl aktivasyon modelinde doğru. 20 K sıcaklıkta, 3.3'teki 20 kJ mol^{-1} büyüklüğündeki engel bile tepkimeyi Evren'in belirtilen yaşı boyunca ihmal edilebilir hâle getirir. Bu süre içinde aktif merkez başına oluşması beklenen formaldehit molekülü sayısı

$$r_{20}t_{\text{Universe}} = (1.76 \times 10^{-49} \text{ s}^{-1} \text{ site}^{-1})(10^{10} \times 3.156 \times 10^7 \text{ s}) \\ \approx 5.6 \times 10^{-32} \text{ site}^{-1}.$$

olur. Bu nedenle ısıl olarak etkinleşen kimyasal süreçlerin kayda değer ölçüde gerçekleşmesi için tepkime engelinin bulunmaması veya yeterince küçük olması gerekir.

Sonuç olarak,

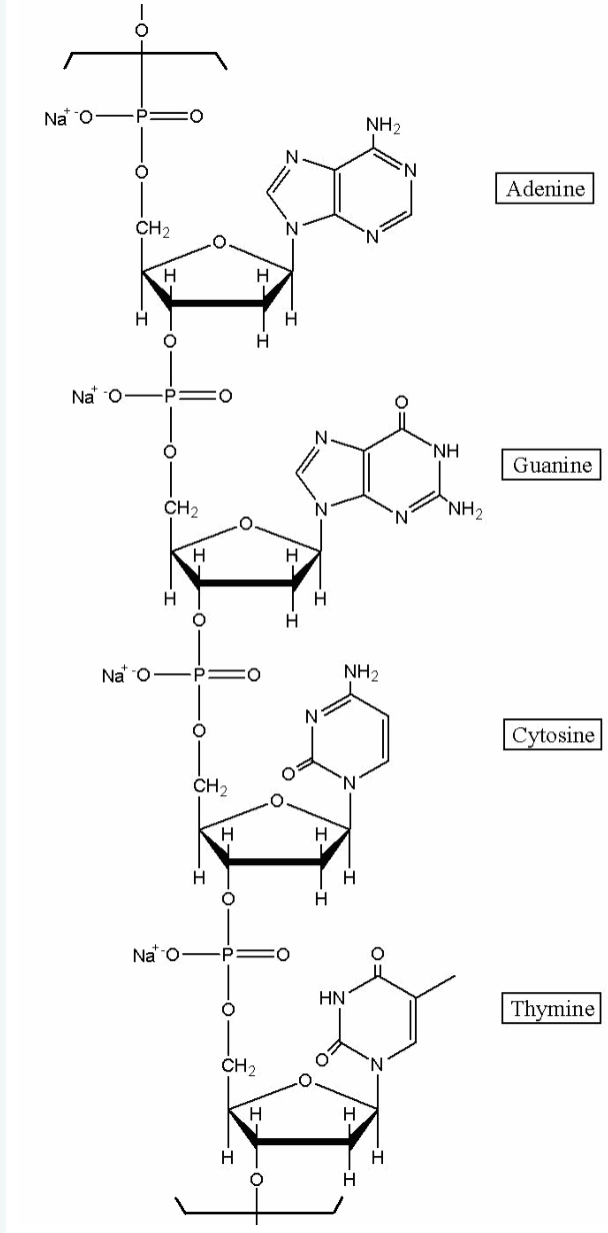
$$(b, c)$$

seçeneğini daire içine alın.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 4: DNA'nın Kimyası

4.1 1944 yılında Oswald Avery bir genetik materyali izole etti ve element analiziyle bunun deoksiribonükleik asidin sodyum tuzu olduğunu gösterdi. Formül kütlesi 1323.72 olan bir DNA parçası gösterilmiştir.



DNA'da dört bazın eşmolar miktarlarda bulunduğunu varsayarak, her bir P atomu başına düşen H atomu sayısını yazınız. DNA'nın element analizinde beklenen teorik H kütle yüzdesini (3 anlamlı rakamla) hesaplayınız.

4.2 Chargaff, ayrılmış bazları ekstrakte etti ve UV absorbansını ölçerek derişimlerini belirledi. Molar derişimi elde etmek için Beer–Lambert yasası kullanıldı. Chargaff, DNA'daki bazlar için aşağıdaki molar oranları buldu:

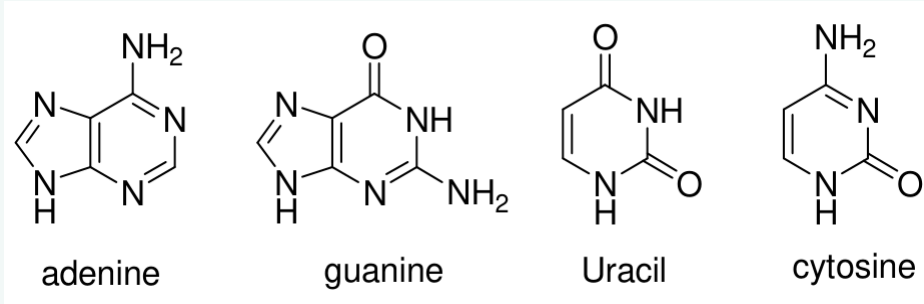
adeninin guanine oranı = 1.43	timinin sitozine oranı = 1.43
adeninin timine oranı = 1.02	guaninin sitozine oranı = 1.02

Chargaff'ın keşfi, bazların DNA'da çiftler hâlinde bulunabileceğini düşündürdü. Watson ve Crick, 1953 yılında *Nature* dergisinde yayımlanan ünlü makalelerinde şöyle belirttiler: "Öne sürdüğümüz özgül eşleşmenin, genetik materyal için olası bir kopyalama mekanizmasını doğrudan akla getirdiği dikkatimizden kaçmamıştır."

DNA'da bulunan özgül eşleşmelerin yapılarını çiziniz. Hidrojen bağlarını gösteriniz. Şeker–fosfat omurgasını çizime dâhil etmeyiniz.

4.3 Yukarıdakilerden farklı baz eşleşmeleri yoluyla mutasyon meydana gelebilir. Herhangi üç alternatif baz çiftinin yapılarını çiziniz.

4.4 Dünya'nın prebiyotik atmosferinde HCN, NH₃ ve H₂O'dan pürin ve pirimidin bazlarının oluşmasının mümkün olduğu laboratuvarında gösterilmiştir. Aşağıdaki bileşiklerin oluşumu için gereken en az HCN ve H₂O molekülü sayılarını yazınız.



Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **4.1: Fosfor atomu başına 11.25 hidrojen atomu;** teorik hidrojen içeriği **kütlece %3.43**.
- **4.2: İki** hidrojen bağı içeren **adenin–timin** ve **üç** hidrojen bağı içeren **guanin–sitozin**. Yapılar ve hidrojen bağlarının hangi atomlar arasında kurulduğu aşağıda ayrıntılı olarak verilmiştir.
- **4.3:** Üç örnek, her biri aşağıda belirtilen iki hidrojen bağı içeren **guanin–timin yalpalama**, **imino-adenin–sitozin** ve **guanin–adenin** çiftleridir.
- **4.4:** Baz molekülü başına gereken en az molekül sayıları:

Baz	HCN	H ₂ O
Adenin	5	0
Guanin	5	1
Urasil	4	2
Sitozin	4	1

Çözüm

4.1 — Sodyum DNA'nın hidrojen içeriği

Şekildeki yapı, dizisi 5'-AGCT-3' olan, sodyum DNA zincirinin iç kısmından bir parçadır. Şekerin stereokimyasını ve sodyum karşı iyonlarını da içeren zincir parçasının SMILES gösterimi şöyledir:

```
*P(=O)([O-])OC[C@H]1O[C@@H](n2cnc3c(N)ncnc32)C[C@H]1OP(=O)([O-])OC[C@H]1O[C@@H](n2cnc3c(=O)[nH]c(N)nc32)C[C@H]1OP(=O)([O-])OC[C@H]1O[C@@H](n2ccc(N)nc2=O)C[C@H]1OP(=O)([O-])OC[C@H]1O[C@@H](n2cc(C)c(=O)[nH]c2=O)C[C@H]1O*. [Na+].[Na+].[Na+].[Na+]
```

İlk *, önceki kalıntının 3' oksijenini, sonuncusu ise sonraki fosfatın fosforunu temsil eder. Bu yer tutucular, atom sayımına dâhil edilen parçanın dışında kalır.

Her şeker kalıntısında karbona bağlı yedi hidrojen atomu vardır: $C1'$, $C2'$, $C3'$, $C4'$ ve $C5'$ üzerinde sırasıyla bir, iki, bir, bir ve iki. Zincirin iç kısmındaki sodyum fosfodiester grupları ek hidrojen atomu sağlamaz.

Bağlı her baz, glikozidik bağlanma sırasında bir N–H hidrojeninin yerini bağ aldığı için, karşılık gelen serbest bazdan bir hidrojen daha az içerir.

Bağlı baz	Bazdaki hidrojen atomları	Şekerdeki hidrojen atomları	Toplam
Adenin	4	7	11
Guanin	4	7	11
Sitozin	4	7	11
Timin	5	7	12
Toplam	17	28	45

Dolayısıyla bu parça 45 hidrojen atomu ve dört fosfor atomu içerir:

$$\frac{N_H}{N_P} = \frac{45}{4} = 11.25.$$

Atomları sayılan parçanın bileşimi $C_{39}H_{45}N_{15}Na_4O_{24}P_4$ olup verilen formül kütlesiyle uyumludur.

$M(H) = 1.008 \text{ g mol}^{-1}$ kullanılarak,

$$\text{Hidrojenin kütle yüzdesi} = \frac{45(1.008 \text{ g mol}^{-1})}{1323.72 \text{ g mol}^{-1}} \times 100\% = 3.4267\%.$$

Üç anlamlı rakamla,

$$3.43\% \text{ kütlece hidrojen}.$$

4.2 — Normal tamamlayıcı baz çiftleri

Adenin/timin ve guanin/sitozin oranlarının ikisi de yaklaşık olarak birdir. Bunlar, $A:T = 1 : 1$ ve $G:C = 1 : 1$ tamamlayıcı stokiometrilere düşündürür. Gösterilen bazların hidrojen bağı vericileri ve alıcıları bu eşleşmeleri destekler.

İstenen kovalent yapılar şöyledir:

Baz	SMILES
Adenin (A)	<chem>Nc1ncnc2[nH]cnc12</chem>
Timin (T)	<chem>Cc1c[nH]c(=O)[nH]c1=O</chem>
Guanin (G)	<chem>Nc1nc2[nH]cnc2c(=O)[nH]1</chem>
Sitozin (C)	<chem>Nc1cc[nH]c(=O)n1</chem>

Bunlar serbest bazların SMILES gösterimleridir. DNA'da, bir pürinin N9 konumundaki veya bir pirimidinin N1 konumundaki hidrojenin yerini şekere bağlanma alır. Bu bağlanma noktaları, burada listelenen hidrojen bağlarına katılmaz.

İstenen çizimler için eşleşen bazları, Watson–Crick kenarları birbirine bakacak şekilde yaklaşık olarak aynı düzleme yerleştiriniz. Belirtilen her verici hidrojenenden alıcısına doğru kesikli bir çizgi çiziniz:

Çift	Hidrojen bağı vericisi	Alıcı
A–T	Adenin N6–H	Timin O4
A–T	Timin N3–H	Adenin N1
G–C	Sitozin N4–H	Guanin O6
G–C	Guanin N1–H	Sitozin N3
G–C	Guanin N2–H	Sitozin O2

Burada adeninin N6, sitozinin N4 ve guaninin N2 atomları halka dışı amino azotlarıdır; numaralandırılmış oksijen atomları ise karbonil oksijenleridir.

Dolayısıyla **A–T iki hidrojen bağı içerirken, G–C üç hidrojen bağı içerir**. SMILES gösterimleri kovalent bağlanma düzenini belirtir; tablo ise moleküller arası hidrojen bağlarını ve çizimler için gereken yerleşimi belirtir.

4.3 — Üç alternatif baz çifti

Aşağıdakiler, mümkün olan üç hatalı eşleşmiş baz çiftidir.

1. Guanin–timin yalpalama çifti

4.2'de verilen olağan guanin ve timin yapılarını kullanınız. Bazları Watson–Crick düzenine göre yana kaydırarak şu bağların kurulmasını sağlayınız:

- Guanin N1–H, timin O2'ye hidrojen bağı verir.
- Timin N3–H, guanin O6'ya hidrojen bağı verir.

Bu iki hidrojen bağı kesikli çizgilerle çiziniz. Guanin O6 ve timin O2 alıcılardır.

2. İmino-adenin–sitozin çifti

Adenin nadir görülen nötr **imino tautomerini**, $N=c1[nH]cnc2[nH]cnc12$, olağan sitozinle birlikte kullanınız.

Olağan adenine göre bu tautomerde, halka dışı N6 amino grubundan halka N1 atomuna bir hidrojen aktarılmış ve buna eşlik eden bir çift bağ yeniden düzenlenmesi gerçekleşmiştir. Sonuç olarak N1–H bir verici, halka dışı imino N6 ise bir alıcıdır.

Bazları karşılık gelen eşleşme kenarları birbirine bakacak şekilde yerleştiriniz ve şu bağları çiziniz:

- Sitozin N4–H'den imino-adenin N6'ya verilen hidrojen bağı.
- İmino-adenin N1–H'den sitozin N3'e verilen hidrojen bağı.

Böylece iki hidrojen bağı oluşur.

3. Guanin–adenin çifti

4.2'deki olağan guanin ve adenin yapılarını, Watson–Crick kenarları birbirine bakacak şekilde kullanınız. Şu bağları çiziniz:

- Adenin N6–H'den guanin O6'ya verilen hidrojen bağı.
- Guanin N1–H'den adenin N1'e verilen hidrojen bağı.

Böylece iki hidrojen bağı oluşur. Her iki baz da pürin olduğundan, bu düzen normal bir pürin–pirimidin çiftinden daha geniştir ve DNA geometrisinin yerel olarak bozulmasını gerektirir.

4.4 — Gereken en az öncül miktarları

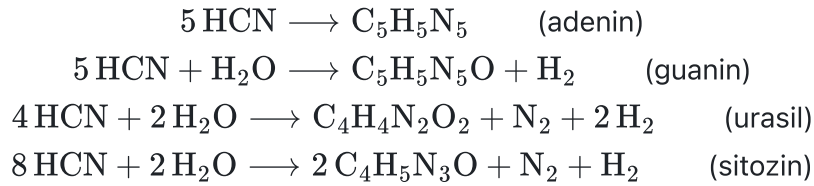
Başlangıç maddeleri **hidrojen siyanür**, $C\equiv N$; **amonyak**, N_3 ; ve **su**, O 'dur.

Hidrojen siyanür tek karbon kaynağı olduğundan, üründeki her karbon atomu için en az bir HCN molekülü gerekir. Su tek oksijen kaynağı olduğundan, her oksijen atomu için en az bir H_2O molekülü gerekir. Amonyak ne karbon ne de oksijen içerir ve bu alt sınırları düşüremez.

Adenin, guanin ve sitozinin yapıları 4.2'de listelenmiştir. **Urasilin** SMILES gösterimi $O=c1cc[nH]c(=O)[nH]1$ 'dir.

Ürün	Molekül formülü	En az HCN	En az H_2O
Adenin	$C_5H_5N_5$	5	0
Guanin	$C_5H_5N_5O$	5	1
Urasil	$C_4H_4N_2O_2$	4	2
Sitozin	$C_4H_5N_3O$	4	1

Bu en küçük değerler, tüm atomların korunmasıyla uyumludur. Örneğin, aşağıdaki **biçimsel toplam denkleştirmeler** bu değerleri sağlar:



Bu biçimsel denkleştirmelerdeki ek ürünler **diazot**, $N\equiv N$, ve **dihidrojen**, $[H][H]$ 'dir. Sitozin denklemi iki molekül üretir; dolayısıyla molekül başına gereken miktarlar dört HCN ve bir H_2O 'dur.

Bu denklemler stokiyometrik tutarlılığı ortaya koyar; soruda belirtilmeyen belirli deneysel tepkime yolları veya yan ürünler hakkında bir iddiada bulunmaz.

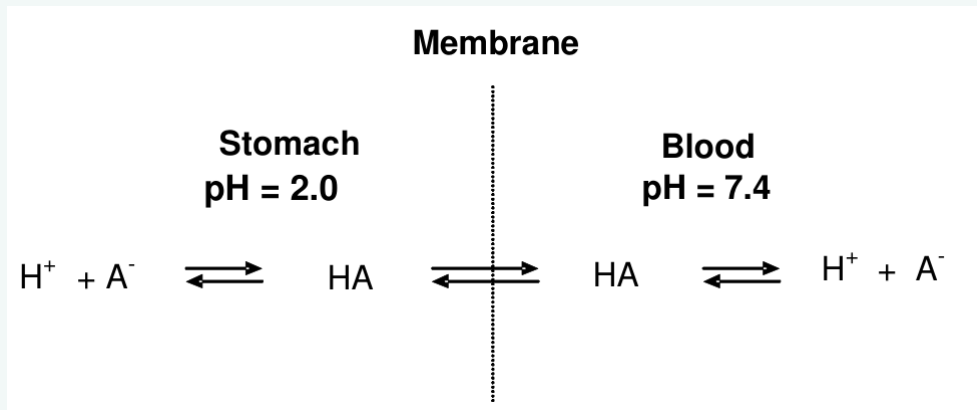
Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 5: Asit-Baz Kimyası

5.1 Sülfürik asidin $1.0 \times 10^{-7} M$ derişimli bir çözeltisindeki $[H^+]$, $[OH^-]$, $[HSO_4^-]$ ve $[SO_4^{2-}]$ değerlerini hesaplayınız ($25^\circ C$ 'de $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$, $K_2 = 1.2 \times 10^{-2}$). Hesaplamalarınızda kütle ve yük denkliklerini kullanabilirsiniz. Cevabınızı iki anlamlı basamakla veriniz.

5.2 pH değeri 7.4 olan bir tampon hazırlamak için, 3.48 cm^3 derişik fosforik asit içeren 250 cm^3 sulu çözeltiye eklenmesi gereken $0.80 M$ $NaOH$ çözeltisinin hacmini hesaplayınız. Cevabınızı üç anlamlı basamakla veriniz. ($H_3PO_4(aq)$, saflık = kütlece %85, yoğunluk = 1.69 g/cm^3 , $M_r = 98.00$) ($pK_1 = 2.15$, $pK_2 = 7.20$, $pK_3 = 12.44$).

5.3 Bir ilacın etkinliği, büyük ölçüde kan dolaşımına emilebilmesine bağlıdır. Asit-baz kimyası, ilaç emiliminde önemli bir rol oynar.



Zayıf asidik bir ilacın iyonik biçiminin (A^-) zardan geçemediğini, nötr biçiminin (HA) ise zardan serbestçe geçtiğini varsayınız. Ayrıca, her iki tarafta HA derişimi aynı olacak şekilde dengeyi kurulduğunu varsayınız. Aspirinin (asetilsalisilik asit, $pK = 3.52$) kandaki toplam derişiminin ($[HA] + [A^-]$) midedeki toplam derişimine oranını hesaplayınız.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **5.1:** $[H^+] = 2.4 \times 10^{-7} M$; $[OH^-] = 4.1 \times 10^{-8} M$; $[HSO_4^-] = 2.0 \times 10^{-12} M$; $[SO_4^{2-}] = 1.0 \times 10^{-7} M$.
- **5.2:** 0.80 M sodyum hidroksit çözeltisinden $1.03 \times 10^2 cm^3$.
- **5.3:** $\frac{C_{blood}}{C_{stomach}} \approx 7.4 \times 10^3$.

Çözüm

5.1

Kimyasal türler ve bunların SMILES gösterimleri şöyledir:

Tür	SMILES
Sülfürik asit, H_2SO_4	<chem>O=S(=O)(O)O</chem>
Hidrojen iyonu (proton), H^+	<chem>[H+]</chem>
Hidroksit iyonu, OH^-	<chem>[OH-]</chem>
Hidrojen sülfat iyonu, HSO_4^-	<chem>O=S(=O)(O)[O-]</chem>
Sülfat iyonu, SO_4^{2-}	<chem>O=S(=O)([O-])[O-]</chem>
Su, H_2O	<chem>O</chem>

Oksianyonların SMILES gösterimleri belirli Lewis yapılarını gösterir; yerleştirilmiş bağ mertebeleri ve yükler, rezonansı tam olarak yansıtmaz.

Sülfürik asidin ilk ayrışmasının tam olduğu kabul edilir:



Diğer dengeler şöyledir:

$$\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}, \quad K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]},$$

$$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-, \quad K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-].$$

Asidin analitik derişimi 10^{-7} M ile karşılaştırılabilir düzeyde olduğundan, suyun katkısı da hesaba katılmalıdır.

$C = 1.0 \times 10^{-7}$ M ve $h = [\text{H}^+]$ olsun. Sülfat kütle denkliği

$$[\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}] = C,$$

ve yük denkliği

$$h = [\text{OH}^-] + [\text{HSO}_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}].$$

ifadelerini verir. Kütle denkliği denge ifadeleriyle birleştirildiğinde,

$$[\text{HSO}_4^-] = \frac{Ch}{K_2 + h}, \quad [\text{SO}_4^{2-}] = \frac{CK_2}{K_2 + h}, \quad [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{h}.$$

Böylece,

$$h = \frac{K_w}{h} + C \frac{h + 2K_2}{h + K_2}.$$

$h \ll K_2$ olduğundan, son derece iyi bir yaklaşım

$$h = 2C + \frac{K_w}{h},$$

olur; bu denklemin pozitif çözümü

$$h = C + \sqrt{C^2 + K_w} \approx 2.4142 \times 10^{-7} \text{ M}.$$

şeklindedir. Tam denklik denklemi çözüldüğünde $h = 2.4141964 \times 10^{-7}$ M bulunur; bu da yaklaşımı doğrular. Yerine koyma işlemiyle

$$\begin{aligned} &= 4.14217 \times 10^{-8} \text{ M}, \\ [\text{HSO}_4^-] &= 2.01179 \times 10^{-12} \text{ M}, \\ [\text{SO}_4^{2-}] &= 9.99980 \times 10^{-8} \text{ M}. \end{aligned}$$

elde edilir. Dolayısıyla, iki anlamlı basamakla,

$= 2.4 \times 10^{-7} \text{ M},$
$[\text{OH}^-] = 4.1 \times 10^{-8} \text{ M},$
$[\text{HSO}_4^-] = 2.0 \times 10^{-12} \text{ M},$
$[\text{SO}_4^{2-}] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}.$

5.2

Ek kimyasal türler şöyledir:

Tür	SMILES
Sodyum hidroksit, NaOH	[Na+] . [OH-]
Fosforik asit, H ₃ PO ₄	O=P(O)(O)O

Tür	SMILES
Dihidrojen fosfat iyonu, H_2PO_4^-	$\text{O}=\text{P}(\text{O})(\text{O})[\text{O}-]$
Hidrojen fosfat iyonu, HPO_4^{2-}	$\text{O}=\text{P}(\text{O})([\text{O}-])([\text{O}-])$
Fosfat iyonu, PO_4^{3-}	$\text{O}=\text{P}([\text{O}-])([\text{O}-})([\text{O}-])$

Fosforik asidin madde miktarı

$$n = \frac{(3.48 \text{ cm}^3)(1.69 \text{ g cm}^{-3})(0.85)}{98.00 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0510104 \text{ mol.}$$

olarak bulunur. pH 7.4'te başlıca fosfat türleri H_2PO_4^- ve HPO_4^{2-} 'dir; çünkü bu pH, $pK_2 = 7.20$ değerine yakındır. Diğer biçimler ihmal edilebilir:

$$\frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 10^{pK_1 - \text{pH}} = 10^{-5.25},$$

$$\frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 10^{\text{pH} - pK_3} = 10^{-5.04}.$$

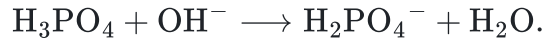
İlgili tampon dengesi şöyledir:



Bunun sonucunda,

$$\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 10^{\text{pH} - pK_2} = 10^{7.40 - 7.20} = 1.584893.$$

Eklenen hidroksit, önce her fosforik asit molekülünden bir protonu nötrleştirir:



Daha sonra eklenen hidroksit, dihidrojen fosfatın bir kısmını hidrojen fosfata dönüştürür:



Bu ikinci nötrleşmeye x mol katılsın. Son miktarlar yaklaşık olarak x mol HPO_4^{2-} ve $n - x$ mol H_2PO_4^- olur. Her ikisi için de aynı olan son hacim sadeleşir:

$$\frac{x}{n - x} = 1.584893.$$

Dolayısıyla,

$$x = \frac{1.584893}{1 + 1.584893} n = 0.0312764 \text{ mol.}$$

Gereken toplam hidroksit miktarı

$$n_{\text{OH}^-} = n + x = 0.0822868 \text{ mol,}$$

olduğundan,

$$V_{\text{NaOH}} = \frac{0.0822868 \text{ mol}}{0.80 \text{ mol L}^{-1}} = 0.102858 \text{ L} = 102.858 \text{ cm}^3.$$

Böylece, istenen üç anlamlı basamakla,

$$\boxed{V_{\text{NaOH}} = 1.03 \times 10^2 \text{ cm}^3}.$$

Başlangıçtaki 250 cm^3 hacim, son derişimleri etkiler ancak tampon oranında sadeleşir. Tüm fosfat türlerinin ve geriye kalan serbest hidrojen ve hidroksit iyonlarının hesaba katılması, yuvarlanmış cevabı değiştirmez.

5.3

Burada HA aspirin (asetilsalisilik asit), $\text{CC}(=\text{O})\text{Oc1ccccc1C}(=\text{O})\text{O}$, ve A^- asetilsalisilat iyonudur, $\text{CC}(=\text{O})\text{Oc1ccccc1C}(=\text{O})[\text{O}^-]$. İyonlaşma sırasında karboksilik asit protonu ayrılır; ester grubu değişmeden kalır.

Şu denge için

$$\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-,$$
$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]},$$

olduğundan,

$$\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_a}.$$

Dolayısıyla, her iki bölmenin herhangi birindeki toplam ilaç derişimi şöyledir:

$$C = [\text{HA}] + [\text{A}^-] = [\text{HA}] (1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_a}).$$

Zarın iki tarafı arasında denge kurulduğunda,

$$[\text{HA}]_{\text{blood}} = [\text{HA}]_{\text{stomach}}.$$

Şekilde verilen kan pH'ı 7.4 ve mide pH'ı 2.0 kullanılarak,

$$\begin{aligned} \frac{C_{\text{blood}}}{C_{\text{stomach}}} &= \frac{1 + 10^{7.4 - 3.52}}{1 + 10^{2.0 - 3.52}} \\ &= \frac{1 + 7585.7758}{1 + 0.0301995} \\ &= 7364.375 \dots \end{aligned}$$

Böylece,

$$\boxed{\frac{C_{\text{blood}}}{C_{\text{stomach}}} \approx 7.4 \times 10^3}.$$

Kanın daha yüksek pH'ı, zardan geçemeyen iyonlaşmış biçimin oluşumunu destekler. Bu durum, nötr biçimin derişimleri eşit olsa da kandaki toplam ilaç derişiminin çok daha yüksek olmasına yol açar.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 6: Elektrokimya

Su, yeryüzünde bol bulunan ve yaşam için vazgeçilmez olan çok kararlı bir moleküldür. Bu nedenle su, uzun süre bir kimyasal element olarak düşünülmüştür. Ancak, 1800 yılında volta pilinin icadından kısa bir süre sonra Nicholson ve Carlyle, suyu elektroliz yoluyla hidrojen ve oksijene ayırtmıştır.

6.1 Su, oksijen tarafından yükseltgenmiş hidrojen olarak düşünülebilir. Dolayısıyla, sodyum sülfatın sulu çözeltisi kullanılarak, bir pilin negatif kutbuna bağlı platin elektrotta suyun indirgenmesiyle hidrojen elde edilebilir. Elektrot yakınındaki çözelti bazik hâle gelir. Suyun indirgenmesi için denkleştirilmiş bir yarı tepkime yazınız.

6.2 Su, hidrojen tarafından indirgenmiş oksijen olarak da düşünülebilir. Dolayısıyla, pozitif kutba bağlı Pt elektrotta suyun yükseltgenmesiyle oksijen elde edilebilir. Suyun yükseltgenmesi için denkleştirilmiş bir yarı tepkime yazınız.

6.3 Her iki elektrotta da bakır kullanıldığında, elektrolizin başlangıç aşamasında yalnızca bir elektrotta gaz oluşur. Gaz oluşturmayan elektrottaki yarı tepkimeyi yazınız.

Çözeltide indirgenebilen bir başka tür de sodyum iyonudur. Sulu çözeltide önce su indirgendiğinden, sodyum iyonunun metalik sodyuma indirgenmesi gerçekleşmez. Ancak, Humphrey Davy'nin 1807 yılında keşfettiği gibi, erimiş sodyum klorürün elektroliziyle sodyum elde edilebilir.

6.4 Bu gözlemlere dayanarak yarı tepkimeleri standart indirgenme potansiyelleriyle (volt cinsinden) eşleştiriniz.

Bakır iyonunun (Cu^{2+}) indirgenmesi	+0.340
Oksijenin indirgenmesi	-2.710
Suyun indirgenmesi	-0.830
Sodyum iyonunun (Na^+) indirgenmesi	0.000
Hidrojen iyonunun indirgenmesi	+1.230

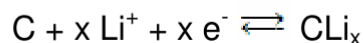
Elektrot potansiyeli, elektrot çevresinde gerçekleşen diğer tepkimelerden etkilenir. 0.100 M Cu^{2+} çözeltisindeki Cu^{2+}/Cu elektrodunun potansiyeli, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ çöktükçe değişir. Aşağıdaki soruların cevaplarını 3 anlamlı rakamla veriniz. Sıcaklık 25°C 'dir. 25°C 'de $K_w = 1.00 \times 10^{-14}$ olduğunu dikkate alınız.

6.5 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 'nin çökmesi $\text{pH} = 4.84$ 'te başlar. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 'nin çözünürlük çarpımını belirleyiniz.

6.6 $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s}) + 2\text{OH}^-$ için standart indirgenme potansiyelini hesaplayınız.

6.7 $\text{pH} = 1.00$ 'de elektrot potansiyelini hesaplayınız.

Lityum kobalt oksit ve özel nitelikli karbon, şarj edilebilir bir lityum pilin sırasıyla pozitif ve negatif elektrotlarının aktif bileşenleridir. Şarj ve yeniden şarj döngüleri sırasında aşağıdaki tersinir yarı tepkimeler gerçekleşir.



Bir pilin depolayabileceği toplam enerji miktarı mAh cinsinden belirtilir. 1500 mAh kapasiteli bir pil, 100 miliamper akım çeken bir aığta 15 saat boyunca güç sağlayabilir.

6.8 Grafitin katmanları arasında lityumun interkalasyonla yerleşebileceği konumlar bulunur. En yüksek karbon/lityum interkalasyon stokiyometrisinin 6 : 1 olduğunu varsayarak, 1.00 gram grafitin lityum interkalasyonu için teorik yük kapasitesini hesaplayınız. Cevabınızı mAh/g cinsinden 3 anlamlı rakamla veriniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **6.1:** $2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 (\text{g}) + 2 \text{OH}^- (\text{aq})$.
- **6.2:** $2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \longrightarrow \text{O}_2 (\text{g}) + 4 \text{H}^+ (\text{aq}) + 4 \text{e}^-$.
- **6.3:** $\text{Cu} (\text{s}) \longrightarrow \text{Cu}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{e}^-$.
- **6.4:** Bakır iyonu: +0.340 V; oksijen: +1.230 V; su: -0.830 V; sodyum iyonu: -2.710 V; hidrojen iyonu: 0.000 V.
- **6.5:** $K_{\text{sp}} = 4.79 \times 10^{-20}$.
- **6.6:** $E^\circ = -0.231 \text{ V}$.
- **6.7:** $E = +0.310 \text{ V}$.
- **6.8:** 372 mAh g^{-1} .

Tüm elektrot potansiyelleri standart hidrojen elektroduna göredir.

Çözüm

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

Tür	Ad	SMILES
H_2O	Su	O
H_2	Hidrojen	[H][H]
O_2	Oksijen	O=O
H^+	Hidrojen iyonu veya proton	[H+]
OH^-	Hidroksit iyonu	[OH-]
Cu^{2+}	Bakır(II) iyonu	[Cu+2]
Na^+	Sodyum iyonu	[Na+]
Li^+	Lityum iyonu	[Li+]

Bakır(II) hidroksit, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, bileşim açısından $[\text{Cu}+2] \cdot [\text{OH}-] \cdot [\text{OH}-]$ olarak gösterilebilir. Bu gösterim iyonik formülünü belirtir, ancak katı hâldeki koordinasyonunu veya kristal yapısını tanımlamaz. Metaller, grafit ve lityum interkalasyonu yapılmış grafit, sonlu moleküler SMILES gösterimleri olmayan, uzanımlı yapıya sahip katılardır. Oksijenin SMILES gösterimi atomların bağlanma düzenini belirtir, ancak triplet temel hâlini kodlamaz.

Hesaplamalarda alışılmış ideal çözelti yaklaşımını, $a_i \simeq [i]/c^\circ$, kullanınız; burada $c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$ 'dir. Saf katıların ve sıvı suyun aktivitelerini bir kabul ediniz. Standart sabitler şöyledir:

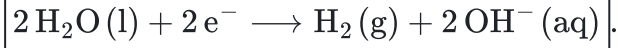
$$R = 8.31446 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad F = 96485.3 \text{ C mol}^{-1}, \quad M_C = 12.01 \text{ g mol}^{-1}.$$

$T = 298.15 \text{ K}$ 'de,

$$\frac{RT \ln 10}{F} = 0.0591593 \text{ V}.$$

6.1 — Suyun indirgenmesi

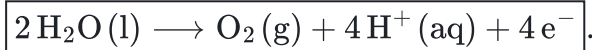
Negatif elektrot elektron sağlar ve katottur. Sudaki hidrojenin yükseltgenme basamağı $+1$ 'den 0 'a düşer:



Hem atomlar hem de yük bakımından denklik sağlanmıştır. Hidroksit iyonlarının oluşması, bu elektrot yakınındaki çözeltinin neden bazik hâle geldiğini açıklar.

6.2 — Suyun yükseltgenmesi

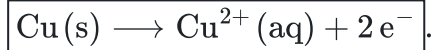
Pozitif elektrot elektronları uzaklaştırır ve anottur. Sudaki oksijenin yükseltgenme basamağı -2 'den 0 'a yükselir:



Hidrojen iyonlarının oluşması, bu elektrot yakınındaki çözeltiyi asidik hâle getirir.

6.3 — Bakır elektrotlar

Bakır anotta su yerine bakırın kendisi yükseltgenir:



Böylece anot, gaz oluşturmada çözünür. Başlangıçta, bakır(II) iyonları katoda kayda değer miktarda ulaşmadan önce, katotta suyun indirgenmesiyle 6.1 kısmındaki gibi hidrojen oluşur.

6.4 — Standart indirgenme potansiyellerinin belirlenmesi

İlgili denkleştirilmiş indirgenme yarı tepkimeleriyle birlikte doğru eşleştirmeler şöyledir:

İndirgenme	Yarı tepkime	E° / V
Bakır iyonu	$\text{Cu}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Cu} (\text{s})$	$+0.340$
Oksijen	$\text{O}_2 (\text{g}) + 4 \text{H}^+ (\text{aq}) + 4 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$	$+1.230$
Su	$2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 (\text{g}) + 2 \text{OH}^- (\text{aq})$	-0.830
Sodyum iyonu	$\text{Na}^+ (\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Na} (\text{s})$	-2.710
Hidrojen iyonu	$2 \text{H}^+ (\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 (\text{g})$	0.000

Standart hidrojen elektrodunun tanımı gereği, hidrojen iyonunun indirgenme potansiyeli sıfırdır.

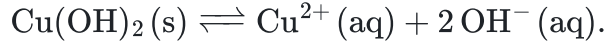
Su, sodyum iyonlarından daha kolay indirgenir; bu nedenle indirgenme potansiyeli daha pozitiftir. Dolayısıyla iki negatif değer, sırasıyla suya, -0.830 V , ve sodyum iyonlarına, -2.710 V , aittir.

Anotta oksijen açığa çıkması yerine bakır çözünür. Bu durum, bakırın yükseltgenmesinin bu iki yükseltgenmeden daha kolay olanı olduğunu gösterir ve geriye kalan indirgenme potansiyellerinden düşük olanının bakır çiftine ait olduğunu belirler: $+0.340 \text{ V}$. Oksijenin indirgenmesine $+1.230 \text{ V}$ değeri atanır.

Oksijen için verilen değer, tabloda gösterilen asidik ortamdaki yarı tepkimeye; suyun indirgenmesi için verilen değer ise hidroksit iyonları oluşturan yarı tepkimeye aittir.

6.5 — Bakır(II) hidroksitin çözünürlük çarpımı

Çözünme dengesi şöyledir:



Çökelmenin başladığı anda bakır(II) derişimi hâlâ 0.100 mol L^{-1} 'dir. $K_w = 1.00 \times 10^{-14}$ olduğundan,

$$\text{pOH} = 14.00 - 4.84 = 9.16,$$

dolayısıyla

$$[\text{OH}^{-}] = 10^{-9.16} \text{ mol L}^{-1} = 6.9183 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}.$$

Buradan,

$$\begin{aligned} K_{\text{sp}} &= a(\text{Cu}^{2+}) a(\text{OH}^{-})^2 \\ &= (0.100)(6.9183 \times 10^{-10})^2 \\ &= 4.7863 \times 10^{-20}. \end{aligned}$$

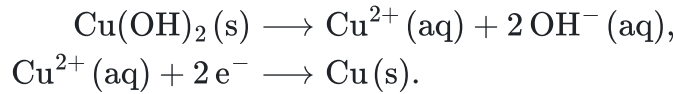
Dolayısıyla,

$$\boxed{K_{\text{sp}} = 4.79 \times 10^{-20}}.$$

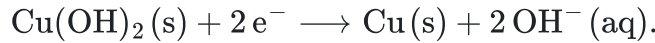
Bu, belirtilen standart derişim kullanılarak elde edilen boyutsuz denge sabitidir; buna karşılık gelen derişim çarpımının birimi $\text{mol}^3 \text{L}^{-3}$ 'tür.

6.6 — Bakır(II) hidroksitin standart indirgenme potansiyeli

Çözünme dengesini bakır(II)'nin indirgenmesine ekleyelim:



Toplam, istenen yarı tepkimeyi verir:



Standart Gibbs enerjileri toplanabilir:

$$\Delta G_{\text{diss}}^{\circ} = -RT \ln K_{\text{sp}}, \quad \Delta G_{\text{Cu}}^{\circ} = -2FE_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ}.$$

Böylece,

$$-2FE^{\circ} = -RT \ln K_{\text{sp}} - 2FE_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ},$$

buradan

$$E^{\circ} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln K_{\text{sp}}.$$

Burada $\log_{10} K_{\text{sp}} = -19.32$ olduğundan,

$$\begin{aligned} E^{\circ} &= 0.340 + \frac{0.0591593}{2}(-19.32) \\ &= -0.231479 \text{ V}. \end{aligned}$$

Üç anlamlı rakamla,

$$\boxed{E^{\circ} = -0.231 \text{ V}}.$$

6.7 — pH 1.00'de elektrot potansiyeli

pH = 1.00'de,

$$[\text{H}^+] = 0.100 \text{ mol L}^{-1}, \quad [\text{OH}^-] = 1.00 \times 10^{-13} \text{ mol L}^{-1}.$$

İyonik aktivite çarpımı şöyledir:

$$Q_{\text{sp}} = (0.100)(1.00 \times 10^{-13})^2 = 1.00 \times 10^{-27} < K_{\text{sp}}.$$

Sonuç olarak bakır(II) hidroksit çökmez ve bakır(II) derişimi 0.100 mol L^{-1} olarak kalır. Şu yarı tepkime için Nernst denklemini kullanalım:

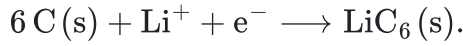
$$\begin{aligned} \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- &\longrightarrow \text{Cu}(\text{s}) : \\ E &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln a(\text{Cu}^{2+}) \\ &= 0.340 + \frac{0.0591593}{2} \log_{10}(0.100) \\ &= 0.310420 \text{ V}. \end{aligned}$$

Dolayısıyla,

$$\boxed{E = +0.310 \text{ V}}.$$

6.8 — Grafitin teorik yük kapasitesi

En yüksek karbon/lityum oranı olan 6 : 1'de interkalasyon şu şekilde yazılabilir:



İnterkalasyonla yerleşen her lityum iyonu için bir elektron gerekir. Dolayısıyla altı mol karbon, bir mol elektron aktarımına karşılık gelir. Lityum, grafit katmanları arasındaki konumlara yerleşir.

1.00 g grafit için,

$$n_e = \frac{1.00 \text{ g}}{6(12.01 \text{ g mol}^{-1})} = 0.0138773 \text{ mol}.$$

Yük şöyledir:

$$Q = n_e F = (0.0138773 \text{ mol})(96485.3 \text{ C mol}^{-1}) = 1338.96 \text{ C}.$$

Şu eşitlikten hareketle,

$$1 \text{ mAh} = (10^{-3} \text{ A})(3600 \text{ s}) = 3.6 \text{ C},$$

özgül kapasite şöyledir:

$$\frac{Q}{m} = \frac{1338.96}{3.6(1.00)} = 371.933 \text{ mAh g}^{-1}.$$

Dolayısıyla,

$$\boxed{\frac{Q}{m} = 372 \text{ mAh g}^{-1}}.$$

Soru metninde kapasite bir enerji miktarı olarak adlandırılrsa da mAh, elektrik yükünü ölçer. Depolanan enerjinin hesaplanması için pil geriliminin de bilinmesi gerekir.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 7: Hidrojen Ekonomisi

Hidrojenin birim kütle başına enerji yoğunluğu karbonunkinden daha yüksektir. Bu nedenle, tarih boyunca hidrojen içeriği daha yüksek yakıtlara doğru bir geçiş olmuştur: kömür → petrol → doğal gaz → hidrojen. Hidrojenin ekonomik olarak üretilmesi ve güvenli biçimde depolanması, hidrojen ekonomisinin başarıyla hayata geçirilmesinin önündeki iki büyük engeldir.

7.1 Bir tüpte 25 °C sıcaklıkta ve 80 MPa basınçta bulunan hidrojeni ele alın. İdeal gaz yasasını kullanarak tüpteki hidrojenin yoğunluğunu kg m^{-3} cinsinden tahmin edin.

7.2 Hidrojen yakıldığında açığa çıkan ısı, aynı kütlerde karbon yakıldığında açığa çıkan ısıya oranını hesaplayın. Aradaki fark, büyük ölçüde hidrojenin en bol bulunan izotopunun nötron içermemesinden ve hidrojenin iç elektron kabuğunun bulunmamasından kaynaklanır.

$$\Delta H_f^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = -286 \text{ kJ/mol}, \Delta H_f^\circ[\text{CO}_2(\text{g})] = -394 \text{ kJ/mol}.$$

7.3 1 kg hidrojenin yanmasıyla (a) hidrojen yakıt hücresi kullanan bir elektrik motorundan ve (b) 25 °C ile 300 °C arasında çalışan bir ısı makinesinden elde edilebilecek teorik maksimum işi hesaplayın. T_{cold} ile T_{hot} arasında çalışan ideal bir ısı makinesinin verimi (yapılan iş/alınan ısı), $[1 - T_{\text{cold}}/T_{\text{hot}}]$ ile verilir.

$$S_{298}^\circ[\text{H}_2(\text{g})] = 131 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$S_{298}^\circ[\text{O}_2(\text{g})] = 205 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$S_{298}^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = 70 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Yakıt hücresi 1 W güçte ve standart potansiyel farkında çalışıyorsa, elektrik motoru hangi akımda ne kadar süre çalışır?

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 7.1:** İdeal gaz yasası kullanılarak $\rho \approx 65.1 \text{ kg m}^{-3}$.
- 7.2:** Eşit yakıt kütleleri için $q_{\text{hydrogen}}/q_{\text{carbon}} \approx 4.32$.
- 7.3(a):** $W_{\text{max}} \approx 1.18 \times 10^8 \text{ J} = 118 \text{ MJ}$.
- 7.3(b):** $W_{\text{max}} \approx 6.81 \times 10^7 \text{ J} = 68.1 \text{ MJ}$.
- 7.3, 1 W güçte çalışma:** $t \approx 1.18 \times 10^8 \text{ s} \approx 3.73 \text{ yıl}$; akım $I \approx 0.813 \text{ A}$, standart hücre gerilimi ise $E^\circ \approx 1.23 \text{ V}$.

Bu değerlerde $M(\text{H}_2) = 2.016 \text{ g mol}^{-1}$ ve $M(\text{C}) = 12.01 \text{ g mol}^{-1}$ kullanılmıştır.

Çözüm

Şu değerleri kullanalım:

$$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad F = 96485 \text{ C mol}^{-1}, \quad T = 298.15 \text{ K}.$$

İlgili moleküler türler moleküler hidrojen, H_2 , $[\text{H}][\text{H}]$; moleküler oksijen, O_2 , $\text{O}=\text{O}$; su, H_2O , O ; ve karbondioksit, CO_2 , $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ şeklindedir. Elementel karbon, uzanımlı kristal örgüsü tek bir moleküler SMILES ile gösterilemeyen grafit olarak alınır.

7.1 — Sıkıştırılmış hidrojenin yoğunluğu

İdeal gaz yasasından,

$$PV = nRT = \frac{m}{M}RT,$$

dolayısıyla

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{PM}{RT}.$$

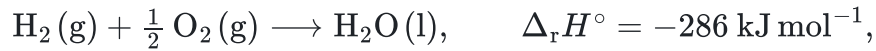
SI birimleriyle yerine koyarsak,

$$\rho = \frac{(80 \times 10^6 \text{ Pa})(2.016 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1})}{(8.314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298.15 \text{ K})} = \boxed{65.1 \text{ kg m}^{-3}}.$$

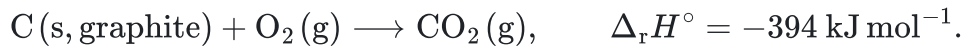
Bu, istenen ideal gaz tahminidir.

7.2 — Eşit kütlelerin açığa çıkardığı ısı

Denkleştirilmiş yanma tepkimeleri



ve



Her bir giren, standart hâlindeki bir element olduğundan, tepkime entalpileri ürünlerin verilen oluşum entalpilerine eşittir.

Gram başına açığa çıkan ısıнын pozitif büyüklükleri şöyledir:

$$q_{\text{hydrogen}} = \frac{286}{2.016} = 141.9 \text{ kJ g}^{-1},$$

$$q_{\text{carbon}} = \frac{394}{12.01} = 32.81 \text{ kJ g}^{-1}.$$

Böylece eşit kütleler için,

$$\frac{q_{\text{hydrogen}}}{q_{\text{carbon}}} = \frac{286/2.016}{394/12.01} = 4.32.$$

7.3(a) — Yakıt hücresi ve elektrik motorundan elde edilen maksimum iş

Sabit sıcaklık ve basınçta, tersinir bir yakıt hücresinin sağladığı maksimum elektriksel iş, Gibbs enerjisindeki azalmaya eşittir:

$$W_{\text{electrical, max}} = -n\Delta_r G^\circ.$$

İdeal bir elektrik motoru bu elektriksel işin tamamını mekanik işe dönüştürür.

Hidrojenin yanma tepkimesi için,

$$\begin{aligned}\Delta_r S^\circ &= S^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - S^\circ(\text{H}_2(\text{g})) - \frac{1}{2}S^\circ(\text{O}_2(\text{g})) \\ &= 70 - 131 - \frac{1}{2}(205) \\ &= -163.5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.\end{aligned}$$

Verilen 298 K entropi değerlerini 298.15 K sıcaklıkta kullanırsak,

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ &= \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \\ &= -286 - (298.15)(-0.1635) \\ &= -237.252 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

1 kg hidrojendeki madde miktarı

$$n = \frac{1000 \text{ g}}{2.016 \text{ g mol}^{-1}} = 496.03 \text{ mol}.$$

Dolayısıyla,

$$W_{\max} = (496.03)(237.252) \text{ kJ} = \boxed{1.18 \times 10^8 \text{ J}}.$$

7.3(b) — Isı makinesinden elde edilen maksimum iş

Sıcaklıklar kelvin cinsinden ifade edilmelidir:

$$T_{\text{cold}} = 298.15 \text{ K}, \quad T_{\text{hot}} = 573.15 \text{ K}.$$

Carnot verimi şöyledir:

$$\eta_{\max} = 1 - \frac{298.15}{573.15} = 0.4798.$$

Verilen yanma entalpisi kullanıldığında, 1 kg hidrojenen elde edilebilecek ısı

$$Q = n|\Delta_r H^\circ| = (496.03)(286) = 1.41865 \times 10^5 \text{ kJ}.$$

Soruda belirtilen idealleştirilmiş ısı makinesi modelinde,

$$W_{\max} = \eta_{\max} Q = (0.4798)(1.41865 \times 10^8 \text{ J}) = \boxed{6.81 \times 10^7 \text{ J}}.$$

7.3 — 1 W güçte çalışma süresi ve akım

Her hidrojen atomunun yükseltgenme basamağı, H_2 içindeki 0 değerinden sudaki +1 değerine değişir. Dolayısıyla bir H_2 molekülünün yanması, dış devreden iki elektron aktarılmasını sağlar.

Bu nedenle standart hücre gerilimi şu bağıntıdan elde edilir:

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ &= -2FE^\circ : \\ E^\circ &= \frac{237252 \text{ J mol}^{-1}}{2(96485 \text{ C mol}^{-1})} = 1.2295 \text{ V}.\end{aligned}$$

Elektriksel güç $P = E^\circ I$ olduğundan,

$$I = \frac{1 \text{ W}}{1.2295 \text{ V}} = \boxed{0.813 \text{ A}}.$$

1 W = 1 J s⁻¹ sabit güçte maksimum çalışma süresi

$$t = \frac{W_{\text{electrical,max}}}{P} = \frac{1.17685 \times 10^8 \text{ J}}{1 \text{ J s}^{-1}} = \boxed{1.18 \times 10^8 \text{ s}}.$$

Bir yılı 365.25 gün alırsak,

$$t \approx 3.73 \text{ yıl}.$$

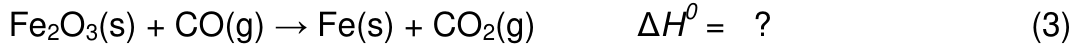
Bunun yerine yuvarlatılmış molar kütleler olan $M(\text{H}_2) = 2.00$ ve $M(\text{C}) = 12.0 \text{ g mol}^{-1}$ kullanılırsa, karşılık gelen sonuçlar 64.5 kg m^{-3} , 4.36, 119 MJ, 68.6 MJ ve 3.76 yıl olur. Gerilim ve akım değişmez.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 8: Demir Oksitlerin Kimyası

Demirin çekirdeği tüm elementler arasında en kararlı olanıdır ve bu nedenle demir, yaşam için gerekli birçok elementin (örneğin C, N, O, P, S vb.) nükleosentezinin gerçekleştiği büyük kütleli kırmızı dev yıldızların merkezinde birikir. Bunun sonucunda demir, ağır elementler arasında evrende oldukça bol bulunur. Demir, Dünya'da da bol bulunur.

Demir oksidi demire indirgemeye yönelik bir teknolojinin geliştirilmesi, insan uygarlığı için önemli bir adımdır. Yüksek fırında gerçekleşen başlıca tepkimeler aşağıda özetlenmiştir.



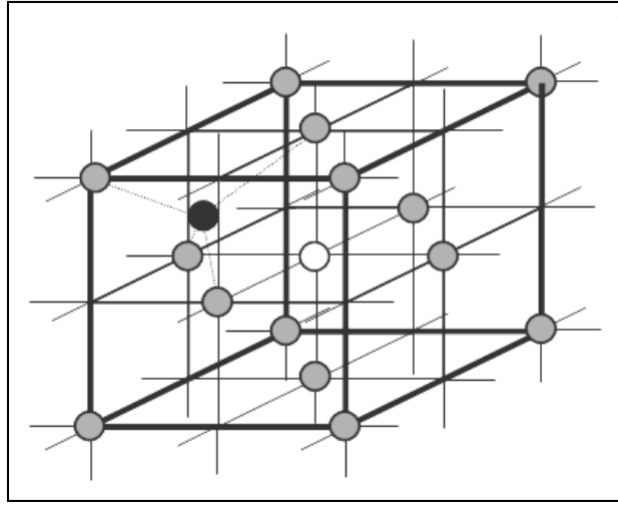
8.1 Her tepkimedeki indirgen maddeyi belirtiniz.

8.2 (3) numaralı tepkimeyi denkleştiriniz ve bu tepkimenin 1200°C sıcaklıktaki denge sabitini hesaplayınız. $\Delta H_f^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})) = -824.2 \text{ kJ mol}^{-1}$,

$S^\circ (\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1})$: $\text{Fe(s)} = 27.28$, $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) = 87.40$, $\text{C(s)} = 5.74$, $\text{CO(g)} = 197.674$, $\text{CO}_2(\text{g}) = 213.74$



Seladon seramiklerinin üretiminde Fe_2O_3 , odun kömürüyle yakılan bir fırında kısmen indirgenerek Fe_3O_4 ve FeO oksitlerinin bir karışımına dönüşür. Farklı oksitlerin miktarları, seladon seramiklerinin "gizemli" rengiyle ilişkili görünmektedir. Fe_3O_4 (manyetit), kendisi de Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonları içeren bir karma oksittir ve genel formülü AB_2O_4 olan bir bileşik grubuna aittir. Oksit iyonları yüzey merkezli kübik bir dizilim oluşturur. Şekil, oksijenlerin dizilimini (gri daireler) ve iki değerlikli A ile üç değerlikli B katyonları için temsili konumları göstermektedir. Koyu renkli daire bir tetrahedral boşluğu, beyaz daire ise bir oktahedral boşluğu temsil etmektedir.



8.3 Bir AB_2O_4 biriminde demir iyonlarının yerleşebileceği kaç oktahedral boşluk vardır? Bazı boşluklar komşu birimler tarafından paylaşılır.

AB_2O_4 , normal veya ters spinel yapısını benimseyebilir. Normal spinel yapısında iki B iyonu oktahedral boşluklardan ikisini, bir A iyonu ise tetrahedral boşluklardan birini doldurur. Ters spinel yapısında iki B iyonundan biri tetrahedral bir boşluğu doldurur. Diğer B iyonu ve bir A iyonu ise oktahedral boşlukları doldurur.

8.4 Fe_3O_4 içindeki mevcut tetrahedral boşlukların yüzde kaç Fe^{2+} veya Fe^{3+} iyonlarından biri tarafından doldurulur?

8.5 Fe_3O_4 ters spinel yapısına sahiptir. Fe^{2+} iyonunun kristal alan yarıлма diyagramını çizin ve elektronları yerleştiriniz. Elektron eşleşme enerjisi, oktahedral alan yarıлма enerjisinden büyüktür.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

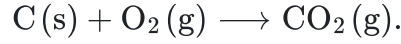
- 8.1:** (1) Karbon, $C(s)$; (2) karbon, $C(s)$; (3) karbon monoksit, CO , $[C-]\#[O+]$.
- 8.2:** $Fe_2O_3(s) + 3CO(g) \rightarrow 2Fe(s) + 3CO_2(g)$. Verilen termodinamik veriler sıcaklık düzeltmesi yapılmadan kullanıldığında, $1200^\circ C$ sıcaklıkta boyutsuz denge sabiti $K \approx 47.9$ olur.
- 8.3:** Her AB_2O_4 formül birimi başına 4 kullanılabilir oktahedral boşluk vardır.
- 8.4:** Mevcut tetrahedral boşlukların 12.5%'i doludur.
- 8.5:** Demir(II), Fe^{2+} , $[Fe+2]$, oktahedral çevrede bulunur ve yüksek spinlidir: $t_{2g}^4 e_g^2$. Altta üç orbitalde bir elektron çifti ve iki tek elektron bulunur; üstteki iki orbitalin her birinde bir elektron bulunur. **Dört eşleşmemiş elektron** vardır.

Çözüm

8.1 — İndirgen maddeler

İndirgen madde, yükseltgenen türdür.

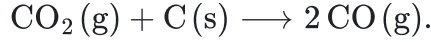
1. (1) numaralı tepkime şöyledir:



Karbonun yükseltgenme basamağı 0'dan +4'e, oksijeninki ise 0'dan -2'ye değişir. Dolayısıyla **indirgen madde karbondur**.

Moleküler türler dioksijen, O_2 , $\text{O}=\text{O}$, ve karbon dioksittir, CO_2 , $\text{O}=\text{C}=\text{O}$.

2. (2) numaralı tepkime şöyledir:



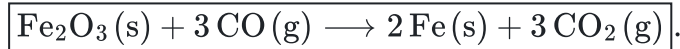
Başlangıçta C (s) hâlinde bulunan karbonun yükseltgenme basamağı 0'dan +2'ye değişir. Başlangıçta karbon dioksitte bulunan karbonun yükseltgenme basamağı ise +4'ten +2'ye değişir. Dolayısıyla **indirgen madde katı karbondur**.

Ürün karbon monoksittir, CO , $[\text{C}^-] \# [\text{O}^+]$.

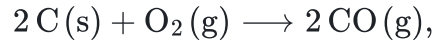
3. (3) numaralı tepkimede karbon monoksitteki karbonun yükseltgenme basamağı +2'den +4'e, demir(III) oksitteki demirinki ise +3'ten 0'a değişir. Dolayısıyla **indirgen madde karbon monoksittir**.

8.2 — Denkleştirilmiş tepkime ve denge sabiti

Demir(III) oksidin her formül birimi başına iki demir atomu oluşmalıdır. İçerdiği üç oksijen atomu, üç karbon monoksit molekülünü karbon dioksit'e dönüştürür:



Önce karbon monoksidin standart oluşum entalpisini bulalım. (1) ve (2) numaralı tepkimeler toplandığında



tepkimesi elde edilir ve entalpi şöyledir:

$$-393.51 + 172.46 = -221.05 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Dolayısıyla,

$$\Delta_f H^\circ (\text{CO (g)}) = \frac{-221.05}{2} = -110.525 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

(1) numaralı tepkime ayrıca şu değeri verir:

$$\Delta_f H^\circ (\text{CO}_2 \text{ (g)}) = -393.51 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Elementel demirin standart oluşum entalpisini sıfır alarak,

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= [2(0) + 3(-393.51)] - [-824.2 + 3(-110.525)] \\ &= -24.755 \text{ kJ mol}^{-1} \approx -24.8 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Standart tepkime entropisi şöyledir:

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\circ &= [2S^\circ (\text{Fe (s)}) + 3S^\circ (\text{CO}_2 \text{ (g)})] \\ &\quad - [S^\circ (\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ (s)}) + 3S^\circ (\text{CO (g)})] \\ &= 2(27.28) + 3(213.74) - 87.40 - 3(197.674) \\ &= 15.358 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}. \end{aligned}$$

Isı kapasitesi veya faz geçişi verileri verilmediğinden, bu entalpi ve entropi değerlerini sıcaklık düzeltmesi yapmadan kullanalım.

$$T = 1200 + 273.15 = 1473.15 \text{ K},$$

sıcaklığında standart Gibbs enerjisi değişimi şöyledir:

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ &= \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \\ &= -24.755 - (1473.15)(0.015358) \\ &= -47.3796 \text{ kJ mol}^{-1}. \\ \Delta_r G^\circ &= -RT \ln K,\end{aligned}$$

olduğundan, $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ kullanılarak,

$$\ln K = \frac{47379.6}{(8.314)(1473.15)} \approx 3.868,$$

ve buradan

$$\boxed{K = e^{3.868} \approx 47.9}.$$

Saf katı fazlar ve ideal gazlar için boyutsuz denge sabiti şöyledir:

$$K = \frac{(p_{\text{CO}_2}/p^\circ)^3}{(p_{\text{CO}}/p^\circ)^3} = \left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} \right)^3.$$

8.3 — Kullanılabilir oktahedral boşlukların sayısı

Oksit iyonu O^{2-} , $[\text{O}-2]$, biçimindedir. SMILES gösterimi tek bir iyonu belirtir; yüzey merkezli kübik (fcc) dizilim ise kristalin bütününe ait bir özelliktir.

Yüzey merkezli kübik oksijen diziliminin geleneksel birim hücresi

$$N_{\text{O}} = 8 \left(\frac{1}{8} \right) + 6 \left(\frac{1}{2} \right) = 4$$

oksit iyonu içerir. Dolayısıyla oksijen içeriği, bir AB_2O_4 formül birimine karşılık gelir.

Oktahedral boşluklar gövde merkezinde ve on iki kenarın merkezlerinde bulunur. Gövde merkezindeki boşluk tümüyle hücreye aitken, kenar merkezlerindeki her boşluk dört hücre tarafından paylaşılır:

$$N_{\text{oct}} = 1 + 12 \left(\frac{1}{4} \right) = \boxed{4}.$$

Bunlar **kullanılabilir** oktahedral boşluklardır; açıklanan her iki spinel düzeninde de formül birimi başına bunların yalnızca ikisi doludur.

8.4 — Dolu tetrahedral boşlukların oranı

Yüzey merkezli kübik oksijen hücresinde, tamamı hücrenin içinde olan ve kesirli koordinatlarının her biri bağımsız olarak $1/4$ veya $3/4$ değerini alan konumlarda sekiz tetrahedral boşluk bulunur. Bu nedenle her dört oksit iyonu başına veya her AB_2O_4 formül birimi başına kullanılabilir sekiz tetrahedral boşluk vardır.

Her formül birimi başına tam olarak bir tetrahedral boşluk doludur:

- Normal spinelde bu boşluğu dolduran iyon demir(II), Fe^{2+} , $[\text{Fe}+2]$, iyonudur.
- Ters spinelde bu boşluğu dolduran iyon demir(III), Fe^{3+} , $[\text{Fe}+3]$, iyonudur.

Sonuç olarak, her iki düzen için de yüzde aynıdır:

$$\frac{1 \text{ dolu tetrahedral boşluk}}{8 \text{ kullanılabilir tetrahedral boşluk}} \times 100\% = 12.5\%.$$

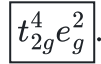
8.5 — Kristal alan yarılması ve elektronların yerleşimi

Ters spinel yapısındaki manyetitte iki değerlikli demir iyonu bir **oktahedral boşluğu** doldurur. Demir(II), Fe^{2+} , $[\text{Ar}] 3d^6$ elektron dizilimine sahiptir.

Oktahedral bir kristal alan, beş d orbitalini şu şekilde ayırır:

- Daha düşük enerjili üç t_{2g} orbitali: d_{xy} , d_{xz} ve d_{yz} ; her biri enerji ağırlık merkezine göre $-\frac{2}{5} \Delta_o$ düzeyindedir.
- Daha yüksek enerjili iki e_g orbitali: d_{z^2} ve $d_{x^2-y^2}$; her biri $+\frac{3}{5} \Delta_o$ düzeyindedir.

Eşleşme enerjisi Δ_o 'dan büyük olduğundan dizilim **yüksek spinlidir**. İlk beş elektron, paralel spinlerle beş orbitale birer birer yerleşir; altıncı elektron daha düşük enerjili bir t_{2g} orbitalinde eşleşir:



İstenen çizimde enerji yukarı doğru artmalı; aynı yükseklikteki üç orbital çizgisi, aynı yükseklikteki iki orbital çizgisinin altında yer almalı ve iki düzey arasında Δ_o kadar fark bulunmalıdır. Alttaki orbitallerden birine bir yukarı ok ve bir aşağı ok, diğer dört orbitalin her birine ise bir yukarı ok yerleştiriniz. Elektron çifti, alttaki üç orbitalden herhangi birinde bulunabilir.

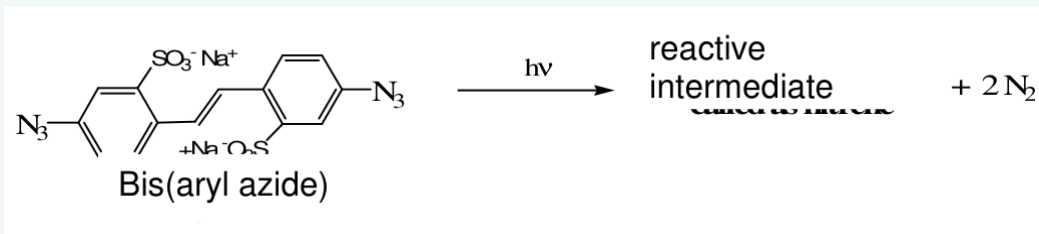
Böylece **bir elektron çifti ve dört eşleşmemiş elektron** elde edilir. İyonik SMILES gösterimi $[\text{Fe}+2]$, oktahedral koordinasyon geometrisini veya elektronların bu orbitallere yerleşimini kodlamaz.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 9: Fotolitografi işlemi

Fotolitografi, yarı iletken aygıtların üretiminde bir deseni fotomaskeden bir altlığın yüzeyine aktarmak için kullanılan bir işlemdir. Tipik bir fotolitografi işleminde ışık, belirli bir devre düzenini tanımlayan bir maskeden geçirilerek ince bir fotorezist tabakasıyla kaplanmış bir silisyum plaka üzerine düşürülür.

İlk fotorezistler, bis(aril azit) bileşiğinden reaktif ara türler oluşturan fotokimyaya dayanıyordu. Azitlerden oluşan nitrenlerin çapraz bağlanma tepkimesi sayesinde desen oluşturmak mümkün hâle gelir.

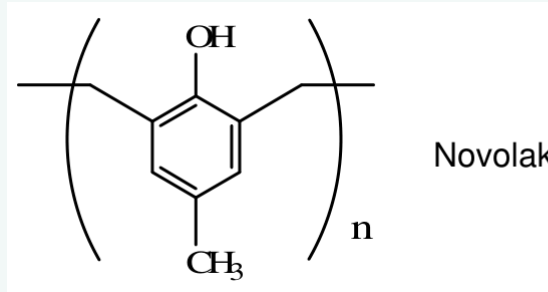


9.1 Bis(aril azit) ile aynı etkin fonksiyonel gruba sahip en basit bileşik olan CH_3-N_3 için iki olası Lewis yapısını çizin. Formal yükleri belirtiniz.

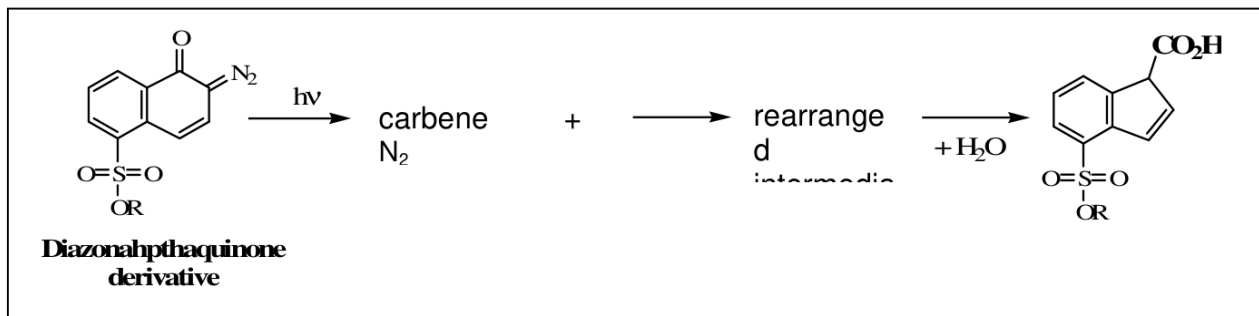
9.2 $\text{CH}_3\text{—N}$ için beklenen nitrenin Lewis yapısını çiziniz.

9.3 $\text{CH}_3\text{—N}_3$ bileşiğinden oluşan bu nitren etilen gazıyla (CH_2CH_2) tepkimeye girdiğinde oluşabilecek iki ürünün yapılarını çiziniz.

Novolak polimerlerinden oluşan fotorezistler, çözünürlüklerini değiştirmek için asitten yararlanır. Asit bileşeni, diazonaftakinondan fotokimyasal olarak üretilebilir. Nitekim "Novolaklar", modern mikroelektronik devriminin başlıca "pozitif" fotorezistleri olmuştur.

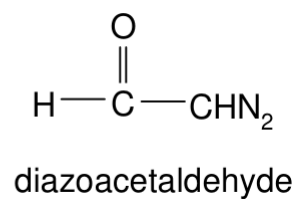


Diazonaftakinon ışınlığında fotokimyasal bozunmaya uğrar; bunu izleyen yeniden düzenlenme sonucunda bir karboksilik asit oluşur.

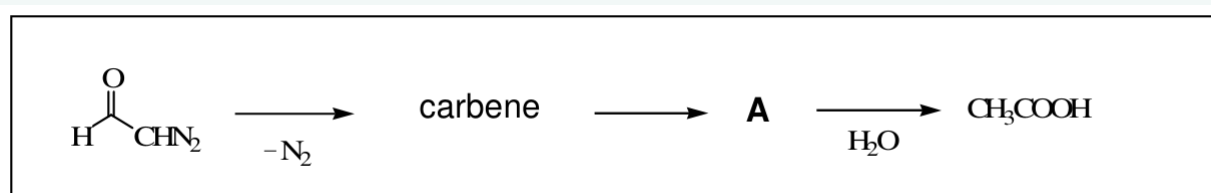


9.4 Diazonaftakinon ile aynı etkin fonksiyonel gruba sahip en basit bileşik olan diazoasetaldehitin (aşağıya bakınız) üç Lewis yapısını çiziniz. Formal yükleri belirtiniz.

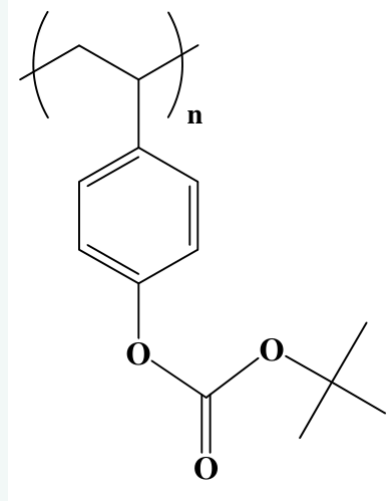
Diazonaphthaquinone derivative



9.5 Diazoasetaldehitten N_2 ayrılmasının ardından oluşan, yeniden düzenlenmiş ara ürün **A**'nın (aşağıya bakınız) bir Lewis yapısını çiziniz. A, Lewis'in oktet kuralına uyar ve suyla tepkimeye girerek asetik asit, CH_3COOH , oluşturur.

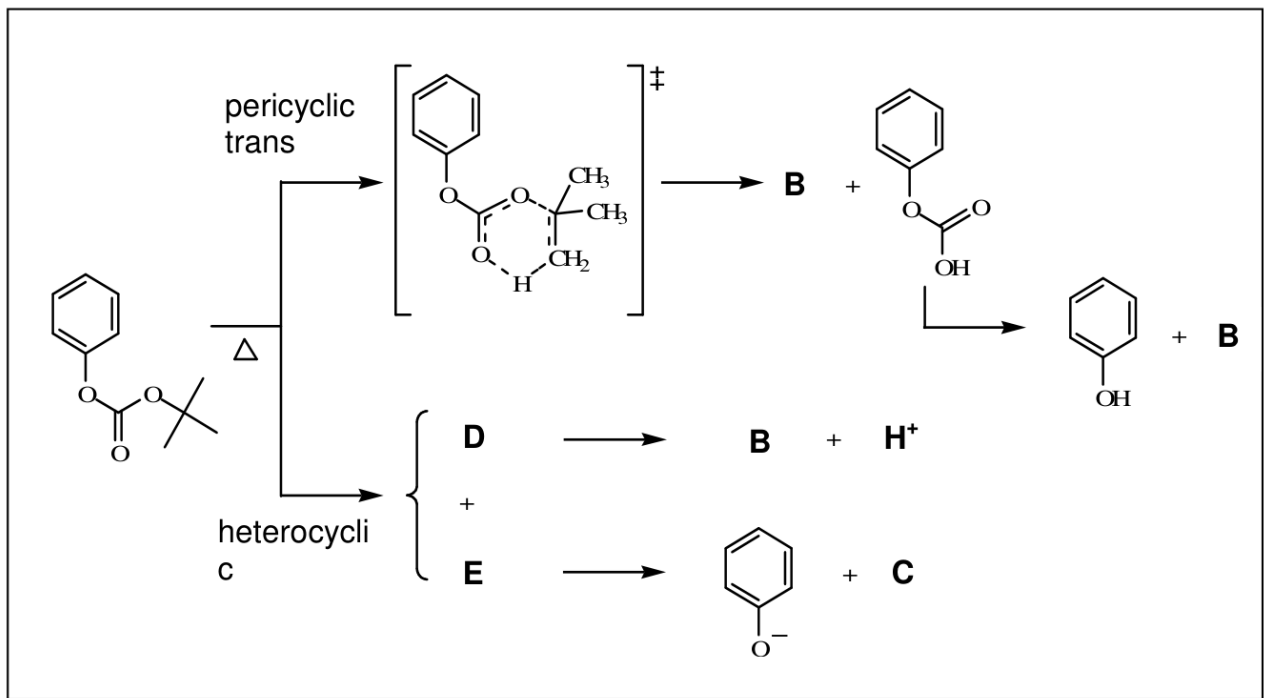


Kimyasal çoğaltmaya dayanan gelişmiş fotorezistler 1982 yılında icat edilmiştir. Pozitif ton için en yaygın kimyasal çoğaltma yöntemi, *t*-bütiloksikarbonil (*t*-BOC) gibi aside duyarlı çeşitli koruyucu gruplarla korunmuş poli(*p*-hidroksistiren) reçinesinin koruyucu gruplarının asit kataliziyle uzaklaştırılmasını içerir.

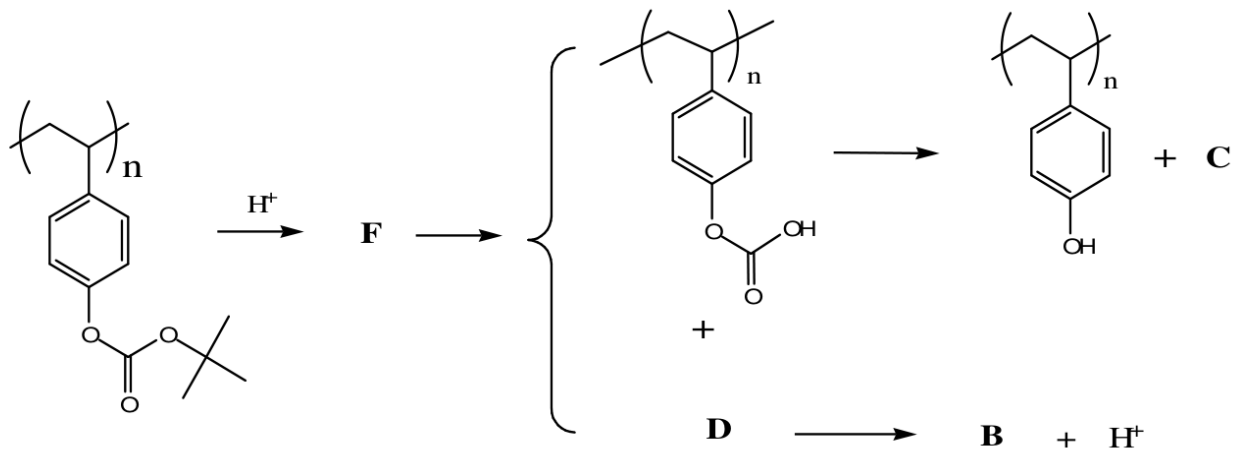


Karbonat esterinin kendi başına ısı bozunması normalde 150 °C sıcaklığının oldukça üzerinde gerçekleşir.

9.6 Görece yüksek aktivasyon enerjisine sahip bu bozunma tepkimesi için iki makul mekanizma önerilmiştir. Bu tepkimeden beklenen ara ürünleri ve ürünleri çiziniz.



9.7 Eser miktarda asit varlığında tepkime sıcaklığı 100 °C sıcaklığının altına indirilebilir. *t*-BOC kullanımına dayanan aşağıdaki kimyasal çoğaltma işleminde beklenen ara ürün F'yi çiziniz.



Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **9.1. Metil azidin** iki başlıca rezonans katkı yapısı $CH_3-N=N^+=N^-$, $C[N^+]=[N^-]$ ve $CH_3-N^--N^+\equiv N$, $C[N^-][N^+] \# N$ şeklindedir. Üzerinde yük belirtilmeyen atomların formal yükü sıfırdır.
- **9.2. Metilnitren**, CH_3-N , $C[N]$: azotun bir tekli bağı ve bağ yapmayan dört elektronu vardır; böylece azot bir sekstete ve sıfır formal yüke sahiptir. Singlet gösterimde iki ortaklanmamış elektron çifti; triplet gösterimde bir ortaklanmamış elektron çifti ve iki eşleşmemiş elektron bulunur. SMILES bu spin ayrımını belirtmez.
- **9.3.** Çift bağa katılma sonucunda **1-metilaziridin**, $CN1CC1$ ve bir karbon-hidrojen bağına araya girme sonucunda **N-metiletenamin (N-metilvinilamin)**, $CH_2=CH-NH-CH_3$, $C=CNC$ oluşur.
- **9.4. Diazoasetaldehitin** üç rezonans katkı yapısı $H-C(=O)-CH=N^+=N^-$, $O=CC=[N^+]=[N^-]$; $H-C(=O)-CH^--N^+\equiv N$, $O=C[CH^-][N^+] \# N$ ve $O^--CH=CH-N^+\equiv N$, $[O^-]C=C[N^+] \# N$ şeklindedir.
- **9.5. A, ketendir (etenon)**, $CH_2=C=O$, $C=C=O$. Oksijenin iki ortaklanmamış elektron çifti vardır; tüm formal yükler sıfırdır.
- **9.6. B:** 2-metilpropen (izobüten), $CH_2=C(CH_3)_2$, $C=C(C)C$; **C:** karbon dioksit, CO_2 , $O=C=O$; **D:** tert-bütil katyonu, $(CH_3)_3C^+$, $C[C^+](C)C$; **E:** fenil karbonat anyonu, $PhO-C(=O)-O^-$, $O=C([O^-])Oc1ccccc1$. Üst yolda fenolün yanında gösterilen gaz, basılı etiketi **B** olmasına rağmen **C** olmalıdır.
- **9.7. F, protonlanmış bir Boc karbonattır;** geleneksel olarak karbonil oksijeninin protonlandığı biçimde çizilir: $Ar-O-C(=OH^+)-O-C(CH_3)_3$. Protonlanmış bir polimer tekrarlayan birimi $[*]CC([*])c1ccc(OC(=OH^+))OC(C)(C)C1$ ile gösterilir; burada $[*]$, polimer zincirinin devamını belirtir. tert-Bütoksi oksijeninin protonlandığı alternatif aşağıda ele alınmıştır.

Çözüm

Burada Ph fenili, Ar ise 9.7'deki polimere bağlı, para konumunda sübstitüe fenil grubunu belirtir. Aşağıda kullanılan küçük türler **diazot**, $N\equiv N$; **eten (etilen)**, $C=C$; **su**, O ve **proton**, $[H^+]$ şeklindedir.

9.1

Formal yük şu bağıntıyla hesaplanır:

$$q_{\text{formal}} = V - n_{\text{nonbonding}} - \frac{1}{2}n_{\text{bonding}},$$

burada V , serbest atomun değerlik elektronlarının sayısıdır.

Metil azidin iki başlıca Lewis yapısı rezonans katkı yapılarıdır:



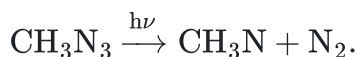
Azot atomlarını metil ucundan başlayarak numaralandırınız.

Katkı yapısı	Üç azot atomunun formal yükleri	Üç azot atomunun ortaklanmamış elektron çiftleri
$CH_3-N=N^+=N^-$	0, +1, -1	1, 0, 2
$CH_3-N^--N^+\equiv N$	-1, +1, 0	2, 0, 1

Her iki yapı da 22 değerlik elektronu içerir, oktet kuralına uyar ve sıfır net yüke sahiptir. Yalnızca elektronların yerleşimi bakımından farklılık gösterirler.

9.2

Fotoliz sonucunda diazot ayrılır:



Geriye kalan tür metilnitrendir, $C[N]$. Azota tekli bağla bağlanmış bir metil grubu çiziniz.

Azot üzerinde bağ yapmayan dört elektron kalır. Singlet Lewis gösteriminde bunlar iki ortaklanmamış elektron çifti oluşturur; triplet gösterimde ise bir ortaklanmamış elektron çifti ve iki eşleşmemiş elektron hâlinde dirler. Her iki durumda da

$$q_N = 5 - 4 - \frac{2}{2} = 0.$$

Azotun çevresinde yalnızca altı elektron bulunur: bağ yapmayan dört elektron ve karbon–azot bağındaki iki elektron. Bu elektron eksikliği, yüksek reaktifliğini açıklar. Moleküldeki atomların bağlanma düzeni tek başına spin durumunu belirtmez.

9.3

Nitrenin iki standart tepkimesi, istenen ürünleri verir.

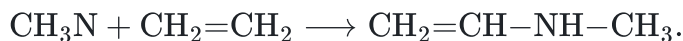
1. **Çift bağa katılma 1-metilaziridin verir**, CN_1CC1 :



Bir köşesinde azot, diğer iki köşesinin her birinde bir metilen grubu bulunan üç üyeli bir üçgen çiziniz. Azota bir metil grubu bağlayınız. Azotun üç tekli bağı, bir ortaklanmamış elektron çifti ve sıfır formal yükü vardır.

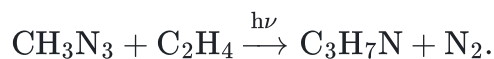
Etenin çift bağı tekli bağa dönüşür ve azot her iki karbonla birer bağ oluşturur.

2. Bir vinilik karbon–hidrojen bağına araya girme N-metiletanamin verir, C=CNC:



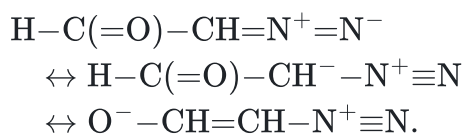
Azot, başlangıçtaki karbon–hidrojen bağının her iki atomuna da bağlanır. Karbon–karbon çift bağı korunur. Azot üzerinde bir ortaklanmamış elektron çifti bulunacak şekilde $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{NH}-\text{CH}_3$ açık zincirini çiziniz.

Her iki ürün için de toplam fotokimyasal denklem şöyledir:



9.4

Diazo grubu, karbonil grubuyla konjugasyon hâlinindedir. Bu nedenle negatif yükü uçtaki azot, komşu karbon veya oksijen üzerinde gösterilebilir:



Bunlar üç farklı bileşik değil, diazoasetaldehitin üç rezonans katkı yapısıdır.

Katkı yapısı	Sıfırdan farklı formal yükler	Gösterilmesi gereken ortaklanmamış elektron çiftleri
$\text{O}=\text{CC}=[\text{N}^+]=[\text{N}^-]$	Merkezdeki azot +1; uçtaki azot –1	Oksijen üzerinde iki; uçtaki azot üzerinde iki
$\text{O}=\text{C}[\text{CH}^-][\text{N}^+]\#\text{N}$	Diazo grubunu taşıyan karbon –1; merkezdeki azot +1	Oksijen üzerinde iki; negatif yüklü karbon üzerinde bir; uçtaki azot üzerinde bir
$[\text{O}^-]\text{C}=\text{C}[\text{N}^+]\#\text{N}$	Oksijen –1; merkezdeki azot +1	Oksijen üzerinde üç; uçtaki azot üzerinde bir

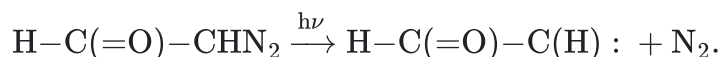
Pozitif yüklü azotun hiçbir katkı yapısında ortaklanmamış elektron çifti yoktur. Üzerinde yük belirtilmeyen tüm atomlar nötrdür.

Birinci yapıdan ikinciye geçişte, karbon–azot π -elektron çifti karbon üzerine taşınırken bir azot–azot üçlü bağı oluşur. Karbon üzerindeki bu ortaklanmamış elektron çiftinin karbonile doğru verilmesi ve buna eşlik eden karbonil π elektronlarının oksijene kayması üçüncü katkı yapısını verir.

Her yapı 26 değerlik elektronuna, tamamlanmış oktetlere ve sıfır net yüke sahiptir.

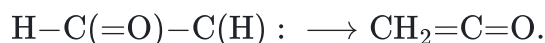
9.5

Diazotun ayrılması ilk olarak **formilkarben (2-oksoetiliden)**, $\text{O}=\text{C}[\text{CH}]$, verir:



İki nokta, singlet Lewis gösterimindeki karben elektron çiftini belirtir; SMILES spini belirtmez.

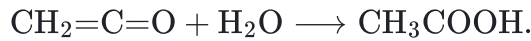
Ardından bir Wolff yeniden düzenlenmesi, karbon–karbon çift bağı oluştururken aldehit hidrojenini karben karbonuna aktarır:



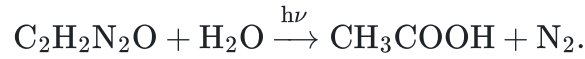
Dolayısıyla **A**, ketendir, $\text{C}=\text{C}=\text{O}$.

Karbon–karbon–oksijen dizisini, art arda iki çift bağ içerecek şekilde çiziniz. Uçtaki karbon iki hidrojen, oksijen ise iki ortaklanmamış elektron çifti taşır. Her iki karbon atomu ve oksijen oktet kuralına uyar; tüm formal yükler sıfırdır.

Hidrasyon **asetik asit (etanoik asit)**, CC(=O)O, verir:



Biçimsel olarak hidrojen uçtaki karbona, hidroksil ise merkezdeki karbona katılır. Tam tepkime şöyledir:



9.6

Model substrat **tert-bütil fenil karbonattır**, CC(C)(C)OC(=O)c1ccccc1.

Üst yolda, altı üyeli halkalı bir geçiş hâli, tert-bütil grubunun bir metil grubundan karbonil oksijenine bir hidrojen aktarır. Karbon–karbon çift bağının oluşması, tert-bütil–oksijen bağının kırılması ve karbonat bağlarının yeniden düzenlenmesi birlikte gerçekleşir.

Bu süreç **B, izobüten** ve **fenil hidrojen karbonat**, O=C(O)c1ccccc1, verir:

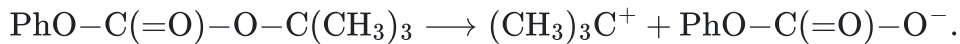


Fenil hidrojen karbonat daha sonra **C, karbon dioksiti** kaybederek **fenol**, Oc1ccccc1, verir:



Bu sonuç, üst şemadaki görünür etiketleme hatasını ortaya koyar: fenolün yanında açığa çıkan tür karbon dioksit, **C'**dir.

Alt yolda, tert-bütil–oksijen bağının heterolitik kırılması sonucunda bağın elektron çifti oksijen üzerinde kalır:



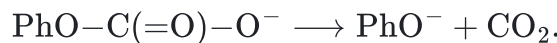
Dolayısıyla:

- **D, tert-bütil katyonudur**, C[CH+](C)C. Merkezdeki pozitif yüklü karbonu üç metil grubuna bağlı olarak çiziniz.
- **E, fenil karbonat anyonudur**, [O-]C(=O)c1ccccc1. Negatif yükü tekli bağ yapmış uç oksijen üzerinde çiziniz; bu yük, fenoksi grubuna ait olmayan iki oksijen üzerinde delokalizedir.

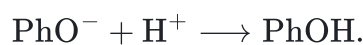
Soruda gösterilen sonraki basamaklar şunlardır:



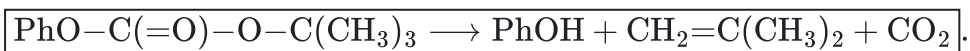
ve



Ardından **fenoksit iyonu**, [O-]c1ccccc1, protonlanır:



Her iki yolun da denkleştirilmiş toplam tepkimesi aynıdır:

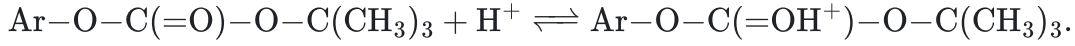


Böylece bir karbonat grubu, fenol, izobüten ve karbon dioksitin her birinden birer molekül üretir.

9.7

Başlangıç maddesi **Boc ile korunmuş poli(p-hidroksistiren)**dir. Bir tekrarlayan birim [*]CC([*])c1ccc(OC(=O)OC(C)(C)C)cc1 ile gösterilebilir; joker atomlar zincirin devamını belirtir ve soruda polimerin stereokimyası belirtilmemiştir.

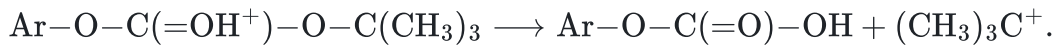
Geleneksel ilk basamak, karbonil oksijeninin protonlanmasıdır:



Bu, karbonil oksijeni protonlanmış karbonat olan **F'**'dir; tekrarlayan birimin SMILES gösterimi [*]CC([*])c1ccc(OC(=[OH+])OC(C)(C)C)cc1 şeklindedir.

İstenen çizimde polimer omurgasını ve para konumunda sübstitüe aromatik halkayı koruyunuz. Karbonatın karbonil oksijenine hidrojen ekleyiniz ve bu oksijen üzerine pozitif yük yerleştiriniz. Bu oksijenin bir ortaklanmamış elektron çifti vardır ve bağ mertebeleri toplamı üçtür.

Bağ kırılması tert-bütıl katyonunu açığa çıkarır:



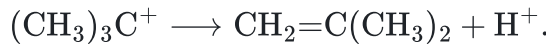
Bu bağ kırılması sırasında, başlangıçtaki karbonilin π elektronları protonlanmış oksijene kayarken tert-bütoksi oksijeni yeni karbonil π bağı oluşturabilir. Böylece başlangıçtaki karbonil oksijeni, karbonik asit monoesterinin hidroksil oksijenine dönüşür.

Polimere bağlı hidrojen karbonatın tekrarlayan biriminin SMILES gösterimi

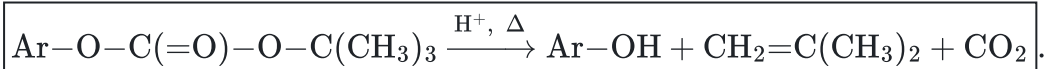
[*]CC([*])c1ccc(OC(=O)O)cc1 şeklindedir. Bu birim, **koruyucu grubu uzaklaştırılmış poli(p-hidroksistiren)** tekrarlayan birimine, [*]CC([*])c1ccc(O)cc1 ve karbon dioksit bozunur:



Bu sırada D, bir proton kaybederek B'yi verir:

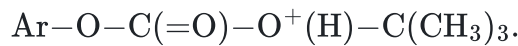


Dolayısıyla toplam tepkime şöyledir:



Proton yeniden oluşur. Bu nedenle fotokimyasal olarak oluşan tek bir asit molekülü, çok sayıda koruyucu grubun uzaklaştırılmasını sağlayabilir: kimyasal çoğaltma budur.

Asitle etkinleştirilmiş ara ürünün alternatif bir gösteriminde **tert-bütoksi oksijeni** protonlanır:



Bu **tert-bütoksi oksijeni protonlanmış karbonat protomerinin** tekrarlayan biriminin SMILES gösterimi [*]CC([*])c1ccc(OC(=O)[OH+]C(C)(C)C)cc1 şeklindedir. tert-Bütıl-oksijen bağının kırılması doğrudan aynı hidrojen karbonatı ve D'yi verir. İki farklı protonlanma konumuna sahip bu yapılar, rezonans katkı yapıları değil, farklı protomerlerdir.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 10: Doğal Ürünler - Yapı Analizi



Meyan (Glycyrrhizia. Uralensis)

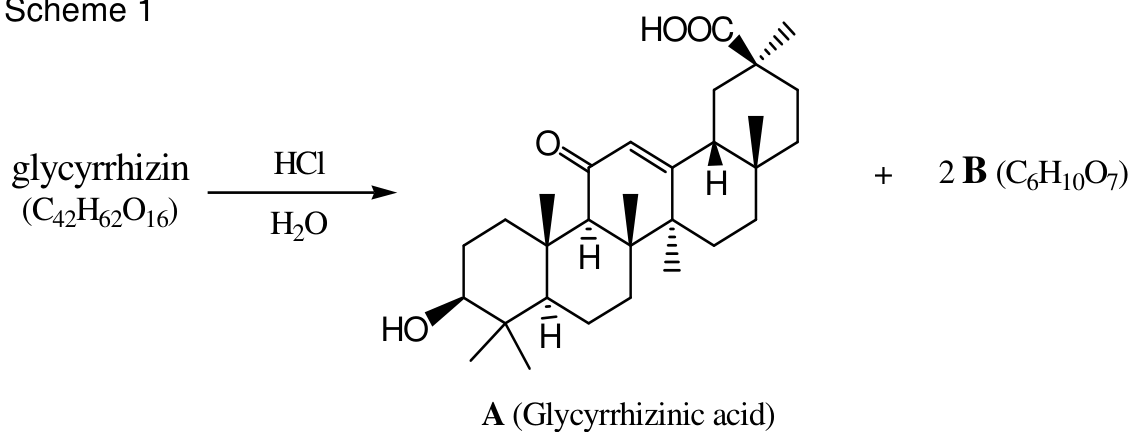


Meyan Kökü

Meyan kökünden elde edilen tatlandırıcı, sofr şekerinden 50 – 150 kat daha tatlıdır. Meyanın tatlılığından ve tıbbi etkilerinden sorumlu en önemli ve en bol bulunan bileşik *glisirizindir* ($C_{42}H_{62}O_{16}$).

Glisirizinin nötralleşmesi için üç eşdeğer NaOH gerekir. *Glisirizin* asit hidrolizine tabi tutulduğunda, 1:2 mol oranında *Glisirizininik asit* (**A** ($C_{30}H_{46}O_4$)) ve **B** ($C_6H_{10}O_7$) elde edilmiştir (Şema 1).

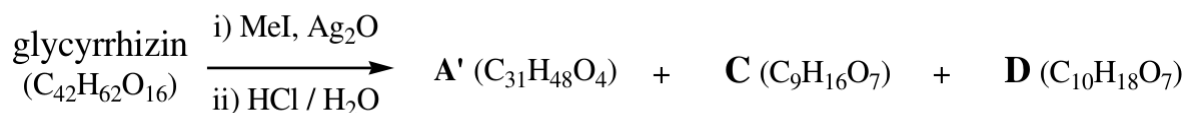
Scheme 1



Şema 1

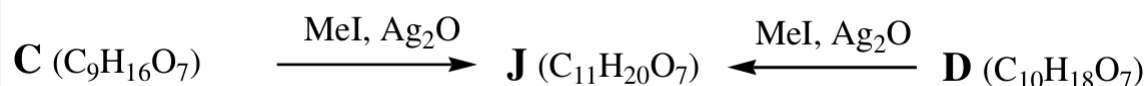
Glisirizin, hidrolizden önce metil iyodür (MeI) ile mümkün olan her konumda metillendiğinde, hidroliz sonucunda **A'** (metil glisirizinat), **C** ve **D** oluşmuştur (Şema 2).

B, **C** ve **D**, anomer karışımları hâlinde bulunur.



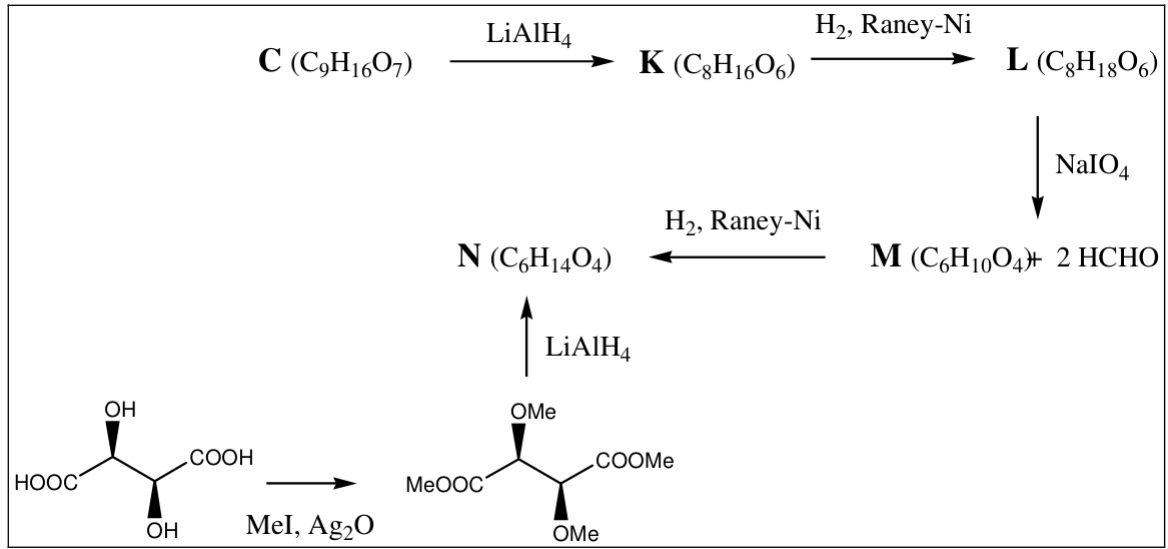
Şema 2

C ve **D**'nin MeI ile metillenmesi, aynı izomerik bileşik karışımını, **J**'yi vermiştir (Şema 3).



Şema 3

C, $LiAlH_4$ ile indirgenerek **K** elde edilmiş, **K**'nin indirgenmesiyle de **L** oluşmuştur. **L**'nin komşu diol gruplarının $NaIO_4$ ile yükseltgenerek parçalanması, **M** ve iki eşdeğer formaldehit vermiştir. **M**'nin indirgenmesiyle **N** oluşmuştur. **N**'nin yapısı ve stereokimyası, D-(-)-tartarik asidin önce metillenmesi, ardından indirgenmesi yoluyla **N**'nin sentezlenmesiyle doğrulanmıştır (Şema 4). **L**'nin ^1H -NMR spektrumunda metil gruplarına ait iki farklı pik görülmüştür. (**L**'de simetri yoktur.)



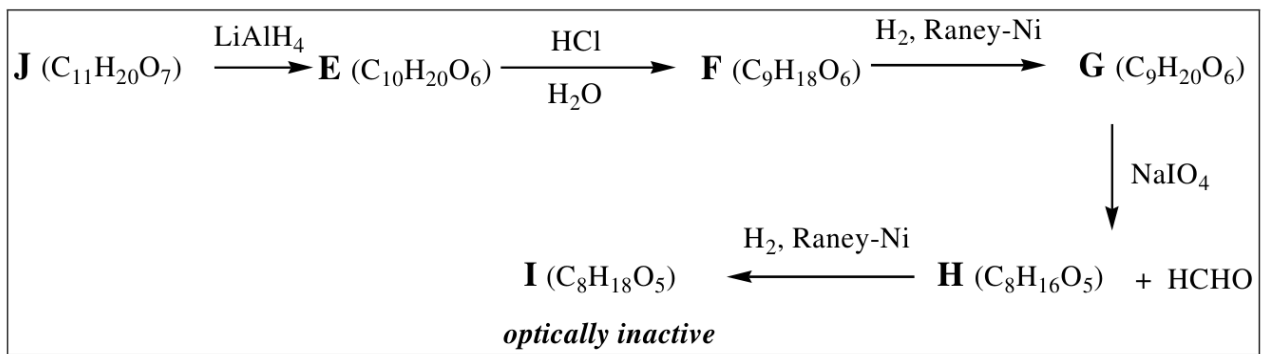
Şema 4

10.1 Cevap kâğıdında **L**, **M** ve **N**'nin yapılarını tamamlayınız.

10.2 **C** için kaç yapı mümkündür? **C**'nin olası yapılarını tamamlayınız.

C'nin doğru yapısını belirlemek için aşağıdaki tepkime dizisi gerçekleştirilmiştir.

J indirgenerek **E** elde edilmiş, **E**'nin asit hidroliziyle **F** oluşmuştur. **F**'nin indirgenmesiyle **G** elde edilmiş ve **G**, NaIO_4 ile yükseltgenerek bir eşdeğer formaldehit oluşumuyla **H**'ye dönüştürülmüştür. **H**'nin indirgenmesiyle **I** elde edilmiştir. **A**'dan **I**'ye kadar olan tüm bileşikler arasında yalnızca **I** optikçe inaktiftir (Şema 5).



Şema 5

10.3 **G** ve **I**'nin yapılarını tamamlayınız.

10.4 10-2'de çizdiğiniz yapılar arasında **C** için doğru yapı hangisidir?

10.5 **B**, **D** ve **J**'nin yapılarını tamamlayınız.

10.6 Glisirizinin yapısını tamamlayınız.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 10.1.

L: 3,4-di-O-metil-D-glusitol, $C_8H_{18}O_6$.

SMILES: OC[C@H](O)[C@@H](OC)[C@H](OC)[C@H](O)CO

M: (2S,3S)-2,3-dimetoksibütan-1,4-dial, $C_6H_{10}O_4$.

SMILES: O=C[C@@H](OC)[C@H](OC)C=O

N: (2R,3R)-2,3-dimetoksibütan-1,4-diol, $C_6H_{14}O_4$.

SMILES: OC[C@@H](OC)[C@H](OC)CO

- 10.2. Her biri iki anomer hâlinde bulunan iki olası şeker konfigürasyonu vardır: dolayısıyla **iki anomer çifti veya dört ayrı halkalı stereoizomer** söz konusudur.

Aday 1: metil 3,4-di-O-metil-D-glukopiranuronat.

α : COC(=O)[C@H]1O[C@H](O)[C@H](O)[C@@H](OC)[C@@H]1OC

β : COC(=O)[C@H]1O[C@@H](O)[C@H](O)[C@@H](OC)[C@@H]1OC

Aday 2: metil 3,4-di-O-metil-L-gulopiranuronat.

α : COC(=O)[C@@H]1O[C@@H](O)[C@@H](O)[C@@H](OC)[C@@H]1OC

β : COC(=O)[C@@H]1O[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H](OC)[C@@H]1OC

- 10.3.

G: 2,3,4-tri-O-metil-D-glusitol, $C_9H_{20}O_6$.

SMILES: OC[C@H](OC)[C@@H](OC)[C@H](OC)[C@H](O)CO

I: mezo-2,3,4-tri-O-metilksilitol, $C_8H_{18}O_5$.

SMILES: OC[C@H](OC)[C@@H](OC)[C@H](OC)CO

- 10.4. Aday 1 doğrudur: **C**, 10.2'de belirtilen α/β çifti hâlindeki metil 3,4-di-O-metil-D-glukopiranuronattır.

- 10.5.

B: D-glukopiranuronik asit, $C_6H_{10}O_7$.

α : O=C(O)[C@H]1O[C@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H]1O

β : O=C(O)[C@H]1O[C@@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H]1O

D: metil 2,3,4-tri-O-metil-D-glukopiranuronat, $C_{10}H_{18}O_7$.

α : COC(=O)[C@H]1O[C@H](O)[C@H](OC)[C@@H](OC)[C@@H]1OC

β : COC(=O)[C@H]1O[C@@H](O)[C@H](OC)[C@@H](OC)[C@@H]1OC

J: metil 1,2,3,4-tetra-O-metil-D-glukopiranuronat, $C_{11}H_{20}O_7$; eşdeğer bir ifadeyle, C1'de bir metil glikozit ve C2, C3 ile C4'te metoksi grupları taşıyan metil ester.

α : $\text{COC}(=\text{O})[\text{C}@\text{H}]1\text{O}[\text{C}@\text{H}](\text{OC})[\text{C}@\text{H}](\text{OC})[\text{C}@@\text{H}](\text{OC})[\text{C}@@\text{H}]1\text{OC}$

β : $\text{COC}(=\text{O})[\text{C}@\text{H}]1\text{O}[\text{C}@@\text{H}](\text{OC})[\text{C}@\text{H}](\text{OC})[\text{C}@@\text{H}](\text{OC})[\text{C}@@\text{H}]1\text{OC}$

- **10.6.** Belirlenen bağlanma düzeni, üç karboksil grubunun da serbest olduğu **A 3-O-[D-glukopiranouronozil-(1→2)-D-glukopiranouronozit]** biçimindedir.

$\text{C}_{42}\text{H}_{62}\text{O}_{16}$ formüllü **glisirizinin geleneksel β,β yapısı** şöyledir:

$\text{CC1}(\text{C})[\text{C}@@\text{H}](\text{O}[\text{C}@@\text{H}]6\text{O}[\text{C}@\text{H}](\text{C}(=\text{O})\text{O})[\text{C}@@\text{H}](\text{O})[\text{C}@\text{H}](\text{O})[\text{C}@\text{H}]6\text{O}[\text{C}@@\text{H}]7\text{O}[\text{C}@\text{H}](\text{C}(=\text{O})\text{O})[\text{C}@@\text{H}](\text{O})[\text{C}@\text{H}](\text{O})[\text{C}@\text{H}]7\text{O})\text{CC}[\text{C}@@]2(\text{C})[\text{C}@\text{H}]3\text{C}(=\text{O})\text{C}=\text{C}4[\text{C}@@\text{H}]5\text{C}[\text{C}@@](\text{C})(\text{C}(=\text{O})\text{O})\text{CC}[\text{C}@@]5(\text{C})\text{CC}[\text{C}@@]4(\text{C})[\text{C}@@]3(\text{C})\text{CC}[\text{C}@@\text{H}]12$

Sınırlama: verilen parçalanma deneyleri bağlanma düzenini ve şeker konfigürasyonlarını belirler, ancak başlangıçtaki iki β anomerik konfigürasyonu bağımsız olarak ortaya koymaz.

Çözüm

Aşağıda açıklanan Fischer izdüşümlerinde karbon zinciri düşeydir, yatay bağlar gözlemciye doğru yönelir ve hidrojen, belirtilen oksijenli süstitüentin karşısındaki konumda bulunur. Şeker konumları, başlangıçtaki altı karbonlu zincire göre belirtilmiştir.

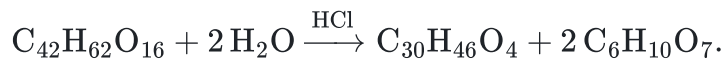
İndirgenme denklemlerinde $[\text{H}]$, biçimsel bir indirgeme hidrojeni eşdeğerini gösterir. Ester indirgenmesi şöyle yazılır:



Bu denklem, tepkime sonrası işlemlerden sonraki net organik dönüşümü ifade eder.

10.1. L, M ve N'nin yapıları

Hidrolizin denkleştirilmiş stokiyometrisi şöyledir:

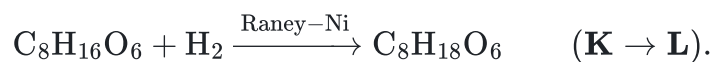


Aglikon bir karboksil grubu içerir. Glisirizin üç eşdeğer baz tükettiğine ve birbirinin aynı iki **B** molekülü verdiği göre, her **B** bir ek karboksil grubu sağlar.

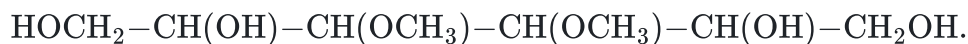
Bir O–H hidrojeninin metille değiştirilmesi, yapıya CH_2 ekler. **B'**ye kıyasla **C**, bu tür üç artış içerir:



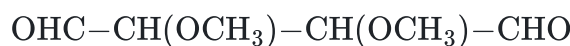
Bir metil grubu karboksilik asidin metil esterini oluşturur; diğer ikisi metil eterleridir. Ester indirgenmesi, esterin metil karbonunu izole edilen karbonhidrat ürününden metanol olarak uzaklaştırır ve **K**'yi verir; bunu alditol **L**'ye indirgenme izler:



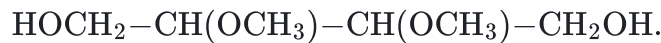
İki eşdeğer formaldehit oluşması, **L**'nin her iki ucunda birer uç komşu diol grubu bulunmasını gerektirir. Dolayısıyla yapısı şöyle olmalıdır:



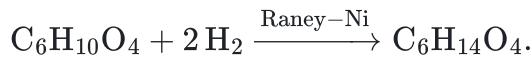
Periyodat, C1–C2 ve C5–C6 bağlarını kopararak **M** olarak



yapısını bırakır. İki aldehit grubunun indirgenmesi **N**'yi verir:



Denkleştirilmiş tepkimeler şöyledir:

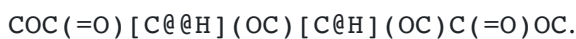


Tartarik asit deneyi, merkezdeki iki karbonun mutlak konfigürasyonlarını belirler.

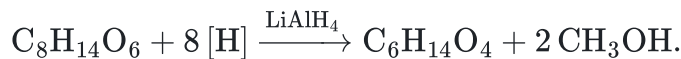
D-(-)-tartarik asit, **(2S,3S)-2,3-dihidroksibütandioik asittir**; SMILES gösterimi şöyledir:



Tamamen metillenmiş türevi **dimetil (2S,3S)-2,3-dimetoksibütandioattır**; SMILES gösterimi şöyledir:



Denkleştirilmiş tepkimeler şöyledir:



Bu dönüşümlerin hiçbiri, mevcut iki stereomerkezin uzaysal konfigürasyonunu değiştirmez. Dolayısıyla üstte ve altta aynı uç grupları bulunan **M** ve **N**'nin Fischer izdüşümlerinde **önce metoksi solda, sonra metoksi sağdadır**.

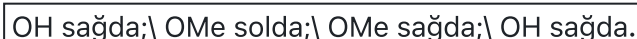
Böylece **M**, (2*S*, 3*S*), **N** ise (2*R*, 3*R*) konfigürasyonundadır. Tanımlayıcılardaki bu değişiklik, indirgenme sonucunda CIP önceliklerinin değişmesinden kaynaklanır; bir inversiyona işaret etmez.

L için de merkezdeki metoksi grupları C3'te solda ve C4'te sağda bulunur. Geriye kalan olasılıklar C2 ve C5'teki hidroksil gruplarıyla ilgilidir:

C2 hidroksili	C5 hidroksili	Sonuç
Sağda	Solda	Uçların yer değiştirmesine ilişkin simetri, metoksi gruplarını eşdeğer kılar
Solda	Sağda	Uçların yer değiştirmesine ilişkin simetri, metoksi gruplarını eşdeğer kılar
Sağda	Sağda	Metoksi grupları eşdeğer değildir
Solda	Solda	Fischer izdüşümü 180° döndürüldüğünde önceki satırdakiyle aynı alditol elde edilir

Dolayısıyla iki farklı metil rezonansı, Cevaplar bölümünde verilen tek asimetric alditol **L**'yi seçer.

Bu yapıyı çizmek için her iki uca CH_2OH yerleştiriniz ve C2'den C5'e kadar oksijenli süstituentleri şöyle düzenleyiniz:



10.2. C'nin olası yapıları

L'ye indirgenme, başlangıçtaki şekerin her iki ucunu da CH_2OH grubuna dönüştürür. Böylece başlangıçtaki indirgen uç ile karboksil ucu arasındaki ayrımı ortadan kaldırır.

Bu uçların iki olası biçimde atanması, aşağıdaki Fischer konfigürasyonlarını verir. Üstte başlangıçtaki C1 aldehit konumu, altta ise C6 metil esteri bulunur.

C için aday	C2-OH	C3-OMe	C4-OMe	C5-OH
D-glukuronik konfigürasyon	Sağda	Solda	Sağda	Sağda
L-guluronik konfigürasyon	Solda	Solda	Sağda	Solda

Halkalı yapılarda C5 oksijeni piranoz halkasını oluşturur ve C1, serbest bir hidroksil grubu taşıyan bir hemiasetaldir. Dolayısıyla her konfigürasyon bir α ve bir β anomeri verir.

Bu nedenle **dört ayrı anomerle temsil edilen iki konfigürasyon adayı** vardır.

Halka oksijeninin sağ üstte bulunduğu geleneksel bir Haworth çizimi için:

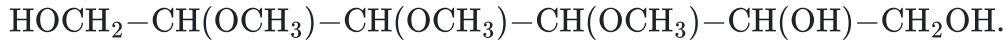
- **D-glukuronik aday:** C5-COOCH₃ yukarıda, C2-OH aşağıda, C3-OMe yukarıda, C4-OMe aşağıda; C1-OH, α için aşağıda, β için yukarıdadır.
- **L-guluronik aday:** C5-COOCH₃ aşağıda, C2-OH yukarıda, C3-OMe yukarıda, C4-OMe aşağıda; C1-OH, α için yukarıda, β için aşağıdadır.

Bunlar, 10.2'deki dört SMILES gösteriminin kodladığı yapılardır.

10.3. G ve I'nın yapıları

Tam metilleme, karboksil oksijeninde ve O1, O2, O3 ile O4'te metil grupları bulunan **J**'yi verir.

Esterin indirgenmesi, C6'da bir birincil alkol oluşturur. Ardından asit hidrolizi, C2, C3 ve C4'teki sıradan metil eterlerini korurken anomerik metil grubunu uzaklaştırır. Böylece indirgen şekerin indirgenmesi, aşağıdaki yapıya sahip bir alditol verir:



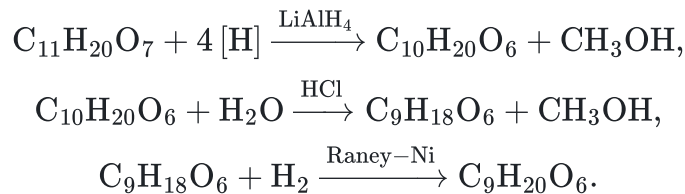
D-glukuronik aday için bu, **G**, yani 2,3,4-tri-O-metil-D-glusitoldür. Fischer izdüşümündeki oksijenli sübstitüent sırası şöyledir:

OMe sağda;\ OMe solda;\ OMe sağda;\ OH sağda.

Bu aday için ara ürünlerin yapıları şöyledir:

Bileşik	Tanımı	Temsilî β -anomerin SMILES gösterimi
E	Metil 2,3,4-tri-O-metil-D-glukopiranozit	<chem>OC[C@H]1O[C@@H](OC)[C@H](OC)[C@@H](OC)[C@@H]1OC</chem>
F	2,3,4-Tri-O-metil-D-glukopiranoz	<chem>OC[C@H]1O[C@@H](O)[C@H](OC)[C@@H](OC)[C@@H]1OC</chem>

Karşılık gelen α biçimleri yalnızca C1'de farklılık gösterir. Denkleştirilmiş dönüşümler şöyledir:



G'de yalnızca C5-C6 serbest bir komşu diol oluşturur. Bunun parçalanması bir formaldehit molekülü ve aldehit **H**'yi verir:



H, açık zincirli 2,3,4-tri-O-metil-L-ksilozdur; SMILES gösterimi şöyledir:

OC[C@H](OC)[C@@H](OC)[C@H](OC)C=O.

İndirgenme, her iki ucunda CH₂OH bulunan ve Fischer izdüşümündeki metoksi sırası **sağ-sol-sağ** olan I'yı verir:



Denkleştirilmiş tepkimeler şöyledir:



I'nın iki ucu aynıdır. İç ayna simetrisi C2 ile C4'ün yerini değiştirerek onu bir **mezo bileşik**, dolayısıyla optikçe inaktif bir bileşik yapar. Bu, I'nın istenen yapısını verir.

10.4. C'nin seçilmesi

L-guluronik aday ise Fischer izdüşümündeki metoksi sırası **sol-sol-sağ** olan bir pentitol verirdi.

Bu alternatif, **2,3,4-tri-O-metil-D-likstoldür**; SMILES gösterimi şöyledir:

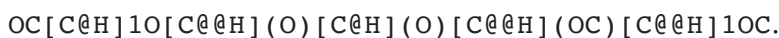


Bu bileşik kiraldır ve optikçe aktif kalırdı. Dolayısıyla I'nın belirtilen optik inaktifliği, **D-glukuronik adayı** seçer:



Uçtaki aldehidin indirgenmesi yeni bir stereomerkez oluşturmaz; bu nedenle optik inaktiflik, rasemleşmeye başvurmadan mezo yapıyla açıklanır.

Bu seçimle **K, 3,4-di-O-metil-D-glukopiranoz** olur; temsilî bir β-anomerin SMILES gösterimi şöyledir:



10.5. B, D ve J'nin yapıları

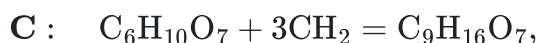
Yapısı belirlenen C'den metil gruplarının uzaklaştırılması, B'yi, yani D-glukuronik asidi verir.

Süstitüsyon düzenleri şöyledir:

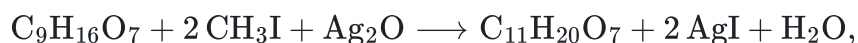
Bileşik	C1 süstitüenti	C2 süstitüenti	C3 süstitüenti	C4 süstitüenti	C6 grubu
B	OH	OH	OH	OH	COOH
C	OH	OH	OCH ₃	OCH ₃	COOCH ₃
D	OH	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	COOCH ₃
J	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	COOCH ₃

Hepsi C2–C5'te D-gluko konfigürasyonunu korur.

Formüller arasındaki farklar bu atamaları doğrular:



J'ye ulaşmak için C'de O1 ve O2'nin metillenmesi gerekirken, D'de yalnızca O1'in metillenmesi gerekir:



Böylece her ikisi de beklendiği gibi J'nin aynı metil glikozit anomer çiftini verir.

10.6. Glisirizinin yapısı

Metilleme analizi, başlangıçtaki glikozidik bağlanma konumlarını belirler: yalnızca hidrolizle açığa çıkan hidroksil grupları, parçalanmamış glisirizinde metillenmeye uygun değildi.

Aglikona bağlanma. Gösterilen aglikon **A**, soruda "Glisirizinin asit" olarak adlandırılrsa da yaygın olarak **glisirretinik asit** adıyla bilinir. Stereokimyasal SMILES gösterimi şöyledir:

```
CC1(C)[C@@H](O)CC[C@]2(C)[C@H]3C(=O)C=C4[C@@H]5C[C@@](C)(C(=O)O)CC[C@]5(C)CC[C@@]4(C)[C@]3(C)CC[C@@H]12
```

Metilleme ve hidrolizden sonra **A'**, yalnızca bir ek metil grubu içerir. Bu bileşik **metil glisirretinat**tır; SMILES gösterimi şöyledir:

```
CC1(C)[C@@H](O)CC[C@]2(C)[C@H]3C(=O)C=C4[C@@H]5C[C@@](C)(C(=O)OC)CC[C@]5(C)CC[C@@]4(C)[C@]3(C)CC[C@@H]12
```

Karboksil grubu metillenmiştir, ancak C3 hidroksili metilleme sırasında bir glikozidik bağla korunmuştur. Hidroliz bu hidroksili yeniden oluşturur. Dolayısıyla şeker zinciri, **aglikonun C3 oksijeni** üzerinden bağlanmıştır.

Şekerler arasındaki bağlanma. İçteki şeker, hidrolizden sonra C2'de metillenmemiş bir hidroksil grubu bulunan **C**'yi verir. Dolayısıyla O2'si, şekerler arasındaki glikozidik bağa katılmış olmalıdır. Uçtaki şeker, anomerik olmayan üç hidroksil konumunun tümünde metillenmiş olan **D**'yi verir.

Dolayısıyla bağlanma düzeni şöyledir:



Burada GlcpA, bir glukopiranuronik asit kalıntısını gösterir.

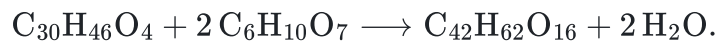
Çizim için Şema 1'deki aglikonu kopyalayınız ve:

1. C3 hidroksilinin hidrojenini, içteki D-glukopiranuronik asit kalıntısının anomerik karbonuyla değiştiriniz.
2. Uçtaki kalıntının anomerik karbonunu, içteki kalıntının O2'si üzerinden bağlayınız.
3. Aglikondaki karboksil grubunu ve her şekerin C6 karboksil grubunu serbest asit olarak koruyunuz.
4. Geleneksel β, β glisirizin yapısı için her iki anomerik glikozidik sübstitüenti, karşılık gelen C5 karboksil sübstitüentiyle aynı tarafta çiziniz.

Üç serbest karboksil grubu, nötralleşmeyi açıklar:



Bileşim, **A** ile iki **B** molekülünün kondenzasyonu da uyumludur:



Glisirizinde beş serbest alkolik hidroksil grubu ve üç serbest karboksil grubu bulunur; bunlar sekiz metillemeye yol açar. Tam metilleme ve ardından hidroliz için birleşik denkleştirilmiş tepkime şöyledir:



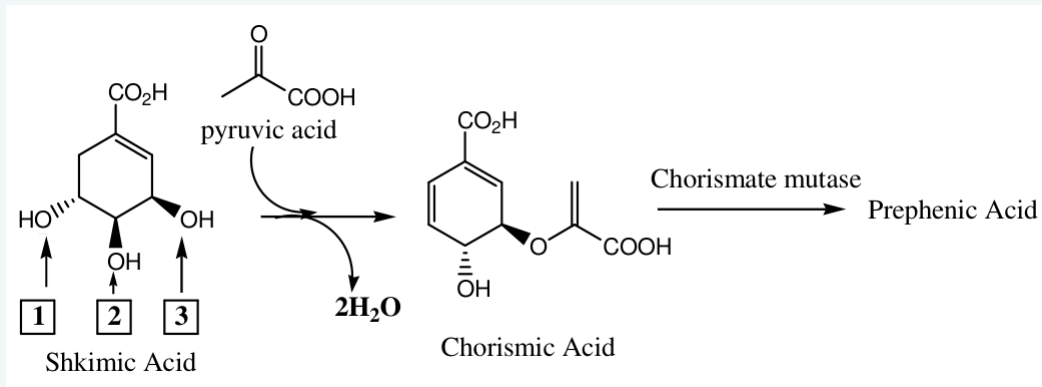
Bu tepkimenin organik ürünleri sırasıyla **A'**, **C** ve **D**'dir.

Eksiksiz olması için, bu denklemlerde kullanılan küçük türlerin SMILES gösterimleri aşağıda verilmiştir: formaldehit C=O; metanol CO; su O; hidrojen [H][H]; metil iyodür CI; hidrojen klorür C1; lityum alüminyum hidrür [Li+].[AlH4-]; gümüş(I) oksit [Ag+].[Ag+].[O-2]; gümüş iyodür [Ag+].[I-]; sodyum periyodat [Na+].[O-]I(=O)(=O)=O; sodyum iyodat [Na+].[O-]I(=O)=O; sodyum hidroksit [Na+].[OH-]. Raney nikeli gözenekli bir katı katalizördür; [Ni], elementi temsil eder, ancak katalizörün morfolojisini temsil etmez.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

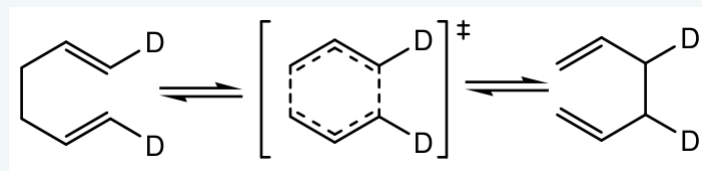
Soru 11: Enzim Tepkimesi

Şikimik asit biyosentezi, amino asitlerin, alkaloidlerin ve heterosiklik doğal ürünlerin üretimi için önemli bir yoldur. Doğa, bir dizi enzimatik tepkime yoluyla şikimik asidi korismik aside dönüştürür. Ardından korismat mutaz, tirozin ve fenilalanin gibi aromatik amino asitlerin biyosentezinin dallanma noktasında korismik asidin prefenik aside dönüşümünü katalizler.



11.1 Şikimik asidin korismik aside dönüşümü sırasında dehidrasyon gerçekleşir. Olası tüm tepkimeler arasından, yukarıdaki dehidrasyon yoluyla şikimik asitte kaybedilen hidroksil grubunu seçin.

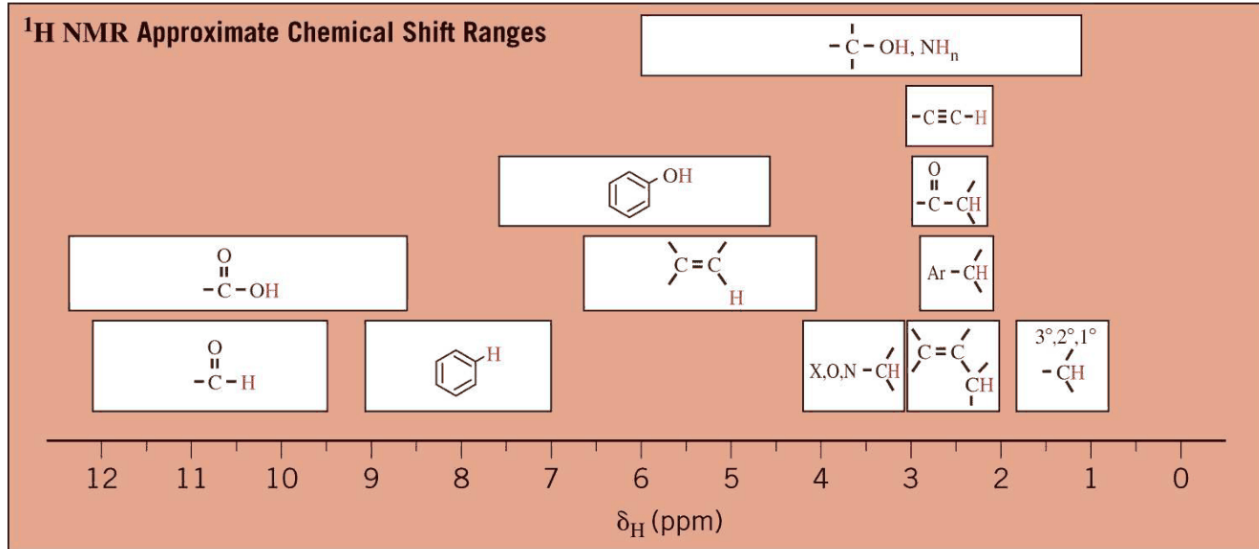
11.2 Korismat mutaz, molekül formülünü değiştirmeden korismik asidi yeniden düzenleyerek prefenik aside dönüştürür. Korismik asit, aşağıda gösterilen Cope yeniden düzenlenmesi gibi eş zamanlı bir perisiklik süreç olan Claisen yeniden düzenlenmesi yoluyla prefenik aside dönüşür:



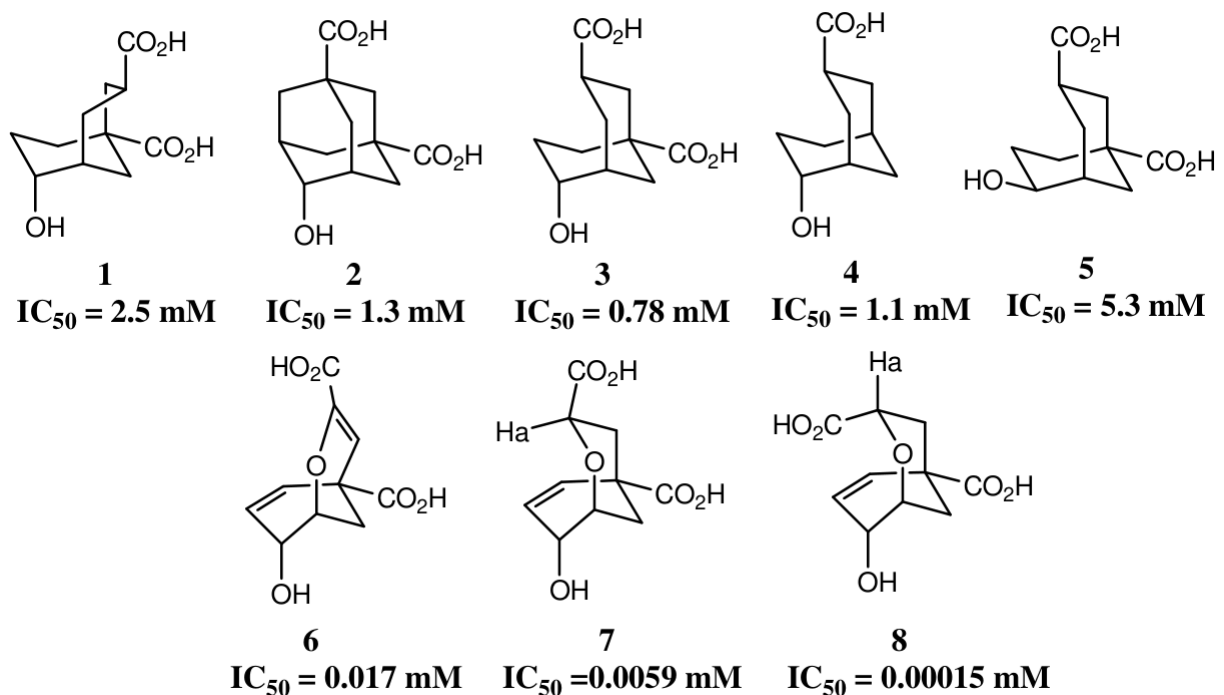
Aşağıdaki spektral verilere dayanarak prefenik asidin yapısını önerin.

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O , 250 MHz): δ 6.01 (2H, d, $J = 10.4$ Hz), 5.92 (2H, dd $J = 10.4, 3.1$ Hz), 4.50 (1H, t, $J = 3.1$ Hz), 3.12 (2H, s). Prefenik asitte D_2O ile çok hızlı değişime uğrayan üç proton ve δ 3.12'de yavaş değişime uğrayan iki proton bulunduğuna dikkat edin. $^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O , 75 MHz): δ 203, 178, 173, 132 (iki özdeş karbon için), 127 (iki özdeş karbon için), 65, 49, 48.

δ , kimyasal kayma; H, integraller; d, dublet; dd, dubletin dubleti; J, eşleşme sabiti; t, triplet; s, singlet



Korismat mutazın, Claisen yeniden düzenlenmesinin geçiş durumunu kararlı hâle getirdiği düşünülmektedir. Bu nedenle inhibitör tasarımı için ilgi çekici bir hedeftir. Tepkimenin geçiş durumuna (TS, *örneğin*, yukarıda "[]" köşeli parantezleri içindeki tür) benzeyen ve geçiş durumu analogları (TSA) olarak adlandırılan inhibitörler, aktif bölgeyi işgal etmek üzere tasarlanır. Çeşitli inhibitörler tasarlanıp sentezlenmiş ve bunlardan sekizinin enzimin güçlü inhibitörleri olduğu ortaya çıkmıştır. IC_{50} (enzimatik aktivitenin %50'sine karşılık gelen inhibitör derişimi) değeri ne kadar düşükse inhibitör o kadar etkilidir.



11.3 Yukarıdaki inhibitörlerin yapılarına ve IC_{50} değerlerine dayanarak doğru ifadelerin tümünü seçin. Beş katlık bir artış önemli kabul edilir.

- (a) Hidroksil grubunun konfigürasyonu, TS ve inhibitör tasarımıda önemli bir rol oynar.
- (b) Her iki karboksil grubunun da bulunması, TS ve inhibitör tasarımıda önemlidir.

(c) Tepkimenin geçiş durumu, biri sandalye, diğeri burulmuş kayak konformasyonunda olan iki altı üyeli halka içerir.

(d) **7** ve **8**, H_a 'nın ^1H -NMR verileri temelinde ayırt edilebilir.

11.4 TSA yapılarına ve bunların IC_{50} değerlerine dayanarak korismik asidin preferik aside dönüşümünün geçiş durumunu çizin.

11.5 Korismat mutaz, tepkimenin aktivasyon enerjisini düşürerek korismik asidin preferik aside dönüşümünü, katalizlenmemiş termal dönüşüme kıyasla $25\text{ }^{\circ}C$ 'de 1.0×10^6 kat hızlandırır. Korismat mutazın $25\text{ }^{\circ}C$ 'de sağladığı aktivasyon enerjisi düşüşünü hesaplayın.

Korismik asidin preferik aside termal dönüşümü için $\Delta H_{uncat}^{\ddagger}$ $86,900\text{ J mol}^{-1}$ 'dir. $E_a = \Delta H^{\ddagger}$ olduğunu varsayarak, *katalizlenmemiş* termal dönüşümün hızının hangi sıcaklıkta $25\text{ }^{\circ}C$ 'deki *enzimle katalizlenen* dönüşümün hızına eşit olacağını bulun.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 11.1:** 3 numaralı hidroksil grubu.
- 11.2: Preferik asit,** O=C(O)[C@]1(CC(=O)C(=O)O)C=C[C@H](O)C=C1. Halkadaki hidroksil grubu ile halkaya bağlı karboksil grubu **cis** konumundadır.
- 11.3:** (a), (c) ve (d).
- 11.4: Sandalye benzeri bir perisiklik halka ve burulmuş kayak konformasyonunda bir karbosiklik halka** içeren, **8** numaralı inhibitöre benzeyen eş zamanlı bir [3,3]-Claisen geçiş durumu. Halka-oksijen bağı kırılırken karboksil taşıyan halka karbonu ile yan zincirin uç metilen karbonu arasında bir bağ oluşur.
- 11.5:** Aktivasyon enerjisi düşüşü: 34.2 kJ mol^{-1} . Katalizlenmemiş tepkimenin aynı hıza ulaştığı sıcaklık: 492 K , **yaklaşık $219\text{ }^{\circ}C$** .

Çözüm

11.1 — Kaybedilen hidroksil grubunun belirlenmesi

Toplam dönüşümde yer alan yapılar şunlardır:

Ad	SMILES
Şikimik asit	<chem>O=C(O)C1=C[C@@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)C1</chem>
Pirüvik asit	<chem>CC(=O)C(=O)O</chem>
Korismik asit	<chem>O=C(O)C1=C[C@@H](OC(=O)C(=O)O)[C@H](O)C=C1</chem>
Su	<chem>O</chem>

Verilen şemanın temsil ettiği denkleştirilmiş toplam denklem şöyledir:



Belirleyici bilgi, grupların sayfa üzerinde bulundukları konumlardan ziyade **bağıl stereokimya**dır:

- Şikimik asitte **1 ve 2 numaralı hidroksil grupları trans**, **2 ve 3 ise cis** konumundadır.

- Korismik asitte halkada kalan hidroksil grubu ile enolpirüvil yan zincirini taşıyan oksijen **trans** konumundadır.

Dolayısıyla **2** numaralı hidroksil alkol olarak kalır, **1** numaralı hidroksilin oksijeni ise eter oksijenine dönüşür. **3** numaralı hidroksil kaybedilir.

Karbon iskeletini açıkça izlemek için başlangıçtaki şikimat halkasını, karboksil taşıyan karbonundan başlayarak saat yönünde $S_1, \dots, S_6$ olarak numaralandırın. Bu durumda 3, 2 ve 1 numaralı hidroksiller sırasıyla S_3, S_4, S_5 konumlarında bulunur. Son durumdaki çift bağlar $S_2 = S_3$ ve $S_6 = S_1$ 'dir; yan zincir ise S_5 'teki oksijen üzerinden bağlanır. Bu ürün halkasını ters yönde okumak, verilen korismik asit çiziminde kullanılan yönelimi verir. Korunan, oksijen taşıyan iki stereomerkezden herhangi birinin konfigürasyonunun tersine dönmesi gerekmez.

11.2 — Prefenik asidin belirlenmesi

Korismik asidin formülü $C_{10}H_{10}O_6$ 'dır ve yeniden düzenlenme sırasında bu formül korunur. Doymamışlık derecesi şöyledir:

$$DBE = \frac{2(10) + 2 - 10}{2} = 6.$$

Karbon spektrumu, bu altı birimi bir halka, iki karbon–karbon çift bağı ve üç karbonil grubu olarak açıklar:

δ_C , ppm	Atama
203	Keton karbonili
178, 173	İki karboksil karbonili
132, 127, her biri iki karbonu temsil eder	İki eşdeğer çift oluşturan dört alken karbonu
65	Alkol taşıyan metin karbonu
49, 48	Kuaterner halka karbonu ve yan zincir metilen karbonu

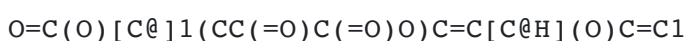
Bu özellikler, C1'de hem bir karboksil grubu hem de bir $-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CO}_2\text{H}$ yan zinciri taşıyan, C4'te ise bir alkol grubu bulunan simetrik bir sikloheksa-2,5-dien halkası gerektirir.

Proton spektrumu bu bağlanma düzenini destekler:

Sinyal	Atama ve açıklama
$\delta 6.01$, 2H, d, $J = 10.4$ Hz	H2 ve H6; her biri esas olarak kendi çift bağındaki diğer protonla eşleşir. C1'de hidrojen yoktur.
$\delta 5.92$, 2H, dd, $J = 10.4, 3.1$ Hz	H3 ve H5; her biri komşu alken protonuyla ve H4 ile eşleşir.
$\delta 4.50$, 1H, t, $J = 3.1$ Hz	Alkol taşıyan karbondaki H4; H3 ve H5 ile eşit ölçüde eşleşir.
$\delta 3.12$, 2H, s	Kuaterner bir karbon ile bir keton karbonili arasındaki yan zincir metileni; komşu karbonların hiçbirinde hidrojen bulunmaz.

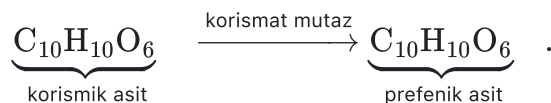
Hızlı değişime uğrayan üç hidrojen, iki karboksil grubuna ve bir alkole aittir. Metilen hidrojenleri, ketona komşu konumda enolleşme yoluyla ağır suyla, $[2\text{H}]\text{O}[2\text{H}]$, daha yavaş değişime uğrar.

Dolayısıyla ürün **prefenik asittir**:



Halkadaki hidroksil grubu, halkaya bağlı karboksil grubuna göre **cis**, karbon yan zincirine göre ise **trans** konumundadır. NMR, bağlanma düzenini ve simetriyi ortaya koyar; bu bağl konfigürasyon ise verilen reaktanın stereokimyasından ve eş zamanlı yeniden düzenlenmeden çıkarılır.

Denkleştirilmiş izomerleşme şöyledir:



11.3 — İfadelerin değerlendirilmesi

Yapıların açıkça tanımlanması için karşılaştırmalarda kullanılan numaralı inhibitörler aşağıdaki gibi gösterilebilir. Sandalye ve burulmuş kayak konformasyonları, SMILES gösterimlerinden ayrı olarak betimlenmelidir.

Sorudaki ad	SMILES
Karbosiklik inhibitör 3	<chem>O=C(O)[C@H]1C[C@H]([C@H](O)CC1)C[C@@H](C(=O)O)C2</chem>
Monokarboksilik inhibitör 4	<chem>[C@H]1C[C@H]([C@H](O)CC1)C[C@@H](C(=O)O)C2</chem>
Hidroksil epimeri 5	<chem>O=C(O)[C@H]1C[C@H]([C@@H](O)CC1)C[C@@H](C(=O)O)C2</chem>
Oksabisiklik inhibitör 7	<chem>O=C(O)[C@H]1C[C@H]([C@H](O)C=C1)O[C@@H](C(=O)O)C2</chem>
Oksabisiklik inhibitör 8	<chem>O=C(O)[C@H]1C[C@H]([C@H](O)C=C1)O[C@H](C(=O)O)C2</chem>

(a) Doğru. Hidroksil epimerleri **3** ve **5**'i karşılaştırın:

$$\frac{\text{IC}_{50}(5)}{\text{IC}_{50}(3)} = \frac{5.3}{0.78} = 6.8.$$

Hidroksil konfigürasyonunun değiştirilmesi, inhibitör gücünü belirtilen beş katlık sınırdan daha fazla azaltır.

(b) Yanlış. Dikarboksilik inhibitör **3** ile monokarboksilik inhibitör **4**'ü karşılaştırın:

$$\frac{\text{IC}_{50}(4)}{\text{IC}_{50}(3)} = \frac{1.1}{0.78} = 1.4.$$

Bu karboksil grubunun uzaklaştırılması, inhibitör gücünü beş kattan daha az değiştirir. Dolayısıyla veriler, belirtilen ölçüte göre **her iki** karboksil grubunun da bulunmasının önemli olduğu iddiasını desteklemez.

(c) Doğru. Geçiş durumu yapısı, birbirinden ayrı iki altı üyeli halka içerir. Claisen elektron yeniden dağılımına katılan altı atomlu halka **sandalye benzeri** iken başlangıçtaki karbosiklik halka **burulmuş kayak** konformasyonunu alır. Güçlü bisiklik analog **8**'in temsil ettiği geometri her ikisini de barındırır. Yalnızca yeniden düzenlenen sandalye benzeri halkayı betimlemek, ikinci halkayı dışarıda bırakır.

(d) Doğru. **7** ve **8** bileşikleri, H_a taşıyan karbondaki birbirlerinin diastereomeridir. Gösterilen sandalye iskeletinde H_a , **7**'de yaklaşık aksiyal, **8**'de ise ekvatoryal konumdadır. Bu nedenle visinal eşleşme örüntüleri farklıdır: aksiyal proton, komşu bir aksiyal metilen hidrojeniyle büyük bir yaklaşık antiperiplanar eşleşme gösterebilirken ekvatoryal protonun karşılık gelen eşleşmeleri daha küçüktür. Dolayısıyla H_a rezonansları bu bileşikleri ayırt etmeyi sağlayabilir.

Doğru seçim **(a)**, **(c)** ve **(d)**'dir.

11.4 — Geçiş durumu çiziminin betimlenmesi

Korismik asit halkasını, karboksil taşıyan karbonundan başlayarak saat yönünde numaralandırın:

- C1, halkaya bağlı karboksil grubunu taşır.
- Başlangıçtaki halka çift bağları C1=C2 ve C5=C6'dır.
- C3, eter oksijeni O_e 'yi taşır.
- C4, alkol grubunu taşır.
- Yan zincirde sübstitüe alken karbonunu C_α , uç metilen karbonunu ise C_β olarak adlandırın. Buna göre yan zincir $O_e - C_\alpha (= C_\beta) - CO_2H$ 'dır.

Altı atomlu perisiklik çevrim şöyledir:

$$C_1 - C_2 - C_3 - O_e - C_\alpha - C_\beta - C_1.$$

8 numaralı inhibitörü örnek alarak bu çevrimi **sandalye benzeri bir konformasyonda**, başlangıçtaki karbosiklik halkayı ise **burulmuş kayık konformasyonunda** çizin. **7**'ye göre inhibitör gücü oranı şöyledir:

$$\frac{IC_{50}(7)}{IC_{50}(8)} = \frac{0.0059}{0.00015} \approx 39,$$

bu da **8** ile temsil edilen sübstitüent yönelimini destekler.

Çizim, eş zamanlı gerçekleşen şu bağ değişimlerini göstermelidir:

Bağ	Yeniden düzenlenme sırasındaki değişim
C3- O_e	Kırılır
C_β -C1	Oluşur
C1=C2	Çift bağdan tek bağa dönüşür
C2-C3	Tek bağdan çift bağa dönüşür
O_e - C_α	Tek bağdan karbonil çift bağına dönüşür
$C_\alpha = C_\beta$	Çift bağdan tek bağa dönüşür

Eş zamanlı gerçekleşen üç elektron çifti hareketi şunlardır:

1. C1=C2 π elektronları, C2=C3 π bağı oluşturur.
2. C3- O_e σ elektronları, $O_e = C_\alpha$ karbonil π bağı oluşturur.
3. $C_\alpha = C_\beta$ π elektronları, yeni C_β -C1 σ bağı oluşturur.

Oluşan ve kırılan bağları kesikli kısmi bağlar olarak gösterin, diğer dört kenar boyunca kısmi π bağı yeniden dağılımını belirtin ve yapıyı, sağ üstünde $\ddagger$ bulunan köşeli parantezler içine alın.

Yan zincir, halkaya ayrılan C3-oksijen bağlantısıyla aynı yüzden yaklaşır. C4 hidroksili karşı yüzde bulunur. Yan zincirin karboksil grubunu **8** ile modellenen yönelime yerleştirin. Bu, prefenik asitte halkadaki hidroksil grubu ile halkaya bağlı karboksil grubu arasında cis ilişkisini oluşturur.

Standart SMILES gösterimi, geçiş durumundaki kesirli bağları veya bu konformasyonları kodlayamaz; başlangıç ve son durumların SMILES gösterimleri ile belirtilen bağ değişimleri, istenen çizimi tanımlar.

11.5 — Aktivasyon enerjisi düşüşü ve eşdeğer sıcaklık

Arrhenius modelini kullanın:

$$k = Ae^{-E_a/(RT)},$$

Burada, hızlanmanın aktivasyon enerjisindeki bir düşüşe bağlanmasının örtük olarak içerdği üzere, ön çarpanın değişmediği varsayılır.

$T_0 = 298.15 \text{ K}$ 'de,

$$\frac{k_{\text{cat}}}{k_{\text{uncat}}} = \exp\left(\frac{E_{a,\text{uncat}} - E_{a,\text{cat}}}{RT_0}\right) = 10^6.$$

Dolayısıyla,

$$\begin{aligned}\Delta E_a &= RT_0 \ln(10^6) \\ &= (8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1})(298.15 \text{ K})(13.8155) \\ &= 3.4246 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Buna göre aktivasyon enerjisi düşüşü şöyledir:

$$\boxed{\Delta E_a = 34.2 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

$E_{a,\text{uncat}} = 86.900 \text{ kJ mol}^{-1}$ olduğunda, bu modelde katalizlenen tepkimeye karşılık gelen enerji engeli yaklaşık 52.7 kJ mol^{-1} 'dir.

Katalizlenmemiş tepkimenin 298.15 K 'deki katalizlenen tepkime hızına ulaşabilmesi için hızının 10^6 kat artması gerekir:

$$\ln(10^6) = \frac{E_{a,\text{uncat}}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right).$$

Buradan

$$\begin{aligned}T &= \left[\frac{1}{298.15 \text{ K}} - \frac{8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}}{86900 \text{ J mol}^{-1}} \ln(10^6) \right]^{-1} \\ &= 492.07 \text{ K}.\end{aligned}$$

Dolayısıyla,

$$\boxed{T \approx 492 \text{ K} \approx 219^\circ \text{C}}.$$

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.