

IChO 2009

Teorik sorular ve çözümler · Cambridge, Birleşik Krallık · 6 teori sorusu, tam çözümleriyle

eulersolve.org/icho/2009/

Soru 1: Avogadro sabitinin tahmin edilmesi

Avogadro sabitini belirlemek için pek çok farklı yöntem kullanılmıştır. Aşağıda üç farklı yöntem verilmiştir.

Yöntem A – X-ışını kırınımı verilerinden (modern)

Birim hücre, bir kristal yapıda tekrarlanan en küçük birimdir. X-ışını kırınımıyla, bir altın kristalinin birim hücresinin yüzey merkezli kübik yapıda olduğu (yani bir küpün her köşesinde ve her yüzünün ortasında bir atom merkezinin bulunduğu) belirlenmiştir. Birim hücrenin kenar uzunluğu 0.408 nm olarak bulunmuştur.

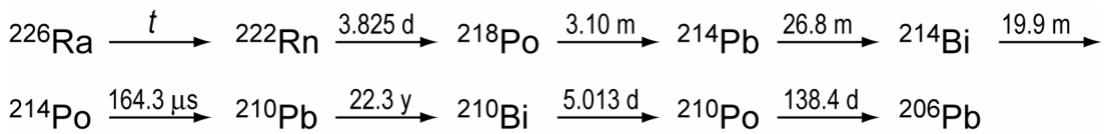
1.1 Birim hücrenin bir çizimini yapınız ve hücrenin kaç tane Au atomu içerdiğini hesaplayınız.

1.2 Au'nun yoğunluğu $1.93 \cdot 10^4 \text{ kg m}^{-3}$ 'tür. Kübik birim hücrenin hacmini ve kütlesini hesaplayınız.

1.3 Buradan, Au'nun bağıl atom kütlesinin 196.97 olduğunu kullanarak bir altın atomunun kütlesini ve Avogadro sabitini hesaplayınız.

Yöntem B – radyoaktif bozunmadan (Rutherford, 1911)

^{226}Ra 'nın radyoaktif bozunma serisi şöyledir:



Belirtilen süreler yarı ömürlerdir; birimler y = yıl, d = gün, m = dakikadır. Yukarıda t ile gösterilen ilk bozunmanın yarı ömrü diğerlerininkinden çok daha uzundur.

1.4 Aşağıdaki tabloda hangi dönüşümlerin α bozunması, hangilerinin β bozunması olduğunu belirleyiniz.

	α bozunması	β bozunması
$^{226}\text{Ra} \rightarrow ^{222}\text{Rn}$		
$^{222}\text{Rn} \rightarrow ^{218}\text{Po}$		
$^{218}\text{Po} \rightarrow ^{214}\text{Pb}$		
$^{214}\text{Pb} \rightarrow ^{214}\text{Bi}$		
$^{214}\text{Bi} \rightarrow ^{214}\text{Po}$		
$^{214}\text{Po} \rightarrow ^{210}\text{Pb}$		
$^{210}\text{Pb} \rightarrow ^{210}\text{Bi}$		

	α bozunması	β bozunması
$^{210}\text{Bi} \rightarrow ^{210}\text{Po}$		
$^{210}\text{Po} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$		

1.5 192 mg ^{226}Ra içeren bir numune saflaştırılmış ve 40 gün bekletilmiştir. Seride (Ra hariç) kararlı duruma ulaşmamış ilk izotopu belirleyiniz.

1.6 Daha sonra numunenin toplam α bozunma hızı sintilasyon yöntemiyle 27.7 GBq olarak belirlenmiştir (burada $1 \text{ Bq} = 1 \text{ count s}^{-1}$). Ardından numune sızdırmaz biçimde kapatılarak 163 gün bekletilmiştir. Oluşan α parçacıklarının sayısını hesaplayınız.

1.7 163 günün sonunda numunenin, 101325 Pa ve 273 K'de ölçülen 10.4 mm^3 He içerdiği bulunmuştur. Bu verilerden Avogadro sabitini hesaplayınız.

1.8 ^{226}Ra 'nın kütle spektrometrisiyle ölçülen bağıl izotop kütlelerinin 226.25 olduğu verilmektedir. Avogadro sabitinin ders kitaplarında verilen değerini ($6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) kullanarak başlangıçtaki numunede bulunan ^{226}Ra atomlarının sayısını, n_{Ra} , bozunma hız sabitini, λ , ve ^{226}Ra 'nın yarı ömrünü, t , (yıl cinsinden) hesaplayınız. Yalnızca 1.5'te belirlediğiniz izotopa kadar olan bozunmaları, bu izotopun bozunması hariç, dikkate almanız yeterlidir.

Yöntem C – parçacıkların dağılımı (Perrin, 1909)

Avogadro sabitinin ilk doğru belirlemelerinden biri, suda asılı duran kolloidal parçacıkların yerçekimi etkisi altındaki düşey dağılımının incelenmesiyle gerçekleştirilmiştir. Bu tür bir deneyde, yarıçapı $2.12 \cdot 10^{-7} \text{ m}$ ve yoğunluğu $1.206 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ olan parçacıklar, 15°C 'de su içeren bir tüpte süspansiyon hâline getirilmiştir. Dengeye ulaşılması için yeterince beklendikten sonra, tüpün tabanından itibaren dört farklı yükseklikte gözlenen birim hacim başına ortalama parçacık sayıları şöyledir:

yükseklik / 10^{-6} m	5	35	65	95
birim hacim başına ortalama sayı	4.00	1.88	0.90	0.48

1.9 Parçacıkların küresel olduğunu varsayarak aşağıdakileri hesaplayınız:

i) bir parçacığın kütlesi, m ;

ii) parçacığın yer değiştirdiği suyun kütlesi, $m_{\text{H}_2\text{O}}$;

iii) kaldırma kuvvetini hesaba katarak (yani yer değiştirilen su hacminden kaynaklanan yukarı yönlü kuvveti dikkate alarak) parçacığın sudaki etkin kütlesi, m^* .

Suyun yoğunluğunu 999 kg m^{-3} alınız.

Dengede, farklı yüksekliklerdeki birim hacim başına parçacık sayısı Boltzmann dağılımına göre modellenebilir:

$$\frac{n_h}{n_{h_0}} = \exp \left[-\frac{E_h - E_{h_0}}{RT} \right]$$

burada

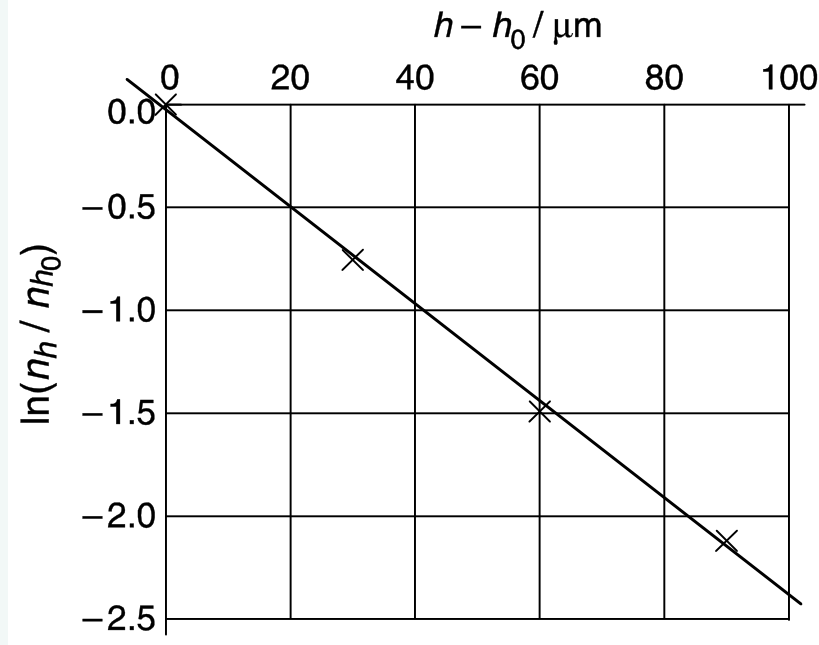
n_h , h yüksekliğinde birim hacim başına parçacık sayısıdır,

n_{h_0} , referans yüksekliği h_0 'da birim hacim başına parçacık sayısıdır,

E_h , h yüksekliğindeki parçacıkların, tüpün tabanındaki parçacıklara göre mol başına kütleçekimsel potansiyel enerjisidir,

R , gaz sabitidir ve değeri $8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 'dir.

Yukarıdaki tabloda verilen verilere dayanan, $\ln(n_h/n_{h_0})$ 'ın $(h - h_0)$ 'a karşı grafiği aşağıda gösterilmiştir. Referans yüksekliği, tüpün tabanından itibaren $5 \mu\text{m}$ olarak alınmıştır.



1.10 Grafiğin eğimi için bir ifade türetiniz.

1.11 Bu verilerden Avogadro sabitini belirleyiniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 1.1:** Sekiz köşesinde ve altı yüzünün merkezinde atom merkezleri bulunan bir küp; **birim hücre başına 4 atom.**
- 1.2:** $V_{\text{cell}} = 6.79 \times 10^{-29} \text{ m}^3$; $m_{\text{cell}} = 1.31 \times 10^{-24} \text{ kg}$.
- 1.3:** $m_{\text{atom}} = 3.28 \times 10^{-25} \text{ kg}$; $N_A = 6.01 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
- 1.4:** Tablodaki sırayla: α , α , α , β^- , β^- , α , β^- , β^- , α .
- 1.5:** Kurşun-210, ^{210}Pb .
- 1.6:** 3.90×10^{17} α parçacığı.
- 1.7:** $N_A = 8.40 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
- 1.8:** $n_{\text{Ra}} = 5.11 \times 10^{20} \text{ atom}$; $\lambda = 1.36 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$; $t = 1.62 \times 10^3 \text{ years}$.
- 1.9:** i) $m = 4.81 \times 10^{-17} \text{ kg}$; ii) $m_{\text{H}_2\text{O}} = 3.99 \times 10^{-17} \text{ kg}$; iii) $m^* = 8.26 \times 10^{-18} \text{ kg}$.
- 1.10:** $s = -\frac{N_A m^* g}{RT}$; yükseklik metre cinsinden ölçüldüğünde s 'nin birimi m^{-1} 'dir.
- 1.11:** $N_A \approx 7.1 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Çözüm

1.1

Sekiz köşesinin her birinde ve altı yüzünün her birinin merkezinde bir atom merkezi bulunan bir küp çiziniz. Küpün hacim merkezinde atom bulunmaz. Görünmeyen kenarlar ve görünmeyen atom konumları kesikli çizgilerle gösterilebilir.

Her köşe atomu sekiz birim hücre tarafından, yüz merkezindeki her atom ise iki birim hücre tarafından paylaşılır. Dolayısıyla bir birim hücreye ait atom sayısı

$$Z = 8 \left(\frac{1}{8} \right) + 6 \left(\frac{1}{2} \right) = \boxed{4}.$$

1.2

Küpün kenar uzunluğu

$$a = 0.408 \text{ nm} = 4.08 \times 10^{-10} \text{ m}.$$

Dolayısıyla,

$$V_{\text{cell}} = a^3 = (4.08 \times 10^{-10})^3 = 6.7917312 \times 10^{-29} \text{ m}^3 \approx \boxed{6.79 \times 10^{-29} \text{ m}^3}.$$

Yoğunluk kullanılarak,

$$m_{\text{cell}} = \rho V_{\text{cell}} = (1.93 \times 10^4)(6.7917312 \times 10^{-29}) \approx \boxed{1.31 \times 10^{-24} \text{ kg}}.$$

1.3

Birim hücre dört altın atomu içerdiğinden

$$m_{\text{atom}} = \frac{m_{\text{cell}}}{4} = 3.277010304 \times 10^{-25} \text{ kg} \approx \boxed{3.28 \times 10^{-25} \text{ kg}}.$$

Altının molar kütlesi $196.97 \text{ g mol}^{-1} = 0.19697 \text{ kg mol}^{-1}$ 'dir. Buna göre,

$$N_A = \frac{M_{\text{Au}}}{m_{\text{atom}}} = \frac{0.19697}{3.277010304 \times 10^{-25}} = \boxed{6.01 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}.$$

1.4

Bir α parçacığı, SMILES gösterimi $[4\text{He}+2]$ olan bir helyum-4 çekirdeğidir, ${}^4\text{He}^{2+}$. Yayımlanması, kütle numarasını 4, atom numarasını ise 2 azaltır.

β^- bozunmasında kütle numarası değişmez ve atom numarası 1 artar. Bir elektron ve bir elektron antinötrinosu, $\bar{\nu}_e$, yayımlanır.

Denkleştirilmiş çekirdek tepkimeleri şöyledir:

Denkleştirilmiş çekirdek tepkimesi	Bozunma
${}^{226}_{88}\text{Ra} \longrightarrow {}^{222}_{86}\text{Rn} + {}^4_2\text{He}$	α
${}^{222}_{86}\text{Rn} \longrightarrow {}^{218}_{84}\text{Po} + {}^4_2\text{He}$	α
${}^{218}_{84}\text{Po} \longrightarrow {}^{214}_{82}\text{Pb} + {}^4_2\text{He}$	α
${}^{214}_{82}\text{Pb} \longrightarrow {}^{214}_{83}\text{Bi} + {}^0_{-1}\text{e} + \bar{\nu}_e$	β^-
${}^{214}_{83}\text{Bi} \longrightarrow {}^{214}_{84}\text{Po} + {}^0_{-1}\text{e} + \bar{\nu}_e$	β^-
${}^{214}_{84}\text{Po} \longrightarrow {}^{210}_{82}\text{Pb} + {}^4_2\text{He}$	α

Denkleştirilmiş çekirdek tepkimesi	Bozunma
$^{210}_{82}\text{Pb} \longrightarrow ^{210}_{83}\text{Bi} + ^0_{-1}\text{e} + \bar{\nu}_e$	β^-
$^{210}_{83}\text{Bi} \longrightarrow ^{210}_{84}\text{Po} + ^0_{-1}\text{e} + \bar{\nu}_e$	β^-
$^{210}_{84}\text{Po} \longrightarrow ^{206}_{82}\text{Pb} + ^4_2\text{He}$	α

Böylece her bozunma türü doğrudan kütle numarası ve atom numarasındaki değişimlerden belirlenir.

1.5

Bir yavru izotop, oluşma hızı bozunma hızına eşit olduğunda yaklaşık olarak kararlı duruma ulaşır. Ana izotopun aktivitesi yaklaşık sabit olduğunda bunun için yavru izotopun birkaç yarı ömrü kadar süre gerekir.

^{222}Rn için 40 gün,

$$\frac{40}{3.825} = 10.46$$

yarı ömre karşılık gelir. Dolayısıyla aktivitesi, denge değerinin yaklaşık olarak

$$1 - 2^{-10.46} = 0.99929$$

katına ulaşmıştır. Ardından gelen ve ^{214}Po 'ya kadar uzanan izotopların yarı ömürleri çok daha kısadır ve bunlar da yaklaşık olarak kararlı duruma ulaşır.

Sonraki izotop olan ^{210}Pb 'nin yarı ömrü 22.3 yıldır ve 40 günden çok daha uzundur. Bu izotop hâlâ birikmektedir. Dolayısıyla kararlı duruma ulaşmamış ilk izotop

$$\boxed{^{210}\text{Pb}, \text{kurşun-210}}.$$

1.6

Ölçülen toplam α aktivitesini toplama süresi boyunca sabit kabul ediniz. Bu yaklaşım, radyumun uzun yarı ömrüne dayanır ve yavaşça biriken, serinin ilerleyen kısmındaki yavru izotoplarla ilişkili küçük değişimleri ihmal eder.

Geçen süre

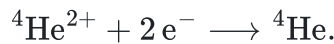
$$\Delta t = 163 \times 24 \times 60 \times 60 = 1.40832 \times 10^7 \text{ s}.$$

Buna göre,

$$N_\alpha = A_\alpha \Delta t = (27.7 \times 10^9 \text{ s}^{-1})(1.40832 \times 10^7 \text{ s}) = \boxed{3.90 \times 10^{17} \text{ parçacık}}.$$

1.7

Her α parçacığı iki elektron alarak SMILES gösterimi $[4\text{He}]$ olan bir helyum-4 atomuna, ^4He , dönüşür:



Dolayısıyla toplanan helyum atomlarının sayısı, oluşan α parçacıklarının sayısına eşittir.

Gazın hacmi

$$V = 10.4 \text{ mm}^3 = 1.04 \times 10^{-8} \text{ m}^3.$$

İdeal gaz denkleminde,

$$n_{\text{He}} = \frac{PV}{RT} = \frac{(101325)(1.04 \times 10^{-8})}{(8.3145)(273)} = 4.64249 \times 10^{-7} \text{ mol}.$$

Dolayısıyla,

$$N_A = \frac{N_\alpha}{n_{\text{He}}} = \frac{3.9010464 \times 10^{17}}{4.64249 \times 10^{-7}} = \boxed{8.40 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}.$$

1.8

Verilen izotop kütlesi ve Avogadro sabitinin ders kitaplarındaki değeri kullanıldığında, başlangıçtaki radyum atomlarının sayısı

$$n_{\text{Ra}} = \frac{0.192 \text{ g}}{226.25 \text{ g mol}^{-1}} (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) = \boxed{5.11 \times 10^{20} \text{ atom}}.$$

^{210}Pb 'nin bozunmasından önce α parçacığı yayan dört nüklit şunlardır:

$$^{226}\text{Ra}, \quad ^{222}\text{Rn}, \quad ^{218}\text{Po}, \quad ^{214}\text{Po}.$$

Kararlı durumda bu yavru izotopların her birinin aktivitesi radyumun aktivitesine eşittir. Bu nedenle toplam α aktivitesi, radyumun aktivitesinin dört katıdır:

$$A_\alpha = 4A_{\text{Ra}} = 4\lambda n_{\text{Ra}}.$$

Böylece,

$$A_{\text{Ra}} = \frac{27.7 \times 10^9}{4} = 6.925 \times 10^9 \text{ s}^{-1},$$

ve

$$\lambda = \frac{6.925 \times 10^9}{5.1103823 \times 10^{20}} = \boxed{1.36 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}}.$$

Birinci dereceden radyoaktif bozunma için,

$$t = \frac{\ln 2}{\lambda} = 5.115 \times 10^{10} \text{ s}.$$

Bir yıl 365 gün alınırsa,

$$t = \frac{5.115 \times 10^{10}}{365 \times 86400} = \boxed{1.62 \times 10^3 \text{ years}}.$$

1.9

Küresel bir parçacığın hacmi

$$V_p = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3}\pi (2.12 \times 10^{-7})^3 = 3.99113 \times 10^{-20} \text{ m}^3.$$

i) Parçacığın kütlesi

$$m = \rho_p V_p = (1.206 \times 10^3)(3.99113 \times 10^{-20}) = \boxed{4.81 \times 10^{-17} \text{ kg}}.$$

ii) Yer değiştirilen su, H_2O (SMILES o), parçacıkla aynı hacmi kaplar:

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = \rho_w V_p = (999)(3.99113 \times 10^{-20}) = \boxed{3.99 \times 10^{-17} \text{ kg}}.$$

iii) Yukarı yönlü kaldırma kuvveti, yer değiştirilen suyun ağırlığına eşittir. Dolayısıyla,

$$m^* g = mg - m_{\text{H}_2\text{O}} g,$$

buradan, yuvarlanmamış değerler korunarak,

$$m^* = (\rho_p - \rho_w) V_p = (1206 - 999)(3.99113 \times 10^{-20}) = \boxed{8.26 \times 10^{-18} \text{ kg}}.$$

1.10

Kaldırma kuvveti hesaba katıldığında, h_0 ile h arasındaki parçacık başına potansiyel enerji artışı $m^*g(h - h_0)$ 'dir. Mol başına karşılık gelen artış

$$E_h - E_{h_0} = N_A m^* g (h - h_0).$$

Verilen Boltzmann dağılımında yerine konulup doğal logaritma alındığında

$$\ln \left(\frac{n_h}{n_{h_0}} \right) = - \frac{N_A m^* g}{RT} (h - h_0).$$

Buna göre metre cinsinden yüksekliğe göre eğim

$$s = - \frac{N_A m^* g}{RT} = - \frac{4\pi r^3 (\rho_p - \rho_w) g N_A}{3RT}.$$

Birimi m^{-1} 'dir. Negatif işaret, yükseklik arttıkça parçacık derişiminin azalmasını ifade eder.

Grafikte gösterilen sayısal yatay koordinat $x = (h - h_0)/(1 \mu\text{m})$ için eğim

$$\frac{d}{dx} \ln \left(\frac{n_h}{n_{h_0}} \right) = - \frac{N_A m^* g (10^{-6} \text{ m})}{RT}.$$

1.11

Çizilen doğru yaklaşık olarak $(0, 0)$ ve $(100 \mu\text{m}, -2.4)$ noktalarından geçer. Dolayısıyla,

$$s \approx \frac{-2.4}{100 \times 10^{-6} \text{ m}} = -2.4 \times 10^4 \text{ m}^{-1}.$$

1.10'daki ifade yeniden düzenlenirse,

$$N_A = - \frac{sRT}{m^* g}.$$

$T = 15 + 273.15 = 288.15 \text{ K}$ ve $g = 9.81 \text{ m s}^{-2}$ kullanılarak,

$$N_A \approx \frac{(2.4 \times 10^4)(8.3145)(288.15)}{(8.26165 \times 10^{-18})(9.81)} = 7.09 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

Grafikten okumanın izin verdiği hassasiyetle,

$$N_A \approx 7.1 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 2: Yıldızlararası ortamda H_2 oluşumu

Yıldızlararası ortamda H_2 oluşumu

Yıldızlararası uzayda iki atom çarpıştığında oluşan molekülün enerjisi o kadar büyüktür ki molekül hızla ayrışır. Hidrojen atomları, kararlı H_2 molekülleri oluşturmak üzere yalnızca toz taneciklerinin yüzeyinde tepkimeye girer. Toz tanecikleri fazla enerjinin büyük bölümünü soğurur ve yeni oluşan H_2 hızla desorbe olur. Bu soru, bir toz taneciğinin yüzeyinde H_2 oluşumuna ilişkin iki kinetik modeli incelemektedir.

Her iki modelde de H atomlarının toz taneciklerinin yüzeyine adsorpsiyonu için hız sabiti $k_a = 1.4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ değerindedir. Yıldızlararası uzayda H atomlarının tipik sayı yoğunluğu (birim hacim başına H atomu sayısı) $[H] = 10 \text{ cm}^{-3}$ değerindedir.

[Not: Aşağıda, yüzeye adsorplanmış atom sayılarını ve gaz fazındaki atomların sayı yoğunluklarını, hız denklemlerinde normalde derişimleri kullandığınız şekilde kullanabilirsiniz. Bu nedenle hız sabitlerinin birimleri size alışılmadık gelebilir. Tepkime hızlarının birimi, birim zaman başına atom veya molekül sayısıdır.]

2.1 H atomlarının bir toz taneciğine adsorplanma hızını hesaplayınız. Bu hızın sorunun tamamında sabit olduğunu varsayabilirsiniz.

H atomlarının desorpsiyonu, adsorplanmış atom sayısına göre birinci derecedendir. Desorpsiyon basamağının hız sabiti $k_d = 1.9 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ değerindedir.

2.2 Yalnızca adsorpsiyon ve desorpsiyonun gerçekleştiğini varsayarak, bir toz taneciğinin yüzeyindeki H atomlarının kararlı durumdaki sayısını, N , hesaplayınız.

H atomları yüzey üzerinde hareketlidir. Karşılaştıklarında tepkimeye girerek H_2 oluştururlar; oluşan H_2 daha sonra desorbe olur. Ele alınan iki kinetik model, tepkimenin modellenme biçimi bakımından farklılık gösterir; ancak adsorpsiyon, desorpsiyon ve bimoleküler tepkime için aşağıda verilen aynı k_a , k_d ve k_r hız sabitlerini kullanır.

$$\begin{aligned} k_a &= 1.4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \\ k_d &= 1.9 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \\ k_r &= 5.1 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

Model A

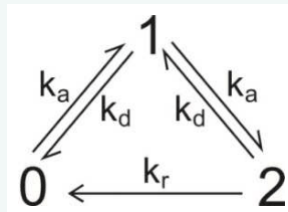
H_2 oluşum tepkimesinin ikinci dereceden olduğu varsayılmaktadır. Bir toz taneciğinde H atomlarının tepkime yoluyla tüketilme hızı $k_r N^2$ olarak verilir.

2.3 Adsorpsiyon, desorpsiyon ve tepkimeyi içerecek şekilde N 'nin değişim hızı için bir denklem yazınız. Kararlı durum koşullarını varsayarak N 'nin değerini belirleyiniz.

2.4 Bu modelde toz taneciği başına H_2 oluşum hızını hesaplayınız.

Model B

Model B, toz taneciklerinin 0, 1 veya 2 H atomu taşıma olasılığını incelemeyi amaçlar. Bu üç durum, aşağıdaki tepkime şemasıyla birbirine bağlıdır. Aynı anda en fazla 2 atomun adsorplanabileceği varsayılmaktadır.



x_0 , x_1 ve x_2 , sırasıyla 0, 1 veya 2 durumunda bulunan toz taneciklerinin kesirleridir. Aşağıdaki kinetik analizde bu kesirler derişimlerle aynı şekilde ele alınabilir. Kesri x_m olan m durumundaki bir sistem için olası üç sürecin hızları şöyledir:

Adsorpsiyon ($m \rightarrow m + 1$) : hız = $k_a[H]x_m$

Desorpsiyon ($m \rightarrow m - 1$) : hız = $k_d m x_m$

Tepkime ($m \rightarrow m - 2$) : hız = $\frac{1}{2} k_r m(m - 1) x_m$

2.5 x_0 , x_1 ve x_2 kesirlerinin değişim hızları, dx_m/dt , için denklemleri yazınız.

2.6 Kararlı durum koşullarını varsayarak, yukarıdaki hız denklemlerini kullanıp x_2/x_1 ve x_1/x_0 oranları için ifadeler bulunuz ve bu oranların değerlerini hesaplayınız.

2.7 Kararlı durum kesirleri x_0 , x_1 ve x_2 'nin değerlerini hesaplayınız.

[2.6'daki oranları belirleyemediyse, $x_2/x_1 = a$ ve $x_1/x_0 = b$ kullanarak sonucu cebirsel olarak veriniz.]

2.8 Bu modelde toz taneciği başına H_2 oluşum hızını hesaplayınız.

2.9 Bu tepkimenin hızını deneysel olarak ölçmek şu anda mümkün değildir; ancak hıza ilişkin en son bilgisayar benzetimleri $9.4 \cdot 10^{-6} s^{-1}$ değerini vermektedir. Bu koşullar altında aşağıdaki ifadelerden hangileri her bir model için geçerlidir? Uygun bulduğunuz tüm kutuları işaretleyiniz.

ifade	Model A	Model B	Hiçbir model
Hız belirleyen basamak, H atomlarının adsorpsiyonudur.			
Hız belirleyen basamak, H_2 moleküllerinin desorpsiyonudur.			
Hız belirleyen basamak, yüzeydeki H atomlarının bimoleküler tepkimesidir.			
Hız belirleyen basamak, ikinci H atomunun adsorpsiyonudur.			
Adsorplanmış atom sayısından bağımsız olarak tepkimenin gerçekleşebileceği yönündeki örtük varsayım, önemli bir hataya (en az iki katlık bir farka) yol açar.			
Tanecik üzerinde adsorplanmış atom sayısını 2 ile sınırlamak, önemli bir hataya (en az iki katlık bir farka) yol açar.			

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

$F = k_a[H]$ olsun. Moleküler ürün **dihidrojen**, H_2 , olup SMILES gösterimi $[H][H]$ şeklindedir. Aşağıdaki tüm oluşum hızları toz taneciği başınadır.

- 2.1:** $F = 1.4 \times 10^{-4} \text{ atom s}^{-1}$.
- 2.2:** Ortalama $N = 7.4 \times 10^{-2}$ adsorplanmış atom.
- 2.3:** $dN/dt = F - k_d N - k_r N^2$; buradan ortalama $N = 5.2 \times 10^{-5}$ adsorplanmış atom elde edilir.
- 2.4:** $R_A = \frac{1}{2} k_r N^2 = 7.0 \times 10^{-5} \text{ molekül s}^{-1}$.

• 2.5:

$$\begin{aligned}\frac{dx_0}{dt} &= -Fx_0 + k_d x_1 + k_r x_2, \\ \frac{dx_1}{dt} &= Fx_0 - (F + k_d)x_1 + 2k_d x_2, \\ \frac{dx_2}{dt} &= Fx_1 - (2k_d + k_r)x_2.\end{aligned}$$

• 2.6:

$$\frac{x_2}{x_1} = \frac{F}{2k_d + k_r} = 2.7 \times 10^{-9},$$

$$\frac{x_1}{x_0} = \frac{F(2k_d + k_r)}{k_d(2k_d + k_r) + k_r F} = 6.9 \times 10^{-2}.$$

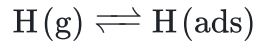
• 2.7: $x_0 \simeq 0.936, \quad x_1 \simeq 0.064, \quad x_2 \simeq 1.8 \times 10^{-10}.$

• 2.8: $R_B = k_r x_2 = 9.0 \times 10^{-6} \text{ molekül s}^{-1}.$

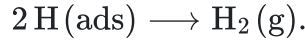
- 2.9: Verildikleri sırayla: **A; hiçbir; hiçbir; B; A; hiçbir**; burada toplam adsorpsiyonla atom sağlanması ile ikinci atomun adsorpsiyonu birbirinden ayrılmıştır. İlk ifade daha geniş yorumlandığında, **orada B de işaretlenebilir**, çünkü ikinci atomun adsorpsiyonu da başlı başına bir H atomunun adsorpsiyonudur.

Çözüm

Atomik hidrojenin, H, SMILES gösterimi [H] şeklindedir. Denkleştirilmiş yüzey süreçleri



ve moleküler ürünün hızla salınması da dâhil edildiğinde,



şeklindedir. Burada "ads", toz üzerindeki adsorpsiyonu belirtir; yüzeye bağlanma SMILES gösteriminde temsil edilmez.

2.1

Tanecik başına adsorpsiyon hızı

$$F = k_a [\text{H}] = (1.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}) (10 \text{ cm}^{-3}).$$

Böylece

$$F = 1.4 \times 10^{-4} \text{ tanecik başına saniyede H atomu.}$$

2.2

Yalnızca adsorpsiyon ve desorpsiyon olduğunda,

$$\frac{dN}{dt} = F - k_d N.$$

Kararlı durumda adsorpsiyon ile desorpsiyon birbirini dengeler:

$$N = \frac{F}{k_d} = \frac{1.4 \times 10^{-4}}{1.9 \times 10^{-3}} = 0.073684 \dots$$

Dolayısıyla,

$$N = 7.4 \times 10^{-2} \text{ tanecik başına atom.}$$

Bu, tanecikler veya zaman üzerinden alınmış bir ortalama değildir; tek tek taneciklerin taşıdığı atom sayıları tam sayıdır.

2.3

Soruda $k_r N^2$, tepkime yoluyla **atomların tüketilme** hızı olarak tanımlanmaktadır. Bu nedenle

$$\frac{dN}{dt} = F - k_d N - k_r N^2.$$

Kararlı durum koşulu şu denklemi verir:

$$k_r N^2 + k_d N - F = 0.$$

Yalnızca negatif olmayan kök fiziksel olarak anlamlıdır:

$$N = \frac{\sqrt{k_d^2 + 4k_r F} - k_d}{2k_r}.$$

Değerler yerine konulduğunda

$$N = \frac{\sqrt{(1.9 \times 10^{-3})^2 + 4(5.1 \times 10^4)(1.4 \times 10^{-4})} - 1.9 \times 10^{-3}}{2(5.1 \times 10^4)} = 5.2375 \times 10^{-5}.$$

Böylece

$$N = 5.2 \times 10^{-5} \text{ tanecik başına atom.}$$

2.4

Her molekülün oluşumu iki atom tükettiğinden, molekül oluşum hızı atom tüketim hızının yarısıdır:

$$R_A = \frac{1}{2} k_r N^2.$$

N 'nin yuvarlanmamış değeri kullanıldığında,

$$R_A = \frac{1}{2} (5.1 \times 10^4) (5.2375 \times 10^{-5})^2 = 6.9950 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}.$$

Dolayısıyla,

$$R_A = 7.0 \times 10^{-5} \text{ tanecik başına saniyede molekül.}$$

Kararlı durumdaki atom dengesi bir kontrol sağlar:

$$2R_A = F - k_d N.$$

2.5

Geçiş hızları şöyledir:

Geçiş	Hız
$0 \rightarrow 1$, adsorpsiyon	Fx_0
$1 \rightarrow 0$, desorpsiyon	$k_d x_1$
$1 \rightarrow 2$, adsorpsiyon	Fx_1
$2 \rightarrow 1$, desorpsiyon	$2k_d x_2$

Geçiş	Hız
$2 \rightarrow 0$, tepkime	$k_r x_2$

2 durumundan desorpsiyondaki iki çarpanı, atomlardan herhangi birinin desorbe olabilmesinden kaynaklanır. 2 durumundaki tepkime için,

$$\frac{1}{2}k_r m(m-1)x_m = \frac{1}{2}k_r(2)(1)x_2 = k_r x_2.$$

Getirilen iki atom sınırı nedeniyle 2 durumundan adsorpsiyon hariç tutulur. Her durum için gelen akıdan giden akı çıkarıldığında

$$\begin{aligned}\frac{dx_0}{dt} &= -Fx_0 + k_d x_1 + k_r x_2, \\ \frac{dx_1}{dt} &= Fx_0 - k_d x_1 - Fx_1 + 2k_d x_2, \\ \frac{dx_2}{dt} &= Fx_1 - 2k_d x_2 - k_r x_2.\end{aligned}$$

elde edilir. Toplam kesrin korunması için gerektiği gibi, bunların toplamı sıfırdır:

$$\frac{d}{dt}(x_0 + x_1 + x_2) = 0.$$

2.6

Kararlı durumda x_2 için yazılan denklem şunu verir:

$$Fx_1 = (2k_d + k_r)x_2.$$

Bunun sonucunda,

$$a \equiv \frac{x_2}{x_1} = \frac{F}{2k_d + k_r} = \frac{1.4 \times 10^{-4}}{2(1.9 \times 10^{-3}) + 5.1 \times 10^4} = 2.74510 \times 10^{-9}.$$

Böylece

$$\frac{x_2}{x_1} = 2.7 \times 10^{-9}.$$

x_0 için kararlı durum denklemi şunu verir:

$$Fx_0 = k_d x_1 + k_r x_2 = (k_d + k_r a)x_1.$$

Dolayısıyla,

$$b \equiv \frac{x_1}{x_0} = \frac{F}{k_d + k_r a} = \frac{F(2k_d + k_r)}{k_d(2k_d + k_r) + k_r F}.$$

Sayısal olarak,

$$b = 0.06862745 \dots,$$

dolayısıyla

$$\frac{x_1}{x_0} = 6.9 \times 10^{-2}.$$

2.7

Kesirler şu bağıntıları sağlar:

$$x_0 + x_1 + x_2 = 1, \quad x_1 = bx_0, \quad x_2 = abx_0.$$

Buradan

$$x_0 = \frac{1}{1+b+ab}, \quad x_1 = \frac{b}{1+b+ab}, \quad x_2 = \frac{ab}{1+b+ab}.$$

elde edilir. Yuvarlanmamış oranlar kullanıldığında,

$$x_0 = 0.935779816\dots, \quad x_1 = 0.064220184\dots, \quad x_2 = 1.7629069 \times 10^{-10}.$$

Böylece

$$x_0 \simeq 0.936, \quad x_1 \simeq 0.064, \quad x_2 \simeq 1.8 \times 10^{-10}.$$

x_2 'nin son derece küçük olması, iki atom taşıyan bir taneciğin bu durumdaki ömrünün çok kısa olduğunu yansıtır.

2.8

Her $2 \rightarrow 0$ tepkimesi bir molekül oluşturur. Bu geçişin hızı zaten molekül oluşum olaylarını saydığından

$$R_B = k_r x_2.$$

Dolayısıyla,

$$R_B = (5.1 \times 10^4)(1.7629069 \times 10^{-10}) = 8.990825 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1},$$

ya da

$$R_B = 9.0 \times 10^{-6} \text{ tanecik başına saniyede molekül.}$$

Buna karşılık gelen atom dengesi

$$F(x_0 + x_1) = k_d(x_1 + 2x_2) + 2R_B,$$

olup hesaplanan kesirler bu bağıntıyı sağlar.

2.9

Toplam adsorpsiyonla atom sağlanması ile özel olarak ikinci atomun gelişi birbirinden ayrıldığında aşağıdaki işaretlemeler elde edilir.

İfade	Model A	Model B	Hiçbir model
H atomlarının adsorpsiyonu hız belirleyicidir.	✓		
H ₂ moleküllerinin desorpsiyonu hız belirleyicidir.			✓
Bimoleküler yüzey tepkimesi hız belirleyicidir.			✓
İkinci H atomunun adsorpsiyonu hız belirleyicidir.		✓	
Adsorplanmış atom sayısından bağımsız olarak tepkimeye izin verilmesi, en az iki katlık bir hataya neden olur.	✓		
Adsorpsiyonun iki atomla sınırlanması, en az iki katlık bir hataya neden olur.			✓

Model A için desorpsiyonla atomların uzaklaşma hızı yalnızca

$$k_d N = (1.9 \times 10^{-3})(5.2375 \times 10^{-5}) = 9.95 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1},$$

olup $F = 1.4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ile karşılaştırıldığında ihmal edilebilir. Dolayısıyla modelde gelen atomların neredeyse tamamı tüketilir:

$$R_A \simeq \frac{F}{2}.$$

Oluşum hızını, adsorpsiyon yoluyla atom sağlanması belirler.

Model B için tek atom taşıyan bir tanecik, genellikle başka bir atom gelmeden önce atomunu kaybeder. İlgili ortalama süreler şöyledir:

$$\tau_{\text{arrival}} = \frac{1}{F} \simeq 7.1 \times 10^3 \text{ s}, \quad \tau_{\text{desorption}} = \frac{1}{k_d} \simeq 5.3 \times 10^2 \text{ s}.$$

İlk atom desorbe olmadan önce ikinci atomun gelme olasılığı

$$\frac{F}{F + k_d} = 0.0686 \simeq 6.9\%.$$

İki atom bir arada bulunduğu, aralarındaki tepkime son derece hızlıdır:

$$\tau_{\text{reaction}} = \frac{1}{k_r} \simeq 2.0 \times 10^{-5} \text{ s}.$$

Bu nedenle belirleyici yavaş olay, **ilk atom tanecik üzerinde kalmaya devam ederken ikinci bir atomun** adsorpsiyonudur. Nitekim k_r çok büyük olduğundan,

$$R_B \simeq Fx_1 \simeq \frac{F^2}{k_d + 2F}.$$

Yüzey tepkimesi her iki modelde de hızlıdır ve soru metninde yeni oluşan molekülün hızla desorbe olduğu açıkça varsayılmaktadır. Bu süreçlerin hiçbirisi hız belirleyici değildir.

Son olarak, verilen benzetim hızıyla karşılaştırıldığında

$$\frac{R_A}{R_{\text{sim}}} = \frac{6.9950 \times 10^{-5}}{9.4 \times 10^{-6}} = 7.44,$$

buna karşılık

$$\frac{R_B}{R_{\text{sim}}} = \frac{8.9908 \times 10^{-6}}{9.4 \times 10^{-6}} = 0.956.$$

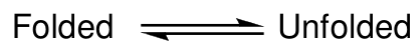
Model A, oluşum hızı için yaklaşık **7.4 kat** yüksek bir tahmin verir. Ortalama doluluğun kesirli olması geçerlidir; ancak N^2 kullanılması, iki atomun aynı tanecik üzerinde bir arada bulunması gerekliliğini temsil edemez. Model B bu gerekliliği açıkça uygular.

Model B'nin verdiği değer, benzetim değerinin yalnızca yaklaşık **%4.4 altındadır**. Dolayısıyla iki atom sınırı, bu koşullar altında iki katlık bir farka yaklaşan bir hataya yol açmaz.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 3: Protein Katlanması

Birçok küçük proteinin açılma tepkimesi aşağıdaki denge ile gösterilebilir:



Protein katlanma tepkimesinin tek basamakta gerçekleştiğini varsayabilirsiniz. Bu dengenin konumu sıcaklıkla değişir; erime sıcaklığı T_m , moleküllerin yarısının açılmış, yarısının ise katlanmış olduğu sıcaklık olarak tanımlanır.

Kimotripsin İnhibitörü 2 (CI2) proteininin $1.0 \mu\text{M}$ ($\text{M} = \text{mol dm}^{-3}$) derişimli bir örneğinin 356 nm dalga boyundaki floresans sinyalinin şiddeti, 58 ile 66 °C aralığında sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülmüştür:

Sıcaklık / °C	58	60	62	64	66
Floresans şiddeti (keyfî birimler)	27	30	34	37	40

Protein moleküllerinin tamamının katlanmış olduğu $1.0 \mu\text{M}$ derişimli bir örnek, 356 nm'de 21 birimlik bir floresans sinyali verir. Protein moleküllerinin tamamının açılmış olduğu $1.0 \mu\text{M}$ derişimli bir örnek ise 43 birimlik bir floresans sinyali verir.

3.1 Her bir türden kaynaklanan floresans şiddetinin o türün derişimiyle doğru orantılı olduğunu varsayarak, her sıcaklıkta bulunan açılmış moleküllerin kesrini, x , hesaplayınız.

3.2 Denge sabiti K için x cinsinden bir ifade yazınız ve buradan her sıcaklıktaki K değerini hesaplayınız.

3.3 Bu protein için T_m değerini tahmin ediniz (en yakın 1 °C'ye yuvarlayınız).

Proteinin açılma tepkimesi için ΔH° ve ΔS° değerlerinin sıcaklıkla değişmediği varsayılırsa:

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + C$$

Burada C bir sabittir.

3.4 Uygun bir grafik çizin ve bu grafikten proteinin açılma tepkimesi için ΔH° ve ΔS° değerlerini belirleyiniz.

[ΔH° ve ΔS° değerlerini hesaplayamadıysanız, sorunun sonraki kısımlarında aşağıdaki yanlış değerleri kullanınız:

$$\Delta H^\circ = 130 \text{ kJ mol}^{-1}; \Delta S^\circ = 250 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.]$$

3.5 Açılma tepkimesinin 25 °C'deki denge sabitini hesaplayınız.

[K değerini hesaplayamadıysanız, sorunun sonraki kısımlarında aşağıdaki yanlış değeri kullanınız: $K = 3.6 \cdot 10^{-6}$]

CI2 proteininin katlanma tepkimesinin birinci dereceden hız sabiti, açılmış protein içeren bir örneğin yeniden katlanmasına izin verildiğinde floresans şiddeti izlenerek belirlenebilir (genellikle çözeltinin pH'ı değiştirilir). Açılmış CI2'nin $1.0 \mu\text{M}$ derişimli bir örneğinin yeniden katlanmasına izin verildiğinde, protein derişimi 25 °C sıcaklıkta ölçülmüştür:

zaman / ms	0	10	20	30	40
derişim / μM	1	0.64	0.36	0.23	0.14

3.6 Uygun bir grafik çizin ve bu grafikten proteinin katlanma tepkimesinin 25 °C'deki hız sabitini, k_f , belirleyiniz.

[k_f değerini hesaplayamadıysanız, sorunun sonraki kısımlarında aşağıdaki yanlış değeri kullanınız: $k_f = 60 \text{ s}^{-1}$.]

3.7 Proteinin *açılma* tepkimesinin 25 °C'deki hız sabitini, k_u , belirleyiniz.

3.8 Proteinin katlanma tepkimesinin 20 °C'deki hız sabiti 33 s^{-1} 'dir. Proteinin katlanma tepkimesinin aktivasyon enerjisini hesaplayınız.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **3.1** Sırasıyla 58, 60, 62, 64, 66 °C sıcaklıklarında:

$$x = 0.273, 0.409, 0.591, 0.727, 0.864.$$

- **3.2**

$$K = \frac{x}{1 - x}$$

Buradan, aynı sıcaklık sırasıyla,

$$K = 0.375, 0.692, 1.44, 2.67, 6.33.$$

elde edilir.

- **3.3** $T_m \approx 61 \text{ °C}$.
- **3.4** $1/T$ 'ye karşı $\ln K$ grafiğini çiziniz:

$$\Delta H^\circ \approx +327 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \Delta S^\circ \approx +978 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

- **3.5** $K(25 \text{ °C}) \approx 7.0 \times 10^{-7}$.
- **3.6** Zamana karşı $\ln([U]_t/[U]_0)$ grafiğini çiziniz:

$$k_f \approx 49.6 \text{ s}^{-1} \approx 50 \text{ s}^{-1}.$$

- **3.7** $k_u \approx 3.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.
- **3.8** $E_a \approx 59 \text{ kJ mol}^{-1}$; grafikten yuvarlanarak elde edilen $k_f = 50 \text{ s}^{-1}$ kullanılırsa yaklaşık 60 kJ mol^{-1} .

Çözüm

F ve U , sırasıyla katlanmış ve açılmış kimotripsin inhibitörü 2'yi (C12) gösterebilir. Bunlar aynı proteinin farklı konformasyon durumlarıdır. Amino asit dizisi verilmediğinden, verilerden moleküler bir SMILES belirtimi elde edilemez; sıradan bir SMILES gösterimi, proteinin katlanmış ve açılmış konformasyonları arasındaki farkı tanımlamaz.

Aşağıdaki sayısal sonuçlar, beş noktanın tamamına en küçük kareler yöntemiyle doğru uydurularak elde edilmiştir; sonraki hesaplamalarda yuvarlanmamış uyum parametreleri korunmuştur.

$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ kullanıyoruz.

3.1 — Açılmış moleküllerin kesri

Açılmış moleküllerin kesri x ise, katlanmış moleküllerin kesri $1 - x$ 'tir. Floresans katkıları derişimle orantılı olduğundan ve toplandığından, ölçülen şiddet I şu şekildedir:

$$I = 21(1 - x) + 43x = 21 + 22x.$$

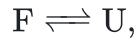
Dolayısıyla,

$$x = \frac{I - 21}{22}.$$

Sıcaklık / °C	I	x
58	27	$6/22 = 0.2727$
60	30	$9/22 = 0.4091$
62	34	$13/22 = 0.5909$
64	37	$16/22 = 0.7273$
66	40	$19/22 = 0.8636$

3.2 — Denge sabitleri

Yukarıda tanımlanan durum etiketleri kullanılarak yazılan açılma dengesi



için denge sabiti

$$K = \frac{[U]}{[F]}.$$

şeklindeir. Toplam protein derişimi c_{tot} ile gösterilirse,

$$[U] = xc_{\text{tot}}, \quad [F] = (1 - x)c_{\text{tot}},$$

dolayısıyla

$$K = \frac{x}{1 - x} = \frac{I - 21}{43 - I}.$$

Sıcaklık / °C	K
58	$6/16 = 0.375$
60	$9/13 = 0.6923$
62	$13/9 = 1.4444$
64	$16/6 = 2.6667$
66	$19/3 = 6.3333$

Bu denge sabitleri boyutsuzdur.

3.3 — Erime sıcaklığı

Erime sıcaklığında,

$$x = \frac{1}{2}, \quad K = 1.$$

Buna karşılık gelen floresans şiddeti

$$I_m = \frac{21 + 43}{2} = 32.$$

olur. Bu değer, 60 °C'deki 30 şiddeti ile 62 °C'deki 34 şiddeti arasındadır. Doğrusal interpolasyonla

$$T_m = 60 + \frac{32 - 30}{34 - 30}(62 - 60) = 61 \text{ °C}.$$

elde edilir. Dolayısıyla, en yakın dereceye yuvarlandığında,

$$\boxed{T_m = 61 \text{ °C}}.$$

3.4 — Açılma entalpisi ve entropisi

Termodinamik bağıntılar

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

ve

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

birlikte kullanıldığında

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R}.$$

elde edilir. Bu nedenle, mutlak sıcaklıkları kullanarak **düşey eksen**de $\ln K$, **yatay eksen**de ise K^{-1} **biriminde** $1/T$ **olacak şekilde** bir grafik çiziniz.

T / K	$1/T / \text{K}^{-1}$	$\ln K$
331.15	0.00301978	-0.98083
333.15	0.00300165	-0.36772
335.15	0.00298374	0.36772
337.15	0.00296604	0.98083
339.15	0.00294855	1.84583

Noktalar yaklaşık olarak azalan bir doğru üzerinde yer alır. En küçük kareler yöntemiyle doğru uydurulduğunda

$$\ln K = - (3.93049 \times 10^4 \text{ K}) \frac{1}{T} + 117.65318.$$

elde edilir. Eğim $-\Delta H^\circ / R$ olduğundan,

$$\Delta H^\circ = -R(\text{eğim}) \approx (8.314)(3.93049 \times 10^4) \text{ J mol}^{-1}.$$

Böylece,

$$\boxed{\Delta H^\circ \approx +327 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

Düşey eksen kesim noktası $C = \Delta S^\circ / R$ olduğundan,

$$\Delta S^\circ = RC \approx (8.314)(117.65318) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1},$$

ve dolayısıyla

$$\boxed{\Delta S^\circ \approx +978 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}.$$

Açılma endotermiktir ve standart entropi değişimi pozitiftir. Tutarlılığı kontrol etmek için, uydurulan doğru

$$T_m = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} \approx 334.07 \text{ K} = 60.92^\circ \text{C},$$

elde edilir; bu, 3.3 kısmıyla tutarlıdır.

3.5 — 25 °C'deki denge sabiti

25 °C'de,

$$T = 298.15 \text{ K}.$$

Uydurulan doğrunun denklemini doğrudan kullanmak, ekstrapolasyondaki yuvarlama hatalarını önler:

$$\ln K = -\frac{39304.939}{298.15} + 117.65318 = -14.1762.$$

Dolayısıyla,

$$K = e^{-14.1762} = 6.97 \times 10^{-7},$$

böylece

$$K(25^\circ \text{C}) \approx 7.0 \times 10^{-7}.$$

Denge büyük ölçüde katlanmış protein tarafından.

3.6 — Katlanma hız sabiti

Kinetik tablosundaki azalan derişimler açılmış proteine aittir. 25 °C'de dengedeki açılmış protein kesri yalnızca

$$x_{\text{eq}} = \frac{K}{1 + K} \approx 7.0 \times 10^{-7},$$

olduğundan, bu ölçümler boyunca ters yöndeki açılma ihmal edilebilir. Bu nedenle birinci dereceden katlanma denklemi

$$-\frac{d[U]}{dt} = k_f[U].$$

şeklindedir. İntegral alındığında

$$[U]_t = [U]_0 e^{-k_f t},$$

veya

$$\ln \left(\frac{[U]_t}{[U]_0} \right) = -k_f t.$$

elde edilir. **Düşey eksen**de $\ln([U]_t/[U]_0)$, **yatay eksen**de ise saniye cinsinden t olacak şekilde bir grafik çiziniz.

t / s	$[U]_t/[U]_0$	$\ln([U]_t/[U]_0)$
0.000	1.00	0.00000
0.010	0.64	-0.44629
0.020	0.36	-1.02165
0.030	0.23	-1.46968
0.040	0.14	-1.96611

Grafik, yaklaşık olarak orijinden geçen negatif eğimli bir doğrudur. En küçük kareler yöntemiyle doğru uydurulduğunda

$$\ln \left(\frac{[U]_t}{[U]_0} \right) = 0.01038 - (49.556 \text{ s}^{-1})t.$$

elde edilir. Sonuç olarak,

$$k_f = 49.6 \text{ s}^{-1} \approx 50 \text{ s}^{-1}.$$

Tersinirliği tam olarak hesaba katan bir yaklaşımda, logaritma alınmadan önce denge derişimi çıkarılır ve azalma sabiti $k_f + k_u$ olurdu. Bu verilerin hassasiyetinde söz konusu düzeltme ihmal edilebilir.

3.7 — Açılma hız sabiti

Dengede açılma ve katlanma hızları eşittir:

$$k_u[F]_{\text{eq}} = k_f[U]_{\text{eq}}.$$

Dolayısıyla,

$$\frac{k_u}{k_f} = \frac{[U]_{\text{eq}}}{[F]_{\text{eq}}} = K,$$

böylece

$$k_u = Kk_f.$$

Yuvarlanmamış sonuçlar kullanıldığında,

$$k_u = (6.9718 \times 10^{-7})(49.556 \text{ s}^{-1}) = 3.4549 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}.$$

Böylece,

$$k_u \approx 3.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}.$$

3.8 — Katlanmanın aktivasyon enerjisi

Arrhenius denklemi

$$k_f = Ae^{-E_a/(RT)}.$$

şeklindedir. Bu sıcaklık aralığında üstel öncesi çarpanın sabit olduğu varsayılırsa,

$$\ln \left(\frac{k_2}{k_1} \right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Burada,

$$\begin{aligned} T_1 &= 293.15 \text{ K}, & k_1 &= 33 \text{ s}^{-1}, \\ T_2 &= 298.15 \text{ K}, & k_2 &= 49.556 \text{ s}^{-1}. \end{aligned}$$

Dolayısıyla,

$$E_a = \frac{R \ln(k_2/k_1)}{1/T_1 - 1/T_2} = \frac{(8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \ln(49.556/33)}{(1/293.15 - 1/298.15) \text{ K}^{-1}}.$$

Buradan

$$E_a \approx 5.91 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1},$$

veya

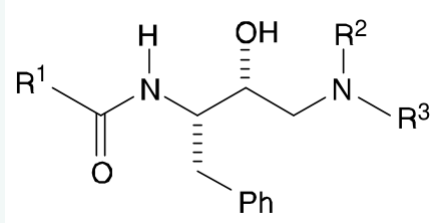
$$E_a \approx 59 \text{ kJ mol}^{-1}$$

elde edilir. Grafikten yuvarlanarak elde edilen $k_f = 50 \text{ s}^{-1}$ kullanıldığında, grafiksel hassasiyetle tutarlı olarak yaklaşık 60 kJ mol^{-1} bulunur.

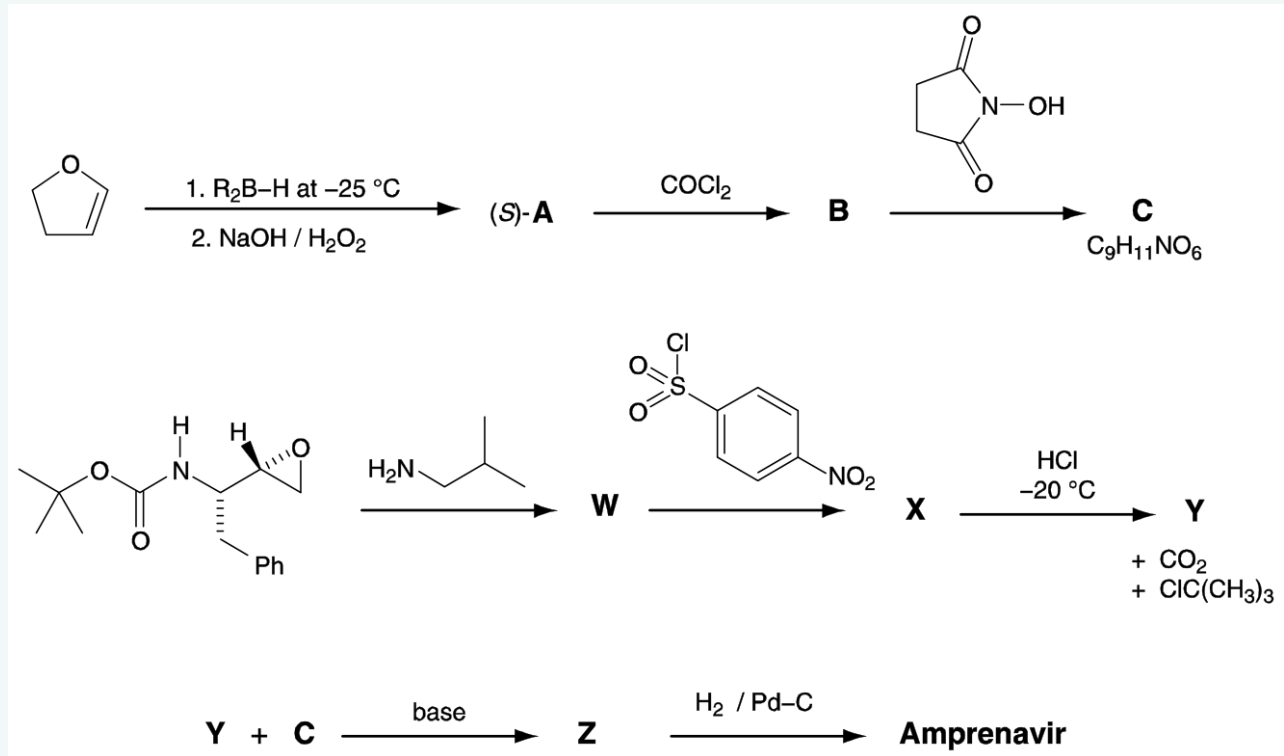
Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 4: Amprenavir Sentezi

Proteaz inhibitörleri olarak bilinen bir anti-HIV ilaç sınıfı, konak hücre içinde virüslerin bir araya getirilmesinde kullanılan enzimlerden birinin aktif bölgesini bloke ederek etki gösterir. Başarıyla kullanılan iki ilaç, *sakinavir* ve *amprenavir*, enzim içindeki geçiş durumunu taklit eden ve aşağıda gösterilen yapısal birimi içerir. Bu yapıda R^1 , R^2 ve R^3 , hidrojen dışındaki herhangi bir atomu veya grubu temsil edebilir.



Amprenavir, aşağıdaki yakınsak sentez şemasında gösterildiği gibi sentezlenebilir.



İlk basamakta kullanılan R_2B-H reaktifi kiraldır.

A ürünü, (*S*)-enantiyomeri olarak oluşur.

Amprenavirin ^1H NMR spektrumundaki sinyallerden üçü, D_2O ile çalkalandığında kaybolur: δ 4.2 (2H), δ 4.9 (1H) ve δ 5.1 (1H).

4.1 Aşağıdakiler için yapılar öneriniz:

a) **A, B, C, W, X, Y** ve **Z** ara ürünleri,

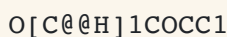
b) *Amprenavir*.

Yanıtlarınız her bir merkezdeki stereokimyayı açıkça göstermelidir.

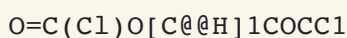
Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

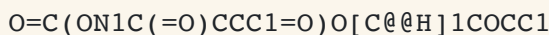
- **4.1(a), A — (3*S*)-Tetrahidrofuran-3-ol.**



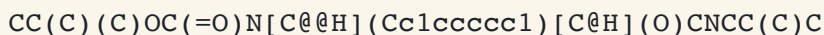
- **4.1(a), B — (3*S*)-Tetrahidrofuran-3-il kloroformat.**



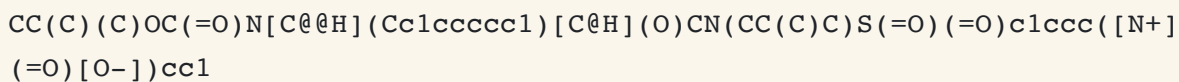
- **4.1(a), C — N-Süksinimidil (3*S*)-tetrahidrofuran-3-il karbonat, A'nın aktive edilmiş karbonatı.**



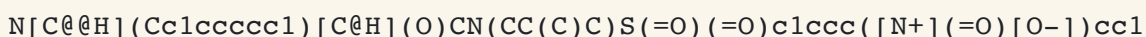
- **4.1(a), W — tert-Bütil [(2*S*,3*R*)-3-hidroksi-4-[(2-metilpropil)amino]-1-fenilbütan-2-il]karbamat.**



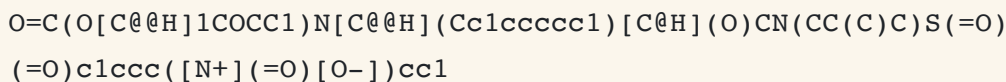
- **4.1(a), X — tert-Bütil [(2*S*,3*R*)-3-hidroksi-4-[(2-metilpropil)(4-nitrobenzensülfonil)amino]-1-fenilbütan-2-il]karbamat.**



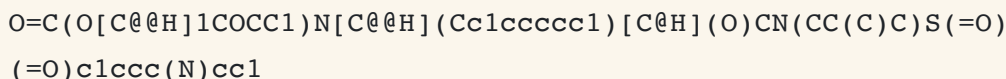
- **4.1(a), Y — N-[(2*R*,3*S*)-3-amino-2-hidroksi-4-fenilbütıl]-N-(2-metilpropil)-4-nitrobenzensülfonamid, serbest baz olarak gösterilmiştir.**



- **4.1(a), Z — (3*S*)-Tetrahidrofuran-3-il [(2*S*,3*R*)-3-hidroksi-4-[(2-metilpropil)(4-nitrobenzensülfonil)amino]-1-fenilbütan-2-il]karbamat.**



- **4.1(b), Amprenavir — Z'nin 4-amino analogu.** Tetrahidrofuran merkezi (3*S*) konfigürasyonundadır; amino alkol zinciri ise fenil grubunu taşıyan metilenden başlayarak numaralandırıldığında (2*S*, 3*R*) konfigürasyonuna sahiptir.



Çözüm

4.1(a): Ara ürünlerin belirlenmesi

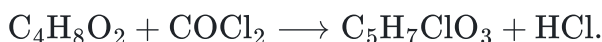
A: asimetrik hidroborasyon–oksidasyon.

Başlangıç alkeni **2,3-dihidrofuran**, $C_1COC=C_1$, bileşiğidir. Hidroborasyon, boru halka oksijeninden daha uzaktaki alken karbonuna, hidrojeni ise bu oksijene komşu karbona bağlar. Oksidasyon, konfigürasyon korunarak karbon–bor bağının yerine karbon–oksijen bağının oluşmasını sağlar.

Dolayısıyla ürün tetrahidrofuran-3-oldür. Soruda (*S*)-enantiyomerinin oluştuğu belirtildiğinden **A**, (*3S*)-**tetrahidrofuran-3-ol** olarak belirlenir.

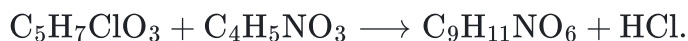
B ve C: aktive edilmiş bir karbonatın oluşumu.

A'nın alkol oksijeni, **fosgene**, $O=C(Cl)Cl$, saldırarak klorürü uzaklaştırır ve kloroformat **B**'yi oluşturur:

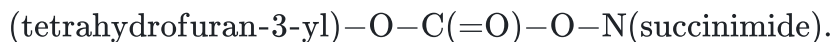


Burada hidrojen klorürün SMILES gösterimi Cl şeklindedir. Stereojenik karbon etkilenmediğinden **B**, (*3S*) konfigürasyonunu korur.

Bir sonraki reaktif **N-hidroksisüksinimid**, $ON_1C(=O)CCC1=O$, bileşiğidir. Bu bileşiğin hidroksil oksijeni, **B**'de kalan klorürün yerini alarak aktive edilmiş karbonat **C**'yi oluşturur:



Böylece **C**, şu bağlantıyı içerir:



Molekül formülü, verilen $C_9H_{11}NO_6$ formülüyle tam olarak aynıdır. Tepkime yine karbonil karbonunda gerçekleştiğinden tetrahidrofuranın stereomerkezi (*3S*) olarak kalır.

W: bölge seçici epoksit açılması.

Başlangıç epoksiti **tert-bütül [(1S)-1-[(2S)-oksiran-2-il]-2-feniletil]karbamat** bileşiğidir:



Nükleofil **2-metilpropan-1-amin (izobütilamin)**, $CC(C)CN$, bileşiğidir. Azot atomu, sterik engeli daha az olan uç epoksit karbonuna saldırır. Bu karbondaki karbon–oksijen bağı kopar; ardından gerçekleşen proton aktarımı, **W**'deki alkolü ve sekonder amini oluşturur:



Ortak dört karbonlu zinciri, fenil grubunu taşıyan metilenden başlayarak numaralandırınız: C2 korunmuş amino grubunu, C3 ise yeni oluşan hidroksil grubunu taşır.

Mevcut stereomerkezlerin hiçbirinde geometrik tersinme gerçekleşmez. Bununla birlikte, sübstitüe epoksit karbonunun CIP öncelikleri değiştiğinden, bu karbonun tanımlayıcısı *S*'den *R*'ye dönüşür:

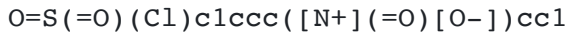
Sübstitüe epoksit karbonunda	Açılmadan sonra alkol karbonunda
1 : oksijen	1 : hidroksil oksijeni
2 : bir sonraki atomları O, H, H olan uç epoksit karbonu	2 : bir sonraki atomları N, C, H olan, amino grubu taşıyan komşu karbon
3 : bir sonraki atomları N, C, H olan, amino grubu taşıyan komşu karbon	3 : bir sonraki atomları N, H, H olan uç aminometil karbonu

Sübstitüe epoksit karbonunda	Açılmadan sonra alkol karbonunda
4 : hidrojen	4 : hidrojen

2 ve 3 önceliklerinin yer değiştirmesi, geometriyi değiştirmeden tanımlayıcıyı değiştirir. Sonuç olarak **W**, gerekli (*2S*, *3R*) konfigürasyonuna sahiptir.

X: sülfonamid oluşumu.

Reaktif **4-nitrobenzensülfonil klorür** bileşiğidir:



W'nin sekonder alifatik amini, kükürde saldırarak klorürü uzaklaştırır. Bu azot, karbamat azotundan veya alkol oksijeninden daha nükleofiliktir. N–H hidrojeni, 4-nitrobenzensülfonil grubuyla yer değiştirerek tersiyer sülfonamid **X**'i oluşturur:

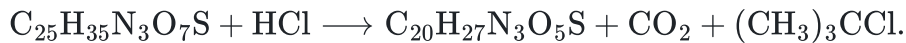


Hidroksil grubu ve her iki karbonun konfigürasyonu korunur.

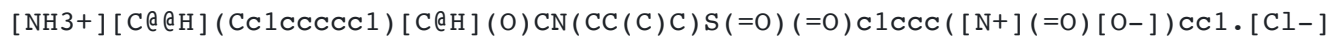
Y: Boc koruyucu grubunun uzaklaştırılması.

Hidrojen klorür, tert-bütoksikarbonil (Boc) grubunu uzaklaştırarak primer amini açığa çıkarır. Belirtilen yan ürünler **karbon dioksit**, $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, ve **2-kloro-2-metilpropan (tert-bütil klorür)**, $\text{CC}(\text{C})(\text{C})\text{Cl}$, bileşikleridir.

Y, nötr serbest baz biçiminde yazıldığında şu denkleştirilmiş denklem elde edilir:



Hidrojen klorür fazlası varlığında primer amino grubu protonlanır. Buna karşılık gelen **Y hidroklorür** şöyledir:



Bir sonraki basamakta kullanılan baz, amini kenetlenme tepkimesine girebilir hâle getirir.

Stereomerkezlerin hiçbirisi değişmez. **Y**'nin sülfonamid adındaki (*2R*, *3S*) tanımlayıcıları, yalnızca yan zincirin diğer uçtan numaralandırılmasından kaynaklanır.

Z: iki sentez parçasının kenetlenmesi.

Y'nin primer amini, **C**'nin karbonat karboniline saldırır. Tetrahedral ara ürünün çökmesiyle N-hidroksisüksinimidden türeyen ayrılan grup uzaklaşır ve karbamat **Z** oluşur:

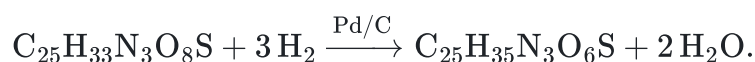


Alkole kıyasla amino grubu tercihen açılır. Bu nedenle ürün, serbest bir hidroksil grubunu korur ve amino alkol zincirini (*3S*)-tetrahidrofuran parçasına bağlayan bağlantıyı kazanır.

Üç stereomerkezin tümü konfigürasyonlarını korur: amino alkol zincirinde (*2S*, *3R*) ve tetrahidrofuran halkasında (*3S*).

4.1(b): Amprenavirin oluşumu ve belirlenmesi

Katalitik hidrojenasyon, **Z**'nin para-nitro grubunu amino grubuna indirger:



Hidrojenin SMILES gösterimi $[H][H]$, suyunki ise O şeklindedir. Hiçbir stereojenik karbon değişmez ve yukarıda verilen Amprenavir yapısı elde edilir.

Ürün, tam olarak dört değişebilir hidrojen içerir:

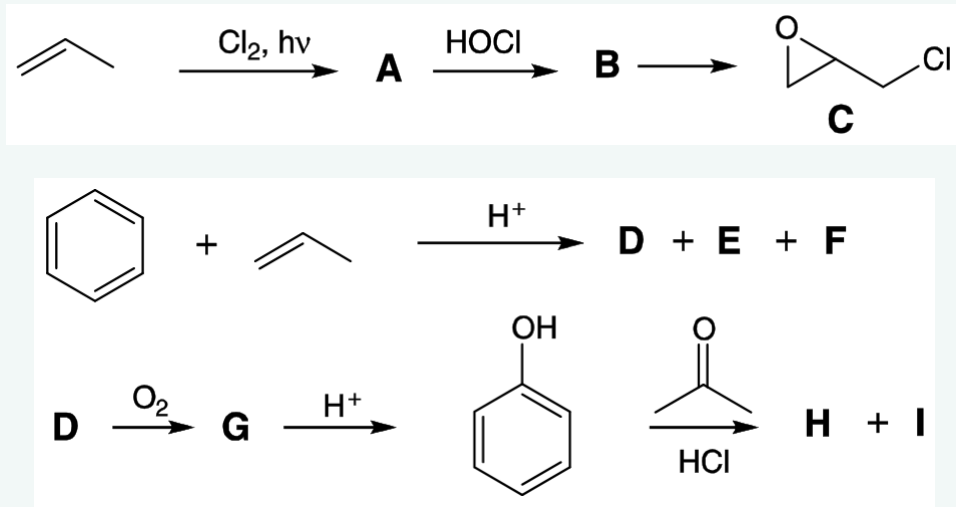
- Aromatik NH_2 grubu, $\delta 4.2$ 'deki **2H sinyalin**den sorumludur.
- Alkol OH ve karbamat NH grupları, $\delta 4.9$ ve $\delta 5.1$ 'deki **iki 1H sinyalin**den sorumludur.
- Sülfonamid azotunda hidrojen bulunmaz.

Yapıyı belirlemek için birer protona ait bu iki sinyalin ayrı ayrı atanması gerekmez; belirtilen değişim deneyi, bunları birlikte OH ve NH olarak tanımlar. D_2O ile muamele edildiklerinde kaybolmaları, önerilen ürünle uyumludur.

Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 5: Epoksi reçineleri

Epoksi reçinelerinin sentezi, dünya çapında milyarlarca dolarlık bir endüstridir. Epoksi reçineleri, bir bis-epoksidin bir diaminle tepkimesinden sentezlenen yüksek performanslı yapıştırıcılardır. Bis-epoksit, **H** ve epiklorohidrin **C** kullanılarak hazırlanır. **C** ve **H** bileşikleri aşağıdaki şemalara göre sentezlenebilir.



Epiklorohidrin **C**'nin sentezi, propenin ışık varlığında klorla tepkimesiyle başlar.

5.1 A ve **B**'nin yapılarını çiziniz.

5.2 B'nin epiklorohidrin **C**'ye dönüştürülmesi için uygun bir reaktifin formülünü veriniz.

H'nin sentezi, benzenin bir asit katalizörü varlığında propenle tepkimesiyle başlar; bu tepkimede ana ürün olarak **D**, yan ürünler olarak **E** ve **F** oluşur.

5.3 Aşağıdaki verilerden yararlanarak **D**, **E** ve **F**'nin yapılarını çiziniz:

D: Elementel bileşim: C %89.94, H %10.06; ^{13}C NMR spektrumunda 6 sinyal.

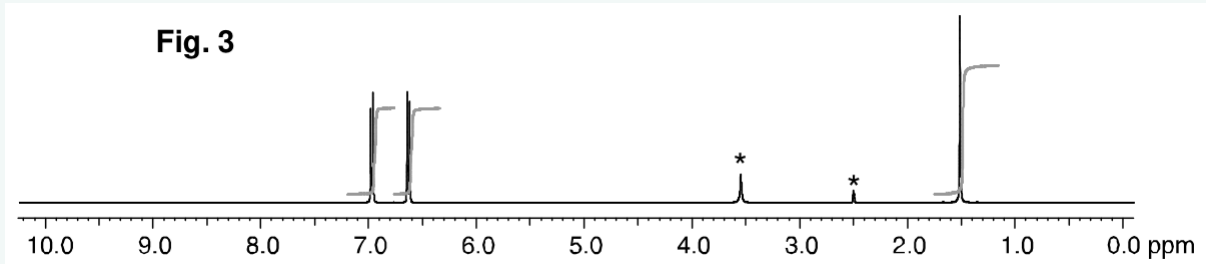
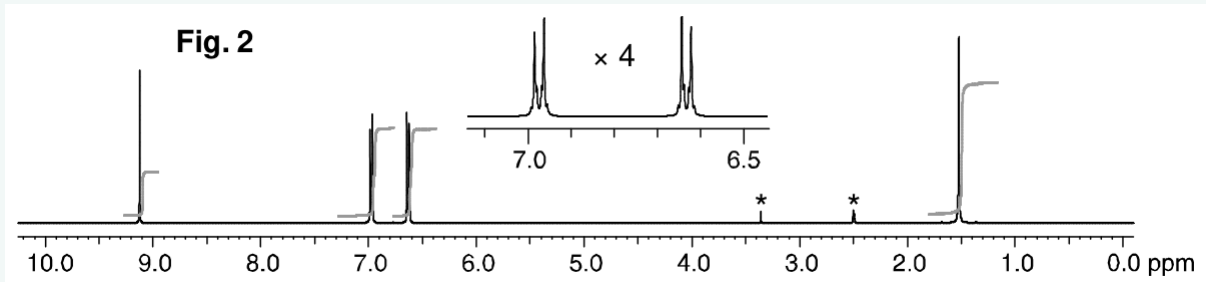
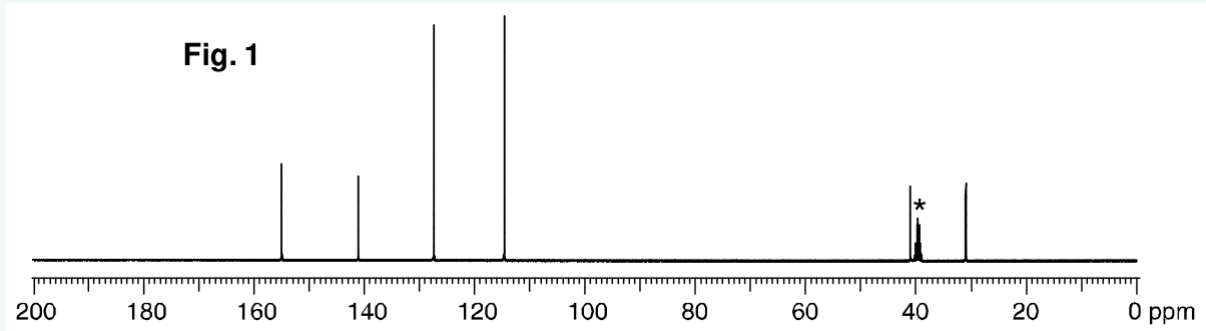
E: Elementel bileşim: C %88.82, H %11.18; ^{13}C NMR spektrumunda 4 sinyal.

F: Elementel bileşim: C %88.82, H %11.18; ^{13}C NMR spektrumunda 5 sinyal.

D'nin sıcak bir çözeltisinden oksijen gazı geçirilmesiyle **G** elde edilir; **G**, asitle muamele edildiğinde fenol (hidroksibenzen) ve aseton (propanon) verir. **G**, nişastalı iyodür kâğıdının rengini beyazdan koyu maviye dönüştürür. **G**'nin ^{13}C NMR spektrumunda 6 sinyal ve ^1H NMR spektrumunda şu sinyaller vardır: δ 7.78 (1H, s), 7.45 – 7.22 (5H, m), 1.56 (6H, s); D_2O eklenmesi, $\delta = 7.78$ konumundaki sinyalin kaybolmasına yol açar.

5.4 **G**'nin yapısını çiziniz.

Fenol ve asetonun hidroklorik asitle muamele edilmesiyle **H** bileşiği elde edilir. **H**'nin ^{13}C NMR spektrumu Şekil 1'de gösterilmiştir. ^1H NMR spektrumu, 6.5 – 7.1 ppm bölgesinin dört kat büyütülmüş hâliyle birlikte Şekil 2'de gösterilmiştir. Bir damla D_2O eklendikten sonraki ^1H NMR spektrumu Şekil 3'te gösterilmiştir. Çözücünden kaynaklanan pikler yıldız işareti (*) ile belirtilmiştir.



5.5 **H**'nin yapısını çiziniz.

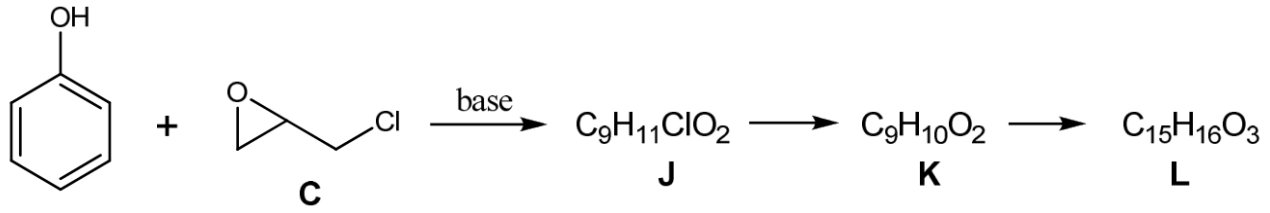
5.6 **H**'nin bölge seçici oluşumunu açıklayan bir fenol rezonans yapısı çiziniz.

Fenolün asetonla tepkimesinde ikinci bir bileşik olan **I** de oluşur. **I**'nin ^{13}C NMR spektrumunda 12 sinyal vardır. ^1H NMR spektrumunda şu sinyaller bulunur:

δ 7.50 – 6.51 (8H, m), 5.19 (1H, s), 4.45 (1H, s), 1.67 (6H, s); D_2O eklenmesi, $\delta = 5.19$ ve 4.45 konumlarındaki sinyallerin kaybolmasına yol açar

5.7 **I** için bir yapı çiziniz.

Fazla miktarda fenol, baz varlığında epiklorohidrin **C** ile tepkimeye girerek ^{13}C NMR spektrumunda 6 sinyal bulunan **L** bileşiğini verir. Tepkime tamamlanmadan durdurulursa **J** ve **K** bileşikleri de izole edilebilir. **L** bileşiği **K** bileşiğinden, **K** bileşiği ise **J** bileşiğinden oluşur.



5.8 J, K ve L'nin yapılarını çiziniz.

H'nin çok fazla miktarda epiklorohidrin **C** ve baz ile muamele edilmesiyle monomerik bir bis-epoksit olan **M** elde edilir. **M**, klor atomu veya OH grubu içermez.

5.9 M'nin yapısını çiziniz.

H'nin az miktarda fazla epiklorohidrin ve baz ile muamele edilmesiyle **N** elde edilir. **N** şu biçimdedir: uç grup 1-[tekrarlanan birim]_n-uç grup 2; burada *n* yaklaşık 10 – 15'tir. **N**, klor atomu içermez ve tekrarlanan birim başına bir OH grubu içerir.

5.10 N'nin yapısını yukarıda belirtilen biçimde çiziniz:

(uç grup 1-[tekrarlanan birim]_n-uç grup 2).

5.11 Bis-epoksit M'nin etan-1,2-diamin ile tepkimesinden oluşan polimerik epoksi reçinesi O'nun tekrarlanan birimini çiziniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

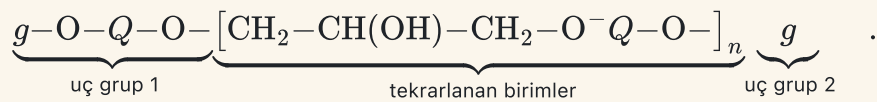
Aşağıdaki polimer yapılarında [*], gerçek bir atomu değil, bir bağlanma noktasını gösterir. Şu tanımları yapalım:

- **Q: 4,4'-izopropilidendifenilen grubu**, [*]c1ccc(C(C)(C)c2ccc([*])cc2)cc1. Her bir dış bağlanma noktası, merkezdeki C(CH₃)₂ grubuna göre para konumundadır.
- **g: halkaya ait olmayan metilen karbonu üzerinden bağlanan glisidil (oksiran-2-ilmetil) grubu**, [*]CC1CO1.

Koşullar mutlak stereokimiyayı belirtmemektedir. Bu nedenle kiral ürünlerin SMILES gösterimlerinde konfigürasyon belirtilmemiştir; rasemik ürünler veya stereoisomer karışımları kastedilmektedir.

- **5.1 — A: alil klorür, 3-kloroprop-1-en**, C=CCC1. **B: 1,3-dikloropropan-2-ol**, OC(CC1)CC1.
- **5.2 — Uygun bir reaktif sodyum hidroksittir**, NaOH, [Na+].[OH-].
- **5.3 — D: kümen (propan-2-ilbenzen)**, CC(C)c1ccccc1. **E: 1,4-diizopropilbenzen**, CC(C)c1ccc(C(C)C)cc1. **F: 1,2-diizopropilbenzen**, CC(C)c1ccccc1C(C)C.
- **5.4 — G: kümen hidroperoksit**, CC(C)(OO)c1ccccc1.

- **5.5 — H: bisfenol A, 2,2-bis(4-hidroksifenil)propan**, CC(C)
(c1ccc(O)cc1)c1ccc(O)cc1.
- **5.6 — Fenolün para-karbanyonik, oksonyum rezonans katkı yapısı**,
[OH+]=C1C=C[CH-]C=C1: oksijen pozitif yük taşır ve oksijene göre para konumundaki karbon negatif yük taşır.
- **5.7 — I: bisfenol A'nın orto/para izomeri olan 2-(2-hidroksifenil)-2-(4-hidroksifenil)propan**, CC(C)(c1ccccc1O)c1ccc(O)cc1.
- **5.8 — J: 1-kloro-3-fenoksipropan-2-ol**, OC(CC1)COc1ccccc1. **K: fenil glisidil eter, 2-(fenoksimetil)oksiran**, c1ccc(OCC2CO2)cc1. **L: 1,3-difenoksipropan-2-ol**, OC(COc1ccccc1)COc1ccccc1.
- **5.9 — M: bisfenol A diglisidil eter (DGEBA)**, CC(C)
(c1ccc(OCC2CO2)cc1)c1ccc(OCC2CO2)cc1.
- **5.10 — N: glisidil uç gruplu bisfenol A-epiklorohidrin oligomeri**,



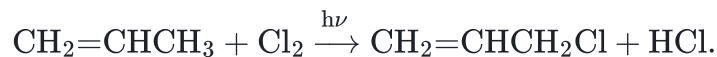
Tekrarlanan parçasının SMILES gösterimi [*]CC(O)COc1ccc(C(C)(C)c2ccc(O[*])cc2)cc1 şeklindedir.

- **5.11 — O: etan-1,2-diamin ile kürlenmiş DGEBA reçinesi.** Halkaları açılmış DGEBA köprüsü [*]CC(O)COc1ccc(C(C)(C)c2ccc(OCC(O)C[*])cc2)cc1 şeklindedir. Tamamen tepkimeye girmiş diamin bağlantı noktaları [*]N([*])CCN([*])[*] şeklindedir ve her azot bu tür iki köprüye bağlıdır. Kalan N-H bağlarının daha ileri tepkimelerinden önceki başlangıç doğrusal tekrarlanan birim [*]NCCNCC(O)COc1ccc(C(C)(C)c2ccc(OCC(O)C[*])cc2)cc1 şeklindedir.

Çözüm

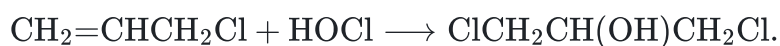
5.1 — Alilik klorlama ve klorohidrin oluşumu

Propen, C=CC, şemada öngörülen fotokimyasal koşullarda klorla, C1C1, alilik yer değiştirme tepkimesine girer. Bir alilik hidrojenin yer değiştirmesiyle **A**, alil klorür, elde edilir:



Birlikte oluşan diğer ürün hidrojen klorürdür, C1.

Ardından hipokloröz asit, OC1, çift bağa katılır. Beklenen ana klorohidrin ürününde hidroksil grubu, daha fazla sübstitüe olmuş alken karbonuna bağlıdır:

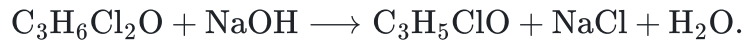


Dolayısıyla **B**, merkezde hidroksil taşıyan bir karbon ve iki özdeş klorometil grubu içerir.

5.2 — Epiklorohidrin oluşumu

Sodyum hidroksit, **B**'yi alkoksidi olan **1,3-dikloropropan-2-olata**, $[O-]C(CC1)CC1$, dönüştürür. Oksijen, komşu klorometil karbonlarından birine molekül içi saldırıda bulunur; klorürü, $[Cl-]$, uzaklaştırarak üç üyeli epoksit halkasını oluşturur.

Ürün **C**, **epiklorohidrin, 2-(klorometil)oksirandır**, $C1CC1CO1$. Denkleştirilmiş toplam tepkime denklemi şöyledir:



Diğer ürünler sodyum klorür, $[Na+] \cdot [Cl-]$, ve sudur, O . **B**'nin iki eşdeğer klorometil grubu, rasemik **C** oluşumuna yol açar.

5.3 — Alkilbenzenlerin belirlenmesi

Karbon için 12.01 g mol^{-1} ve hidrojen için 1.008 g mol^{-1} standart atomik molar kütleleri kullanıldığında, 100.00 g numune için şu değerler elde edilir:

Bileşik	Karbon atomlarının madde miktarı	Hidrojen atomlarının madde miktarı	H:C atom oranı
D	$89.94/12.01 = 7.489 \text{ mol}$	$10.06/1.008 = 9.980 \text{ mol}$	1.333
E, F	$88.82/12.01 = 7.396 \text{ mol}$	$11.18/1.008 = 11.09 \text{ mol}$	1.500

Benzenin, $c1ccccc1$, k propen molekülüyle alkillenmesi sonucunda şu molekül formülü elde edilir:

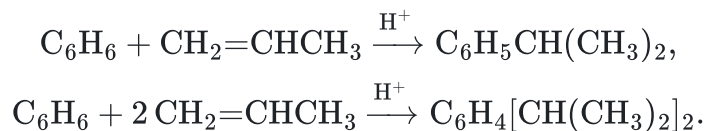


Buna göre,

$$\frac{6+6k}{6+3k} = \begin{cases} 4/3 & \Rightarrow k=1, \\ 3/2 & \Rightarrow k=2. \end{cases}$$

Dolayısıyla **D**, C_9H_{12} formülüne sahipken **E** ve **F**, $C_{12}H_{18}$ formülüne sahiptir.

Asit katalizörü bir hidrojen iyonu, $[H+]$, gösterilir. Propenin protonlanması, **propan-2-il kasyonu**, $C[CH+]C$, olarak gösterilen ikincil bir izopropil elektrofil oluşturur. Bu nedenle elektrofilik aromatik yer değiştirme ile izopropil grupları bağlanır:



İkinci denklem orto ve para ürünlerinin her biri için ayrı ayrı geçerlidir.

Karbonlarının eşdeğerlikleri, yapıların belirlenmesini sağlar:

Bileşik	Aromatik karbon ortamları	Yan zincir karbon ortamları	Toplam
D: kümen	4: ipso, orto, meta, para	2: metin ve eşdeğer metiller	6
E: para-diizopropilbenzen	2: süstitüe olmuş ve proton taşıyan karbonlar	2	4
F: orto-diizopropilbenzen	3: üç eşdeğer çift	2	5

Meta izomerinde dört aromatik ortam ve toplam altı karbon sinyali bulunacağından bu izomer **E** veya **F** ile uyumsuz. Formüller ayrıca verilen element yüzdelelerini belirtilen hassasiyetle yeniden verir.

5.4 — Kümen hidroperoksit

Kümenin benzilik konumunun dioksijen, O=O, ile yükseltgenmesi sonucunda **G** oluşur:

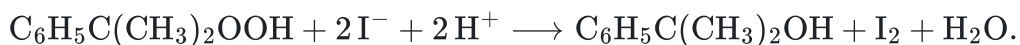


Veriler bir hidroperoksit yapısını destekler:

- Beş aromatik proton, tek sübstitüentli bir fenil grubunu gösterir.
- $\delta = 1.56$ konumundaki 6H singleti, hidrojen taşımayan bir karbona bağlı iki eşdeğer metil grubuna karşılık gelir.
- $\delta = 7.78$ konumundaki değişebilir 1H singleti, hidroperoksit protonudur.
- Dört aromatik karbon ortamı, bir merkez karbon ve bir metil ortamı, altı ^{13}C sinyali verir.

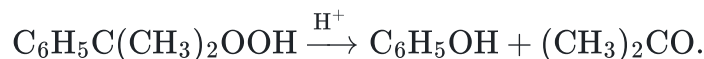
Bir hidroperoksit, iyodürü iyoda yükseltgeyerek koyu mavi nişasta–iyot renk tepkisini oluşturur.

Denkleştirilmiş bir tepkime denklemi şöyledir:



Burada iyodür [I^-], iyot I_2 ve organik indirgenme ürünü **kümil alkol, 2-fenilpropan-2-ol**, CC(C)(O)c1ccccc1, şeklindedir.

G'nin asit katalizli Hock yeniden düzenlenmesiyle **fenol**, Oc1ccccc1, ve **aseton**, CC(=O)C, oluşur:



5.5 — Bisfenol A

İki fenol molekülü, bir aseton molekülüyle kondenzasyona girerek bir su molekülü açığa çıkarır:



H'de her hidroksil grubu, merkezdeki izopropiliden grubuna göre **para** konumundadır.

Spektrumlar simetriyi ve sübstitüsyon düzenini ortaya koyar:

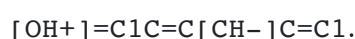
Yaklaşık ^1H kimyasal kayması	İntegral	Atama
9.1 ppm	2H	İki eşdeğer fenolik OH grubu
7.0 ppm	4H	Bir aromatik proton grubu
6.65 ppm	4H	Diğer aromatik proton grubu
1.55 ppm	6H	İki eşdeğer metil grubu

İki aromatik proton grubu, eşdeğer para-disübstitüe halkaların karakteristik örüntüsünü verir. **Döteryum oksit**, [2H]O[2H], eklenmesi, hidrojen–döteryum değişimi yoluyla OH rezonansını ortadan kaldırır.

Yıldızla işaretlenmiş çözücü pikleri hariç tutulduğunda, ^{13}C spektrumu altı sinyal içerir: dört aromatik ortam, merkezdeki kuaterner karbon ve eşdeğer metil karbonları. Böylece bileşiğin **bisfenol A** olduğu belirlenir.

5.6 — Rezonans ve bölge seçicilik

Şu katkı yapısını kullanınız:



Yapıyı tam olarak çizmek için hidroksil taşıyan halka karbonunu 1 olarak numaralandırınız:

- 1 numaralı karbondan oksijene bir çift bağ çiziniz; oksijen hidrojenini korur ve pozitif yük taşır.
- Halkada 2–3 ve 5–6 numaralı karbonlar arasına çift bağlar çiziniz.
- Oksijene göre para konumundaki 4 numaralı karbona negatif yük yerleştiriniz; bu karbon hidrojenini korur.

Elektron akışı, oksijenin bir ortaklanmamış elektron çiftini oksijen–karbon bağına vermesi ve buna eşlik eden halka π elektronlarının para karbonuna doğru hareketidir. Bu, ayrı bir tepkime ürünü değil, fenolün bir rezonans katkı yapısıdır.

Bu yapı, para konumunda artmış elektron yoğunluğunu gösterir. Benzer katkı yapıları orto konumlarında da elektron yoğunluğunu artırır. Bu nedenle fenol, elektrofilik yer değiştirmeyi orto ve para konumlarına yönlendirir; sterik engelin daha az olduğu para konumları **H** oluşumunu destekler.

5.7 — Orto/para bisfenol izomeri

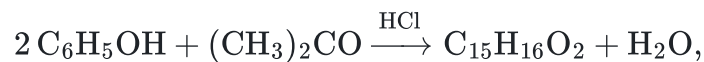
I bileşiğinde eşdeğer olmayan iki fenolik OH grubu bulunur: bunların ayrı ayrı gözlenen $1H$ singletleri, döteryum oksit eklendikten sonra kaybolur. Sekiz aromatik protonu ve altı eşdeğer metil protonu, başka bir bisfenol A izomeriyle uyumludur.

Karbon sinyali sayısı, orto/para yapısını ayırt eder:

$$\underbrace{6}_{\text{orto-disüstitüe halka}} + \underbrace{4}_{\text{para-disüstitüe halka}} + \underbrace{1}_{\text{merkez karbon}} + \underbrace{1}_{\text{eşdeğer metiller}} = 12.$$

Dolayısıyla bir hidroksil grubunu merkez karbon süstitüentine göre **orto**, diğerini ise **para** konumunda çiziniz.

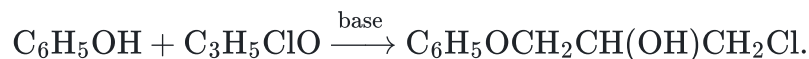
Denkleştirilmiş kondenzasyon tepkimesi şöyledir:



burada $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$ ürünü, **I** için belirtilen bağlanma düzenine sahiptir.

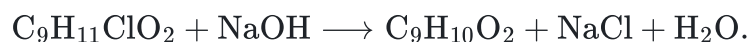
5.8 — Klorohidrin, glisidil eter ve dieter

Baz, **fenoksit iyonunu**, $[\text{O}-]\text{c1ccccc1}$, oluşturur; bu iyon **C**'nin epoksit halkasının daha az süstitüe olmuş karbonuna saldırır. Halka açılması ve proton aktarımı sonucunda **J** elde edilir:



Bu ürün, beklendiği gibi $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ClO}_2$ formülüne sahiptir.

Ardından baz, klorürün molekül içi yer değiştirmeye uzaklaşmasını sağlayarak epoksit **K**'yi oluşturur:



Fenoksitin bir sonraki saldırısı, **K**'nin halkasını uç epoksit karbonundan açar:



Oluşan **L**, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3$ formülüne sahiptir. İki ucu özdeş olduğundan altı karbon sinyali şunlardan oluşur:

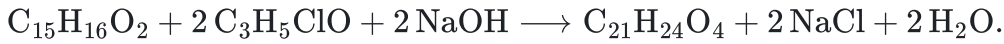
4 fenil ortamı + 1 eşdeğer metilen ortamı + 1 merkez hidroksimetin ortamı.

5.9 — Monomerik bis-epoksit

H'nin her fenolik grubu, 5.8'de ortaya konan klorohidrin oluşumu/halka kapanması dizisinden geçer. Epiklorohidrin çok fazla miktarda kullanıldığında her iki uç da glisidil etere dönüşerek **M**'yi verir.

Her para konumunda, bir oksiran halkasına $-\text{O}-\text{CH}_2-$ bağıyla bağlanmış bir bisfenol A iskeleti çiziniz. Oksiran oksijeni, kendisine komşu metin karbonu ile uç metilen karbonu arasında köprü oluşturur.

Denkleştirilmiş toplam tepkime şöyledir:



M'deki dört oksijen atomu, iki aril eter oksijeni ve iki epoksit oksijenidir. OH grubu veya klor atomu yoktur.

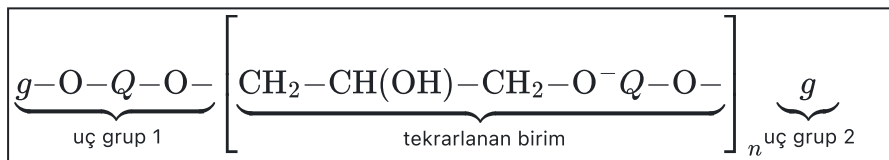
5.10 — Oligomer ve uç grupları

Epiklorohidrin daha az miktarda fazla kullanıldığında, fenolik gruplar başka moleküllerdeki glisidil epoksit gruplarını da açar. Bu tür her zincir uzama adımı şu bağlantıyı oluşturur:



bu bağlantı tam olarak bir ikincil alkol grubu içerir.

İstenen yapı şöyledir:



Bağlanma noktalarını içeren parça SMILES gösterimleri şöyledir:

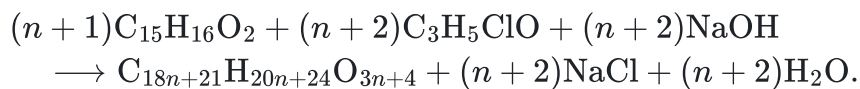
Parça	SMILES
Uç grup 1: glisidillenmiş bisfenol A eter ucu	<chem>CC(C)(c1ccc(OCC2CO2)cc1)c1ccc(O[*])cc1</chem>
Tekrarlanan birim	<chem>[*]CC(O)COc1ccc(C(C)(C)c2ccc(O[*])cc2)cc1</chem>
Uç grup 2: glisidil grubu	<chem>[*]CC1CO1</chem>

Eşleşen bağlanma noktalarına komşu atomları, yer tutucu atomları çıkararak birleştiriniz. Her iki uç da epoksittir. Her tekrarlanan birim bir OH grubu sağlar ve hiç klor kalmaz. $n = 0$ alındığında yeniden **M** elde edilir; bu da uç grup atamasını doğrular.

Tekrarlanan birimin formülü $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_3$, oligomerin tamamının formülü ise şöyledir:



Elde edilmişin denkleştirilmiş tepkimesi şöyle yazılabilir:



$n = 10-15$ için yapıya katılan epiklorohidrin:bisfenol A ideal oranı şöyledir:

$$\frac{n+2}{n+1} = 1.063-1.091 \text{ mol mol}^{-1},$$

bu da epiklorohidrinin molce az miktarda fazla kullanılmasıyla uyumludur.

5.11 — Aminle halka açılması ve çapraz bağlanma

Etan-1,2-diamin, NCCN , her epoksidin daha az sübstitüe olmuş karbonuna saldırır. Epoksit oksijeni bir OH grubuna dönüşürken saldırıya uğrayan uç karbon bir karbon–azot bağı oluşturur. Küçük bir molekül ayrılmaz.

Her iki halkası da açılmış **M** köprüsünü P olarak şöyle tanımlayalım:



parça SMILES gösterimi şöyledir:

[*]CC(O)COc1ccc(C(C)(C)c2ccc(OCC(O)C[*])cc2)cc1.

Her amino azotu bir kez tepkimeye girerse, doğrusal katılma ürününün tekrarlanan birimi şöyledir:



Parça SMILES gösterimi şöyledir:

[*]NCCNCC(O)COc1ccc(C(C)(C)c2ccc(OCC(O)C[*])cc2)cc1.

Karşılık gelen tekrarlanan birimin bileşimi doğrudan katılmayla elde edilir:



Her azotta hâlâ bir N–H bağı vardır. Bu ikincil aminler başka epoksit halkalarını da açarak çapraz bağlar oluşturabilir. Tamamen tepkimeye girmiş reçinede her azotun karbonlara yaptığı üç bağ vardır: biri etilen köprüsüne, ikisi ise halkası açılmış epoksitlerin metilen gruplarına.

Bu ağ yapısı motifini tam olarak çizmek için:

1. $-\text{CH}_2-\text{CH}_2^-$ ile birbirine bağlanmış iki azot atomu çiziniz.
2. Her azota, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}^-$ kollarına uzanan iki ek bağ çiziniz.
3. Her kolu Q üzerinden, ardından başka bir $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2^-$ kolu üzerinden reçinenin başka bir yerindeki bir azota kadar devam ettiriniz.

Dört bağlanma noktalı temsili bir yapısal hücre şöyledir:

[* : 1]N(CCN([* : 2])CC(O)COc1ccc(C(C)(C)c2ccc(OCC(O)C[* : 3])cc2)cc1)CC(O)COc3ccc(C(C)(C)c4ccc(OCC(O)C[* : 4])cc4)cc3.

1 ve 2 numaralı bağlanma noktaları azotlarda; 3 ve 4 numaralı bağlanma noktaları metilen karbonlarında sonlanır. Azot uçlarını başka hücrelerin metilen uçlarına bağlayınız. Bu, yerel kovalent bağlanma düzenini tanımlar; uzun menzilli çapraz bağ düzeninin periyodik olması gerekmez.

Tamamen tepkimeye girmiş bir hücre, diamin başına iki **M** molekülü içerir; çünkü bir diamin dört reaktif N–H bağı sağlar:

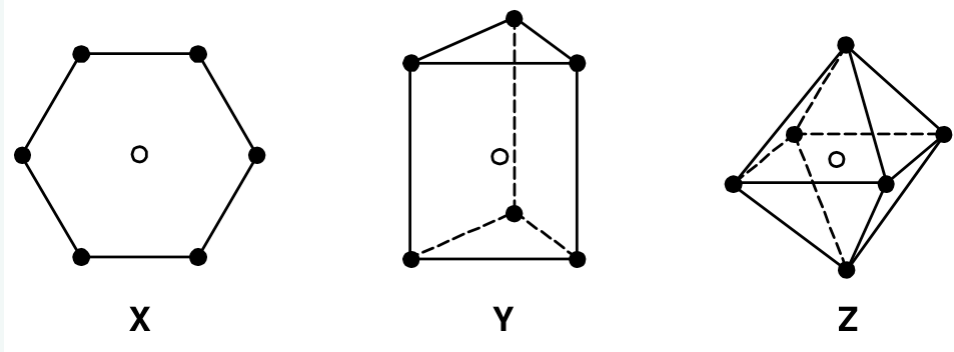


Dört yeni oluşmuş OH grubu içerir ve hiç N–H bağı kalmaz.

Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 6: Geçiş metali kompleksleri

Alfred Werner, koordinasyon sayısı altı olan metal komplekslerinin yapısını belirlemek için 'izomer sayma' tekniğini kullanmıştır. Ele aldığı geometrilerden üçü aşağıda gösterilmiştir.



Her yapıda boş daire merkez metal atomunun konumunu, dolu daireler ise ligandların konumlarını göstermektedir. **X** yapısı altıgen düzlemsel, **Y** yapısı üçgen prizmatik ve **Z** yapısı oktahedraldir.

Bu üç geometrinin her biri için, ligandların tamamı aynı olduğunda, yani kompleksin genel formülü MA_6 olduğunda, yalnızca bir yapı vardır. Ancak akiral A ligandları bir veya daha fazla akiral ligandla yer değiştirdiğinde, her yapının geometrik izomerler oluşturması mümkün olabilir. Geometrik izomerlerden bir veya daha fazlasının optikçe aktif olması ve enantiyomer çiftleri hâlinde bulunması da mümkündür.

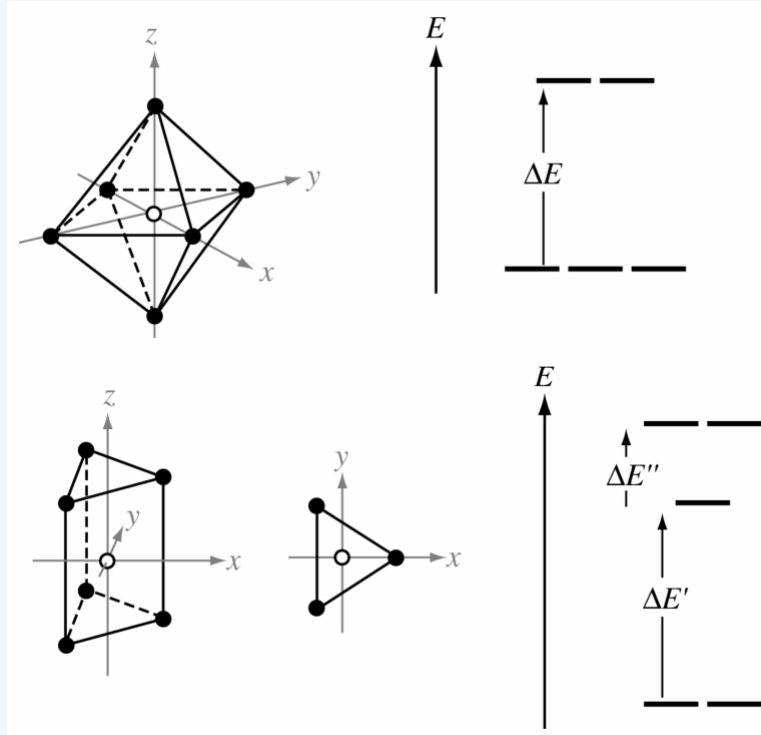
6.1 Tek dişli A ligandları tek dişli B ligandlarıyla veya C–C ile gösterilen simetrik iki dişli ligandlarla yer değiştirdiğinde, **X**, **Y** ve **Z** yapılarının her biri için kaç geometrik izomer oluşabileceğini belirtmek üzere aşağıdaki tabloyu doldurunuz. İki dişli C–C ligandı yalnızca komşu konumlardaki iki atom arasında, yani **X**, **Y** ve **Z** yapılarında bir çizgiyle bağlanmış konumlar arasında bağlantı kurabilir.

Her durumda geometrik izomer sayısını ayrılan boşluğa yazınız. İzomerlerden biri bir enantiyomer çifti hâlinde bulunuyorsa kutuya bir yıldız, *, ekleyiniz. İki enantiyomer çifti hâlinde bulunuyorsa iki yıldız ekleyiniz ve bu şekilde devam ediniz. Örneğin, belirli bir yapının beş geometrik izomeri olduğunu ve bunlardan üçünün enantiyomer çiftleri hâlinde bulunduğunu düşünüyorsanız 5 *** yazınız.

Öngörülen geometrik izomer sayısı

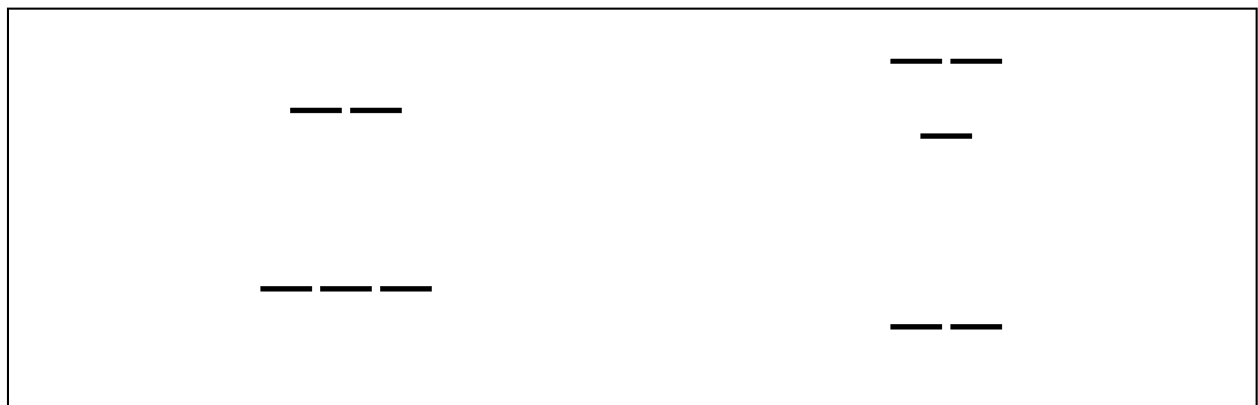
	Altıgen düzlemsel X	Üçgen prizmatik Y	Oktahedral Z
MA_6	1	1	1
MA_5B			
MA_4B_2			
MA_3B_3			
$MA_4(C-C)$			
$MA_2(C-C)_2$			
$M(C-C)_3$			

Altıgen düzlemsel **X** geometrisini benimseyen bilinen bir kompleks yoktur; ancak hem üçgen prizmatik **Y** geometrisine hem de oktahedral **Z** geometrisine sahip yapılar bilinmektedir. Bu komplekslerde metalin d orbitallerinden türeyen orbitaller, kompleksin geometrisine bağlı olarak farklı enerjilere sahiptir. Üçgen prizmatik geometri ve oktahedral geometri için yarılma düzenleri aşağıda gösterilmiştir.



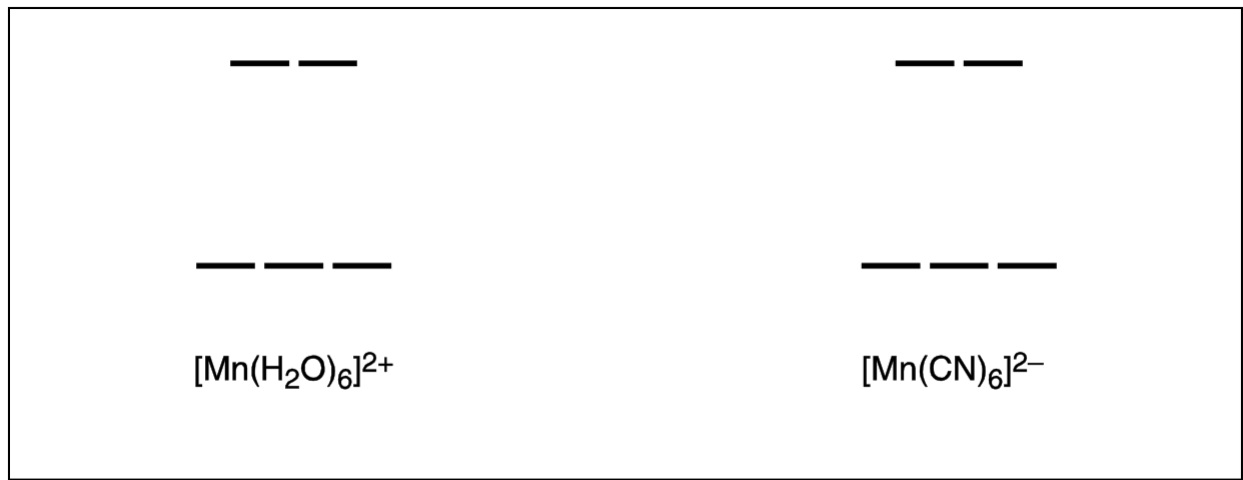
Enerji farkları ΔE , $\Delta E'$ ve $\Delta E''$, söz konusu komplekse bağlıdır.

6.2 Aşağıda gösterilen yarılma düzenlerinin her birinde hangi d orbitalinin hangisi olduğunu etiketleyiniz.

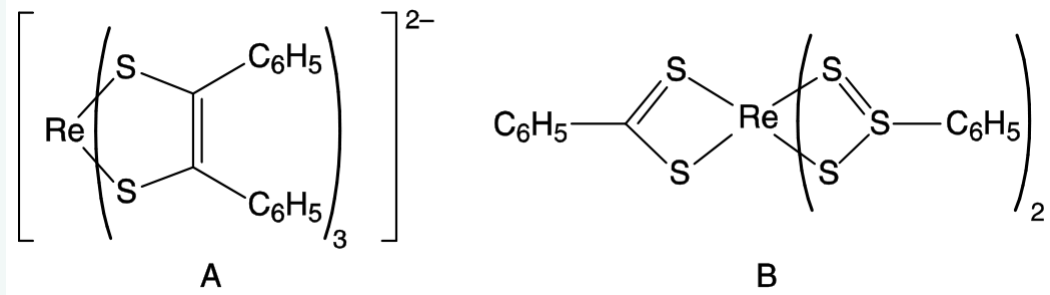


$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ve $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{2-}$ komplekslerinin ikisi de oktahedraldir. Birinin manyetik momenti 5.9 BM, diğerinin manyetik momenti ise 3.8 BM'dir; ancak hangisinin hangisi olduğuna sizin karar vermeniz gerekmektedir.

6.3 Aşağıdaki diyagramda her bir kompleksin elektron yerleşimini çiziniz.



Aşağıda gösterilen **A** ve **B** komplekslerinin manyetik momentleri ölçülmüş ve 1.9 ile 2.7 BM olarak bulunmuştur; ancak hangisinin hangisi olduğuna sizin karar vermeniz gerekmektedir.



6.4 Elektronların yerleşimlerini de içerecek şekilde iki kompleksin orbital yarılma diyagramlarını çiziniz.

Oktahedral kompleksler üçgen prizmatik komplekslerden çok daha yaygındır. Werner, yalnızca Co(III), Cl ve NH_3 içeren ve her birinde bir oktahedral kompleks bulunan beş bileşiği, **C – G**, izole etmiştir. (Aslında altıncı bir bileşik daha vardır, ancak Werner bunu izole edememiştir.) Werner'in beş bileşiğinin molar iletkenlikleri aşağıda verilmiştir. İletkenlikler sonsuz seyreltikliğe ekstrapole edilmiş olup keyfi birimlerle ifade edilmiştir. **G** bileşiği sulu AgNO_3 ile tepkime vermez; **C**, **D** ve **E** bileşikler sulu AgNO_3 ile farklı stokiometrik oranlarda tepkime verir; **E** ve **F** ise sulu AgNO_3 ile aynı stokiometrik oranda tepkime verir.

	C	D	E	F	G
molar iletkenlik	510	372	249	249	~ 0

6.5 Belirleyebildiğiniz ölçüde, **C – G** bileşiklerinin her biri için bir yapı öneriniz.

Werner, karbon atomu içermeyen oktahedral bir bileşiğin, **H**'nin, enantiyomerlerini birbirinden ayıran ilk kişidir. **H** bileşiği yalnızca kobalt, amonyak, klorür ve H_2O , HO^- veya O^{2-} olabilecek bir oksijen türünden oluşmaktadır. Bileşik, oktahedral koordinasyona sahip kobalt iyonları içerir. Klorürün tamamı, sulu gümüş nitratla titrasyon yoluyla bileşikten kolayca uzaklaştırılır. **H**'nin (kristal suyu içermeyen) 0.2872 g'lık bir örneğindeki klorürün tamamının yer değiştirmesi için 22.8 cm^3 gümüş nitrat çözeltisi ($c = 0.100 \text{ mol dm}^{-3}$) gerekmiştir.

6.6 **H**'deki klorürün kütlece yüzdesini hesaplayınız.

H asitlere karşı kararlıdır, ancak bazik ortamda hidrolize olur. **H**'nin (kristal suyu içermeyen) 0.7934 g'lık bir örneği, fazla miktarda sulu sodyum hidroksitle ısıtılmıştır. Kobalt(III) oksit oluşmuş ve amonyak gazı açığa çıkmıştır. Oluşan amonyak damıtılarak uzaklaştırılmış ve 50.0 cm³ sulu HCl ($c_{\text{HCl}} = 0.500 \text{ mol dm}^{-3}$) içinde soğurulmuştur. Artan HCl'nin nötralleştirilmesi için 24.8 cm³ sulu KOH çözeltisi ($c_{\text{KOH}} = 0.500 \text{ mol dm}^{-3}$) gerekmiştir.

Geriye kalan kobalt(III) oksit süspansiyonu soğumaya bırakılmış, yaklaşık 1 g potasyum iyodür eklenmiş ve ardından karışım sulu HCl ile asitlendirilmiştir. Açığa çıkan iyot daha sonra sulu sodyum tiyosülfat çözeltisi ($c = 0.200 \text{ mol dm}^{-3}$) ile titre edilmiş ve tepkimenin tamamlanması için 21.0 cm³ gerekmiştir.

6.7 H'deki amonyağın kütlece yüzdesini hesaplayınız.

6.8 Kobalt(III) oksidin sulu asit ortamında potasyum iyodürle tepkimesinin denklemini yazınız.

6.9 H'deki kobaltın kütlece yüzdesini hesaplayınız.

6.10 H'de bulunan oksijen türünün ne olduğunu hesaplayarak belirleyiniz. İşlemlerinizi gösteriniz.

6.11 H'nin basit formülünü veriniz.

6.12 Kiral **H** bileşiği için bir yapı öneriniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

Molekül adları ve koordinasyon SMILES gösterimleri, çözümün ilgili kısımlarında verilmiştir.

- 6.1.** Her yıldız, bir enantiyomer çifti hâlinde bulunan bir geometrik izomeri belirtir.

Formül	Altıgen düzlemsel X	Üçgen prizmatik Y	Oktahedral Z
MA ₆	1	1	1
MA ₅ B	1	1	1
MA ₄ B ₂	3	3*	2
MA ₃ B ₃	3	3*	2
MA ₄ (C—C)	1	2	1
MA ₂ (C—C) ₂	2	4*	2*
M(C—C) ₃	1	2	1*

- 6.2.** En düşük enerjiden en yükseğe doğru:
- Oktahedral: $(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) < (d_{z^2}, d_{x^2-y^2})$.
- Verilen düzene göre üçgen prizmatik: $(d_{xy}, d_{x^2-y^2}) < d_{z^2} < (d_{xz}, d_{yz})$.

- 6.3.**

- $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$: yüksek spinli d^5 , $t_{2g}^3 e_g^2$, beş eşleşmemiş elektron, **5.9 BM**.
- $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{2-}$: d^3 , t_{2g}^3 , üç eşleşmemiş elektron, **3.8 BM**.

- **6.4.**
- **A:** Re(IV), d^3 , üçgen prizmatik; en düşük enerjili ikili düzeyde üç elektron, biri eşleşmemiş; **1.9 BM.**
- **B:** Re(III), d^4 , amaçlanan güçlü alan yaklaşımında düşük spinli oktahedral; t_{2g}^4 , iki eşleşmemiş elektron; **2.7 BM.**
- **6.5.**
- **C:** $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$.
- **D:** $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$.
- **E, F:** hangisinin hangisi olduğu belirlenemeyen cis- ve trans- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$.
- **G:** $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$, fac veya mer olabilir; veriler bunları ayırt etmeye yetmez.
- **6.6.** Klorür: **kütlece %28.1.**
- **6.7.** Amonyak: **kütlece %27.0.**
- **6.8.** $\text{Co}_2\text{O}_3 + 2\text{I}^- + 6\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{Co}^{2+} + \text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$.
- **6.9.** Kobalt: **kütlece %31.2.**
- **6.10.** Oksijen türü hidroksittir, OH^- , SMILES gösterimi $[\text{OH}-]$.
- **6.11.** Basit formül: $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_6(\text{OH})_3\text{Cl}_3$, eşdeğer olarak $\text{Co}_2\text{Cl}_3\text{H}_{21}\text{N}_6\text{O}_3$.
- **6.12.** Uygun bir yapı **heksol klorür**, $[\text{Co}_4(\text{NH}_3)_{12}(\text{OH})_6]\text{Cl}_6$, yapısıdır: merkezdeki oktahedral bir kobalt iyonu, üç çift hidroksit köprüsü aracılığıyla çevredeki üç tetraamminkobalt merkeze bağlanır. Merkezdeki tris-şelat düzeni Δ ve Λ enantiyomerlerini oluşturur.

Çözüm

Aşağıdaki koordinasyon SMILES gösterimlerinde koordinatif bağlar, $\rightarrow$, ve uygun yerlerde oktahedral stereotanımlayıcılar, @OH, kullanılmıştır. Bir @OH tanımlayıcısı, kompleks akiral olduğunda bile geometrik konfigürasyonu belirtebilir. Bu oktahedral tanımlayıcılar üçgen prizmatik geometriyi kodlamadığından, bu geometri sözcüklerle açıklanmıştır.

6.1 — Geometrik ve optik izomerler

Bir enantiyomer çifti, yıldızla işaretlenen **bir geometrik izomer** olarak sayılır. A, B ve C–C ligandları belirli olmayan ligandları temsil ettiğinden, bunlara özgü molekül adları veya moleküler SMILES gösterimleri yoktur.

X için altı konumu altıgenin çevresinde ardışık olarak numaralandırılım.

- Tek bir B ligandı olduğunda tüm konumlar eşdeğerdir.
- İki B ligandı olduğunda aralarındaki uzaklık bir, iki veya üç kenar olabilir: üç izomer.
- Üç B ligandı olduğunda, işgal edilen konum kümelerinin temsilcileri 123, 124 ve 135'tir: üç izomer.
- Bir şelat herhangi bir kenarı işgal edebilir: bir izomer.
- İki şelatın temsilci düzenleri (12)(34) ve (12)(45)'tir: iki izomer.
- Üç şelat için, simetri bakımından eşdeğer düzenler aynı sayıldığında, tek düzen (12)(34)(56)'dir.

Sorudaki idealize edilmiş düzlemsel konum ve bağlantı modelinde bunların tümü akiraldir: molekül düzlemine göre yansıma, her düzeni değişmeden bırakır.

Y için üst üçgeni u_1, u_2, u_3 , alt üçgeni l_1, l_2, l_3 olarak etiketleyelim; düşey kenarlar $u_i l_i$ olsun. Aşağıdaki temsilciler tüm olasılıkları kapsar:

Yer değiştirme	Temsilciler	Kiralite
Bir B	u_1	Akirall
İki B	$u_1 u_2, u_1 l_1, u_1 l_2$	Yalnızca $u_1 l_2$ kirallir
Üç B	$u_1 u_2 u_3, u_1 u_2 l_1, u_1 u_2 l_3$	Yalnızca $u_1 u_2 l_1$ kirallir
Bir şelat	$(u_1 u_2), (u_1 l_1)$	İkisi de akirall
İki şelat	$(u_1 l_1)(u_2 l_2); (u_1 u_2)(u_3 l_3); (u_1 u_2)(l_1 l_2); (u_1 u_2)(l_1 l_3)$	Yalnızca sonuncusu kirallir
Üç şelat	$(u_1 l_1)(u_2 l_2)(u_3 l_3); (u_1 u_2)(l_1 l_2)(u_3 l_3)$	İkisi de akirall

Örneğin $u_1 l_2$ düzenindeki iki B ligandı, dikdörtgen bir yüzün köşegeninin karşılıklı uçlarını işgal eder. Bunun ayna görüntüsü bir öz dönme işlemiyle kendisiyle üst üste çakıştırılmaz. Aynı sına, yıldızla işaretlenmiş diğer iki prizma düzenini de verir.

Z için:

- MA_5B için tek bir düzen vardır.
- MA_4B_2 için cis ve trans düzenleri vardır.
- MA_3B_3 için fac ve mer düzenleri vardır.
- Bir şelat oktahedronun herhangi bir kenarını işgal edebilir: bir düzen.
- İki şelat, geriye kalan iki A ligandını cis veya trans konumda bırakır. Cis düzeninin Δ/Λ enantiyomerleri vardır; trans düzeni akirallir.
- Üç şelat, Δ/Λ enantiyomerlerine sahip tek bir geometrik düzen verir.

Bu sonuçlar **Cevaplar** bölümündeki tamamlanmış tabloyu verir.

6.2 — d orbitallerinin belirlenmesi

Oktahedral bir komplekste ligandlar koordinat eksenleri boyunca yer alır. Bu eksenler boyunca yönelmiş orbitaller daha büyük ligand itmesine maruz kalır:

$$\underbrace{d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}}_{\text{alt } t_{2g}} < \underbrace{d_{z^2}, d_{x^2-y^2}}_{\text{üst } e_g}.$$

Dolayısıyla alttaki üç çizgiye d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} , üstteki iki çizgiye ise $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$ yazılır; her eş enerjili kümenin kendi içindeki sırası herhangi bir şekilde seçilebilir.

Verilen üçgen prizmatik düzende, z prizma eksenini boyunca olmak üzere:

$$\underbrace{d_{xy}, d_{x^2-y^2}}_{\text{en düşük ikili düzey}} < \underbrace{d_{z^2}}_{\text{ortadaki tekli düzey}} < \underbrace{d_{xz}, d_{yz}}_{\text{en yüksek ikili düzey}}.$$

Tek tekli düzey d_{z^2} 'dir. Diğer dört orbital, gösterilen ve üyeleri simetriyle ilişkili olan iki çifti oluşturur.

6.3 — Manganın elektron yerleşimleri

Yalnızca spinden kaynaklanan manyetik moment yaklaşık olarak

$$\mu_{so} = \sqrt{n(n+2)} \text{ BM},$$

ifadesiyle verilir; burada n eşleşmemiş elektron sayısıdır.

Heksaakuamangan(II) iyonunun, $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, koordinasyon SMILES gösterimi şöyledir:

$[\text{Mn}+2] (<-[\text{OH}2]) (<-[\text{OH}2]) (<-[\text{OH}2]) (<-[\text{OH}2]) (<-[\text{OH}2]) <-[\text{OH}2]$

Su nötr olduğundan manganın yükseltgenme basamağı +2'dir. Mangan, 7. grup elementidir; dolayısıyla Mn(II) d^5 düzenindedir. Zayıf alanlı su ligandlarıyla yüksek spinlidir:

$$t_{2g} : [\uparrow] [\uparrow] [\uparrow], \quad e_g : [\uparrow] [\uparrow].$$

Beş eşleşmemiş elektron vardır:

$$\mu_{\text{so}} = \sqrt{5(5+2)} = \sqrt{35} = 5.92 \text{ BM}.$$

Dolayısıyla ölçülen **5.9 BM** momentine sahiptir.

Heksasiyanidomanganat(IV) iyonunun, $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{2-}$, koordinasyon SMILES gösterimi şöyledir:

$[\text{Mn}+4] (<-[\text{C-}]\#N) (<-[\text{C-}]\#N) (<-[\text{C-}]\#N) (<-[\text{C-}]\#N) (<-[\text{C-}]\#N) <-[\text{C-}]\#N$

Her siyanido ligandının yükü -1 olduğundan

$$x + 6(-1) = -2 \implies x = +4.$$

Mn(IV) d^3 düzenindedir ve şu yerleşimi verir:

$$t_{2g} : [\uparrow] [\uparrow] [\uparrow], \quad e_g : [] [].$$

Böylece

$$\mu_{\text{so}} = \sqrt{3(3+2)} = \sqrt{15} = 3.87 \text{ BM},$$

bu da ölçülen **3.8 BM** değerine karşılık gelir. Her iki kompleks de oktahedraldir; elektron sayılarındaki fark belirleyicidir.

6.4 — Renyumun elektron yerleşimleri

A''da her en-ditiyolat ligandı dianyoniktir. Dolayısıyla,

$$x + 3(-2) = -2 \implies x = +4.$$

Renyum, 7. grup elementi olduğundan Re(IV) d^3 düzenindedir.

A, tris[(Z)-1,2-difeniletan-1,2-ditiyolato]renat(IV) iyonudur ve bağlantı yapısını gösteren SMILES gösterimi şöyledir:

$[\text{Re}+4] 123 (<-[\text{S-}]/\text{C}(\text{c4ccccc4})=\text{C}(\backslash[\text{S-}]->1)\text{c4ccccc4}) (<-[\text{S-}]/\text{C}(\text{c4ccccc4})=\text{C}(\backslash[\text{S-}]->2)\text{c4ccccc4}) <-[\text{S-}]/\text{C}(\text{c4ccccc4})=\text{C}(\backslash[\text{S-}]->3)\text{c4ccccc4}$

Oktahedral bir d^3 iyonunun üç eşleşmemiş elektronu olurdu. Buna karşılık, daha küçük manyetik moment, verilen üçgen prizmatik yarılmada elde edilen tek bir eşleşmemiş elektrona karşılık gelir:

A'daki düzey, en yüksek önce	Elektron yerleşimi
d_{xz}, d_{yz}	$[] []$
d_{z^2}	$[]$
$d_{xy}, d_{x^2-y^2}$	$[\uparrow\downarrow] [\uparrow]$

En düşük enerjili ikili düzeyin hangi üyesinin elektron çiftini içerdiği keyfi olarak seçilebilir. Bir eşleşmemiş elektron için,

$$\mu_{so} = \sqrt{3} = 1.73 \text{ BM},$$

bu da gözlenen **1.9 BM** değerinin A'ya atanmasıyla uyumludur. Koordinasyon geometrisi **üçgen prizmatiktir**; bağlantı yapısını gösteren SMILES gösterimi kendi başına bu geometriyi belirtmez.

B'de her kükürt şelatı monoanyoniktir. Kompleks nötr olduğundan,

$$x + 3(-1) = 0 \implies x = +3,$$

dolayısıyla Re(III) d^4 düzenindedir.

Sağ taraftaki tekrarlanan ligandın merkezindeki **S** harfi olduğu gibi okunduğunda B, **bis(benzenditiyosülfinato)(ditiyobenzoato)renyum(III)** olur; bağlantı yapısını gösteren SMILES gösterimi şöyledir:

[Re+3]123(<-S=C(c4ccccc4)[S-]->1)(<-S=S(c4ccccc4)[S-]->2)<-S=S(c4ccccc4)[S-]->3

Bu 5d kompleksleri için amaçlanan güçlü alan yaklaşımında B, düşük spinli oktahedral yerleşime sahiptir:

B'deki düzey, en yüksek önce	Elektron yerleşimi
$e_g : d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$	[] []
$t_{2g} : d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$	[↑↓] [↑] [↑]

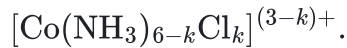
İki eşleşmemiş elektron vardır:

$$\mu_{so} = \sqrt{8} = 2.83 \text{ BM},$$

bu da **2.7 BM** değerine karşılık gelir. Gösterilen bağlantı yapısı, sorudaki çizim gibi, yapının hangi elliliğe sahip olduğunu belirtmez.

6.5 — Werner'in kobalt bileşikler

Co(III)'ün koordinasyon sayısı altıdır. Amonyak nötrdür; buna karşılık koordine olmuş her klorido ligandı kompleksin yükünü bir azaltır:



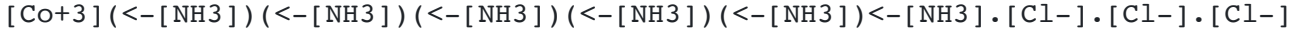
Geriye kalan klorür iyonları karşı iyonlardır. Bunlar gümüş iyonlarıyla çökerken, koordine olmuş klorür belirtilen deneyde hemen uzaklaştırılmaz.

İletkenlik sıralaması, formül birimi başına sırasıyla dört, üç, iki, iki ve sıfır iyonla uyumludur:

Bileşik	Yapı	Karşı iyon olan klorürler	Formül birimi başına çözünmüş iyon sayısı
C	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	3	4
D	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$	2	3
E	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ 'nin bir izomeri	1	2
F	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ 'nin diğer izomeri	1	2
G	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$	0	0

Yapılar, adlar ve SMILES gösterimleri şöyledir:

- **C: heksaamminkobalt(III) klorür**



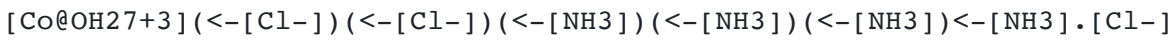
- **D: pentaamminkloridokobalt(III) klorür**



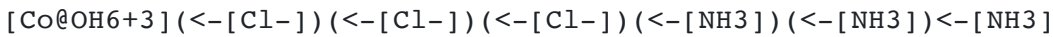
- **E/F'den biri: cis-tetraammindikloridokobalt(III) klorür**, klorido ligandları 90° açıyla komşu konumlarda bulunur:



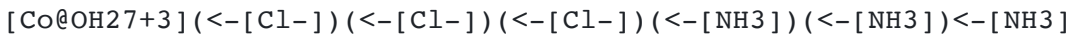
- **E/F'den diğeri: trans-tetraammindikloridokobalt(III) klorür**, klorido ligandları 180° açıyla karşılıklı konumlarda bulunur:



- **G, fac-triammintrikloridokobalt(III) olabilir**; üç klorido ligandının tümü, bir üçgen yüz üzerinde birbirlerine göre cis konumdadır:



- **Alternatif olarak G, mer-triammintrikloridokobalt(III) olabilir**; iki klorido ligandı trans, üçüncüsü ise her ikisine göre cis konumdadır:



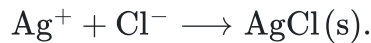
Ne iletkenlik ne de klorür çöktürme sonucu E'yi F'den veya fac-G'yi mer-G'den ayırt eder. G'nin diğer geometrik izomeri, soruda sözü edilen altıncı bileşiktir.

6.6 — Klorürün kütlece yüzdesi

Sayısal hesaplamalarda standart molar kütleleri kullanalım:

$$M(\text{Cl}) = 35.45, \quad M(\text{NH}_3) = 17.03, \quad M(\text{Co}) = 58.93 \text{ g mol}^{-1}.$$

Klorür iyonu, $[\text{Cl}-]$, gümüş(I) iyonuyla, $[\text{Ag}+]$, 1:1 oranında çöker:



Gümüş klorürün stokiyometrik iyonik SMILES gösterimi $[\text{Ag}+] \cdot [\text{Cl}-]$ şeklindedir; bu gösterim kristal örgüsünü tanımlamaz.

$$n(\text{Cl}^-) = (0.100 \text{ mol dm}^{-3})(22.8 \times 10^{-3} \text{ dm}^3) = 2.28 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Dolayısıyla,

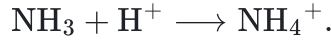
$$m(\text{Cl}^-) = (2.28 \times 10^{-3})(35.45) = 0.080826 \text{ g},$$

ve

$$w(\text{Cl}^-) = \frac{0.080826}{0.2872} \times 100 = 28.1\%.$$

6.7 — Amonyakın kütlece yüzdesi

Amonyak, N, amonyum iyonu, $[\text{NH}_4+]$, oluşturmak için bir eşdeğer asit tüketir:



Artan asit şu tepkimeyle ölçülür:



Burada hidron, hidroksit iyonu ve suyun SMILES gösterimleri sırasıyla $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$ ve O şeklindedir.

Başlangıçta,

$$n_0(\text{H}^+) = (0.500)(50.0 \times 10^{-3}) = 0.0250 \text{ mol}.$$

Artan asit miktarı

$$n_{\text{res}}(\text{H}^+) = (0.500)(24.8 \times 10^{-3}) = 0.0124 \text{ mol}.$$

Böylece,

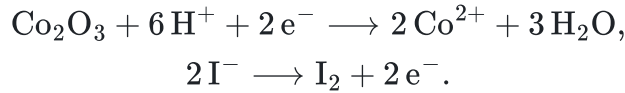
$$\begin{aligned} n(\text{NH}_3) &= 0.0250 - 0.0124 = 0.0126 \text{ mol}, \\ m(\text{NH}_3) &= (0.0126)(17.03) = 0.2146 \text{ g}, \end{aligned}$$

ve

$$w(\text{NH}_3) = \frac{0.2146}{0.7934} \times 100 = 27.0\%.$$

6.8 — Kobalt(III) oksidin iyodürle tepkimesi

Kobalt(III), kobalt(II)'ye indirgenirken iyodür iyoda yükseltgenir:



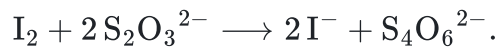
Toplandığında



İlgili türler; stokiyometrik iyonik SMILES gösterimi $[\text{Co}+3] \cdot [\text{Co}+3] \cdot [\text{O}-2] \cdot [\text{O}-2] \cdot [\text{O}-2]$ olan kobalt(III) oksit; iyodür iyonu, $[\text{I}-]$; kobalt(II) iyonu, $[\text{Co}+2]$; ve iyot, I_2 , şeklindedir. Kobalt(III) oksit, sürekli bir örgü yapısına sahip katı olduğundan iyonik SMILES gösterimi örgü yapısını değil, bileşimini belirtir.

6.9 — Kobaltın kütlece yüzdesi

İyot, tiyosülfatla şu denkleme göre tepkime verir:



İyonlar **tiyosülfat**, $[\text{O}-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{S}-]$, ve **tetratiyonat**, $[\text{O}-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})\text{SSS}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-]$, iyonlarıdır.

Böylece,

$$\begin{aligned} n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) &= (0.200)(21.0 \times 10^{-3}) = 4.20 \times 10^{-3} \text{ mol}, \\ n(\text{I}_2) &= \frac{4.20 \times 10^{-3}}{2} = 2.10 \times 10^{-3} \text{ mol}. \end{aligned}$$

6.8'deki denkleme göre iki kobalt atomu bir iyot molekülüne karşılık gelir:

$$n(\text{Co}) = 2n(\text{I}_2) = 4.20 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Dolayısıyla,

$$m(\text{Co}) = (4.20 \times 10^{-3})(58.93) = 0.2475 \text{ g},$$

$$w(\text{Co}) = \frac{0.2475}{0.7934} \times 100 = 31.2\%.$$

6.10 — Oksijen türünün belirlenmesi

Henüz herhangi bir bileşene atanmamış kütle yüzdesi yaklaşık olarak

$$100 - 28.14 - 27.05 - 31.20 = 13.61\%.$$

Bu, hem oksijeni hem de oksijen türüne ait olabilecek hidrojeni içerir.

0.7934 g'lık örnek için 6.6'dan çıkarılan klorür miktarı

$$n(\text{Cl}^-) = (2.280 \times 10^{-3}) \frac{0.7934}{0.2872} \approx 6.30 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Dolayısıyla kobalt ve amonyak miktarları şu oranı verir:

$$\text{Co} : \text{NH}_3 : \text{Cl}^- = 0.00420 : 0.0126 : 0.00630 = 1 : 3 : 1.5.$$

Kobaltın yükseltgenme basamağı +3 ve amonyak nötr olduğundan, oksijen türü her kobalt atomu başına

$$3 - 1.5 = 1.5$$

birim negatif yük sağlamalıdır.

Bir mol kobalt başına kalan kütle yaklaşık olarak

$$\frac{0.1361(0.7934 \text{ g})}{0.00420 \text{ mol}} = 25.7 \text{ g mol}^{-1}$$

olur. Adayları karşılaştıralım:

Aday	Yük dengesine göre kobalt başına gereken miktar	Bir mol kobalt başına öngörülen kalan kütle
Su, H ₂ O, o	Negatif yük sağlayamaz	Tutarsız
Hidroksit, OH ⁻ , [OH ⁻]	1.5 mol	1.5(17.01) = 25.5 g
Oksit, O ²⁻ , [O ²⁻]	0.75 mol	0.75(16.00) = 12.0 g

Ölçülen kalan kütle hidroksitle uyumludur:

$$\text{Oksijen türü OH}^-.$$

6.11 — Basit formül

Bileşenlerin oranı

$$\text{Co} : \text{NH}_3 : \text{OH}^- : \text{Cl}^- = 1 : 3 : 1.5 : 1.5.$$

İkiyle çarpmak en küçük tam sayılı oranı verir:

$$\text{Co}_2(\text{NH}_3)_6(\text{OH})_3\text{Cl}_3.$$

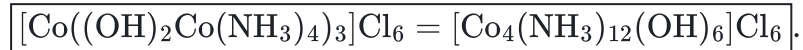
Elementler cinsinden bu,

$$\text{Co}_2\text{Cl}_3\text{H}_{21}\text{N}_6\text{O}_3.$$

Basit formül, tek bir moleküler bağlantı yapısını değil, bir oranı belirtir. H için önerilen molekül yapısı ve SMILES gösterimi 6.12'de verilmiştir.

6.12 — H'nin yapısı ve kiralitesi

Uygun bir yapı, **dodekaamminhekse-μ-hidroksidotetrakobalt(III) klorür** olarak da adlandırılan **heksol klorür** yapısıdır:



Çizim aşağıdaki gibi tarif edilir:

1. Bir oktahedronun merkezine bir kobalt(III) iyonu yerleştiriniz.
2. Altı köşesine altı hidroksit oksijen donörü yerleştiriniz.
3. Bu donörleri, üyeleri birbirine komşu olan üç çifte ayırınız.
4. Her çifti çevredeki bir kobalt(III) iyonuna bağlayınız; böylece her hidroksit, merkezdeki kobalt ile çevredeki bir kobalt arasında köprü oluşturur.
5. Çevredeki her kobaltın oktahedronunu dört amonyak ligandıyla tamamlayınız. Köprü oluşturan iki oksijen donörü cis konumdadır.
6. Koordinasyon küresinin dışına altı klorür karşı iyonu yerleştiriniz.

Her kobaltın koordinasyon sayısı altıdır:

- Merkezdeki kobalt altı hidroksit donörüne bağlanır.
- Çevredeki her kobalt iki hidroksit donörüne ve dört amonyak ligandına bağlanır.

Kompleks iyonun yükü

$$4(+3) + 6(-1) = +6,$$

olduğundan altı klorür karşı iyonu gereklidir. Bileşimi, 6.11'de elde edilen basit formülün iki katıdır.

Kesin bir stereokimyasal çizim için merkezdeki donörleri $\pm x$, $\pm y$, $\pm z$ eksenlerine yerleştirip şu şekilde eşleştiriniz:

$$(+x, +y), \quad (-x, +z), \quad (-y, -z).$$

Her çift, çevredeki farklı bir kobalta bağlanır. Bu düzenin yansıtılması zıt elliliği verir. Üç çift köprü, merkezdeki kobaltın çevresinde üç iki dişli ligand gibi davranarak bilinen Δ/Λ **tris-şelat enantiyomerlerini** oluşturur.

Heksol klorürün iki enantiyomeri aşağıdaki koordinasyon SMILES gösterimleriyle temsil edilebilir:

```
[Co@OH8+3]123(<-[OH-]>[Co+3](<-[NH3])(<-[NH3])(<-[NH3])(<-[NH3])<-[OH-]>1)(<-[OH-]>[Co+3](<-[NH3])(<-[NH3])(<-[NH3])(<-[NH3])<-[OH-]>2)<-[OH-]>[Co+3](<-[NH3])(<-[NH3])(<-[NH3])(<-[NH3])<-[OH-]>3.[Cl-].[Cl-].[Cl-].[Cl-].[Cl-].[Cl-])
[Co@OH10+3]123(<-[OH-]>[Co+3](<-[NH3])(<-[NH3])(<-[NH3])(<-[NH3])<-[OH-]>1)(<-[OH-]>[Co+3](<-[NH3])(<-[NH3])(<-[NH3])(<-[NH3])<-[OH-]>2)<-[OH-]>[Co+3](<-[NH3])(<-[NH3])(<-[NH3])(<-[NH3])<-[OH-]>3.[Cl-].[Cl-].[Cl-].[Cl-].[Cl-].[Cl-])
```

@OH8 ve @OH10 indisleri, bu belirli SMILES atom sırası için zıt konfigürasyonları belirtir; optik dönmenin işaretleri değildir. Çevredeki merkezlerin cis koordinasyonu ve oktahedral geometriler yukarıda açıklandığı gibidir.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.