

IChO 2015

Teorik sorular ve çözümler · Bakü, Azerbaycan · 8 teori sorusu, tam çözümleriyle

eulersolve.org/icho/2015/

Soru 1: Yeni ve çoktan unutulmuş eski soğutucu akışkanlar

Soğutma ve iklimlendirme sistemleri için soğutucu akışkan seçimi sorunu, geçtiğimiz yüzyıl boyunca bilim insanlarının ve teknoloji uzmanlarının ilgisini çekmiştir. Bu süre içinde soğutucu akışkanların dört nesil boyunca geliştiği öne sürülmüştür.

Birinci nesil olarak sınıflandırılan amonyak, en eski soğutma ünitelerinin çoğunda kullanılmıştır. Daha sonra yerini, metan ve etanın hidrojen atomlarının flor ve klor ile yer değiştirdiği türevleri olan kloroflorokarbonlara (CFC'ler) bırakmıştır.

Bakü'deki "Bakkonditsioner" fabrikasında, Sovyetler Birliği'nin seri üretilen ilk ev tipi klimaları olan BK-1500'lerin üretimine başlanmıştır. Bu klimalarda ikinci nesil bir soğutucu akışkan olan klorodiflorometan CHF_2Cl kullanılmıştır. Bu soruda çeşitli soğutucu akışkanları termodinamik açıdan karşılaştıracğız.



First air conditioner of Baku factory in souvenir shop in the Old City ("İcheri Sheher").

Eski Şehir'deki ("İçeri Şehir") bir hediyelik eşya dükkânında, Bakü fabrikasının ilk kliması.

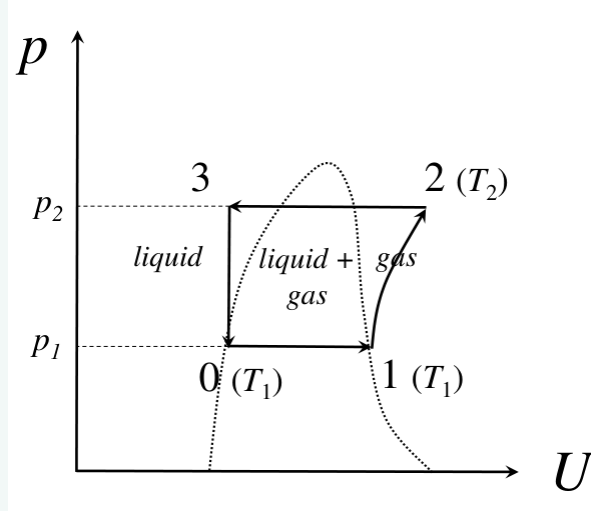
Çeşitli soğutucu akışkanların termodinamik özellikleri:

Soğutucu akışkan	"Nesil"	$\Delta H_{\text{vap}}/\text{kJ mol}^{-1}$ (280 K'de)	$C_{V(\text{gas})}/\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
NH_3	1	21.3	26.7

Tablonun devamı:

CHF_2Cl	2	20.0	48.8
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$	3	22.1	79
$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$	4	19.1	120

Aşağıda basınç (p) – iç enerji (U) koordinatlarında şematik olarak gösterilen, 4 adımdan oluşan bir model soğutma çevrimini ele alalım.



Diyagram 1. Kesikli çizgi faz sınırlarını göstermektedir

Çevrimin ilk adımında (diyagram 1'deki 0-1 çizgisi), sıvı bir soğutucu akışkan, tamamen buharlaşmaya kadar sabit p_1 basıncında ve T_1 sıcaklığında (kaynama sıcaklığı) kaynar. Bu adımda soğutma ünitesi, çevresindeki cisimlerden ısı alır. İkinci adımda soğutucu akışkan, tersinir adyabatik sıkıştırmaya uğrar ve T_2 sıcaklığına kadar ısınır (1-2 çizgisi). Ardından sıkıştırılmış soğutucu akışkan bir yoğuşturucuda sabit p_2 basıncında soğutulur (2-3 çizgisi) ve daha sonra başlangıç durumuna döner (3-0 çizgisi).

Çevrimde, başlangıçta (0 noktası) tamamen sıvı hâlde olan 1 mol soğutucu akışkan bulunsun; $T_1 = 280 \text{ K}$, $T_2 = 380 \text{ K}$ olsun ve tüm soğutucu akışkanların buharlarının ideal gaz gibi davrandığını varsayın. Soğutucu akışkanların termodinamik özellikleri yukarıdaki tabloda verilmiştir.

1.1 Amonyak ve klorodiflorometan soğutucu akışkanlarının her biri için, ısı alışverişi sırasında (0-1 çizgisi) soğutma ünitesinin aldığı Q ısı miktarını ve buharını adyabatik olarak sıkıştırmak için gereken W işini (1-2 çizgisi) hesaplayın.

1.2. Adyabatik sıkıştırma adımı sırasında hangi nicelik veya nicelikler sabit kalır? Daire içine alarak belirtin.

$$U \quad H \quad S \quad G \quad V$$

Farklı parametrelere ve soğutucu akışkanlara sahip soğutma çevrimlerinin enerji verimliliğini karşılaştırmak için, soğutulan bir sistemden uzaklaştırılan ısıнын kompresörün yaptığı işe oranı olarak tanımlanan performans katsayısı (COP) kullanılır: $COP = Q/W$.

1.3 Ele alınan çevrimde amonyak ve klorodiflorometan için COP değerlerini hesaplayın.

1.4 Ev tipi soğutma ünitelerinde amonyağın yerini neden CFC'ler almıştır? (Yalnızca bir seçeneği işaretleyin)

a) soğutma çevrimlerinin enerji verimliliğini artırmak için,

- b) aynı koşullar altında amonyağın yoğunluğu havanınkinden düşük olduğu için,
- c) kullanıcı güvenliği nedeniyle.

CFC'lerin kullanımının atmosferin koruyucu ozon tabakasına onarılamaz zarar verebileceği gösterildiğinde, soğutucu akışkan olarak CFC'lerin yerini alacak maddeler aranmaya başlanmıştır. Ozon dostu üçüncü nesil soğutucu akışkanlar ortaya çıkmıştır. Bu neslin tipik temsilcileri floroalkanlardır.

1.5 CFC'lerin ozon tabakasına verdiği zararın nedeni nedir? (Yalnızca bir seçeneği işaretleyin.)

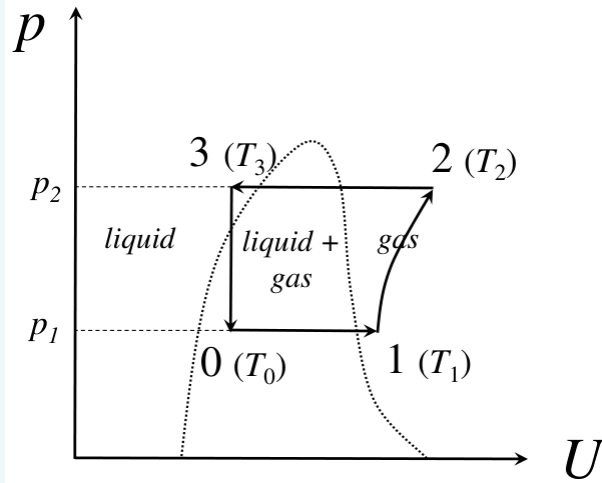
- a) Ozon molekülü C—F bağına kolayca katılır,
- b) C—F bağı ışınlama ile kolayca kırılır ve bu durum serbest radikallerin oluşmasına yol açar,
- c) ozon molekülü C—Cl bağına kolayca katılır,
- d) C—Cl bağı ışınlama ile kolayca kırılır ve bu durum serbest radikallerin oluşmasına yol açar.

1.6 Ancak, atmosferde birikip kızılötesi ışınlama hızla soğurarak atmosfer sıcaklığının artmasına (sera etkisine) neden olduklarından, 1997 Kyoto Protokolü uyarınca floroalkanların da değiştirilmesi gerekmiştir. 2,3,3,3-tetrafloropropen $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ gibi dördüncü nesil soğutucu akışkanlar önerilmiş ve kullanılmaya başlanmıştır. Bu bileşik sera etkisini neden floroalkanlardan daha az artırır? (Yalnızca bir seçeneği işaretleyin)

- a) Daha reaktiftir ve daha kolay bozunur,
- b) ozonla kolayca tepkimeye girer,
- c) suda daha iyi çözünür.

1.7 Yukarıda ele alınan soğutma çevriminde üçüncü ve dördüncü nesle ait iki soğutucu akışkan olan $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ ve $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ için *COP* değerlerini hesaplayın. CHF_2Cl ile karşılaştırıldığında enerji verimliliği artmış mıdır? "Evet" veya "Hayır" seçeneğini işaretleyin.

Ev tipi cihazların aksine, endüstriyel soğutma sistemlerinde hâlâ sıklıkla amonyak kullanılmaktadır. Amonyak ne sera etkisine katkıda bulunur ne de ozon tabakasını tahrip eder. Endüstriyel üniteler çok büyük boyutlara ve yüksek maliyetlere sahip olabilir. Bu üniteler, inşa edilmeden önce pek çok farklı etken dikkate alınarak dikkatle modellenmelidir. Gerçek sistemlerde, çevreyle ısı alışverişinin başlangıcında soğutucu akışkanın bir kısmı buhar fazındadır (aşağıdaki diyagramda 0 noktası) ve sonunda (1 noktası) daima kaynama sıcaklığının üzerine kadar kızdırılmıştır.



Diyagram 2. Kesikli çizgi faz sınırlarını göstermektedir

1 mol amonyak içeren bir çevrimi ele alalım. Amonyağın termodinamik özellikleri şöyledir:

$T_{\text{vap}} = 239.8 \text{ K}$ sıcaklığında (1 bar basınçtaki kaynama sıcaklığı) buharlaşma entalpisi

$\Delta H_{\text{vap}} = 23.35 \text{ kJ mol}^{-1}$. Sıvı fazın ısı kapasitesi $C_{V(\text{liq})} = 77 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, gaz fazının ise

$C_{V(\text{gas})} = 26.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Isı kapasitelerinin sıcaklıktan bağımsız olduğunu ve buharın ideal

gaz gibi davrandığını varsayın. Amonyağın doymuş buhar basıncının sıcaklığa bağımlılığı aşağıdaki ampirik denklemle ifade edilebilir:

$$\log(p/\text{bar}) = 4.87 - 1114/(T/\text{K} - 10.4).$$

Çevrimin ilk adımında (diyagram 2'deki 0-1 çizgisi), sıvı soğutucu akışkan ile buharının denge

karişımı, sabit $p_1 = 3.0 \text{ bar}$ basıncında çevreden ısı alır. Soğutucu akışkan tamamen buharlaşır ve $T_1 = 275 \text{ K}$ sıcaklığına kadar kızdırılır. Sürecin başlangıcında (0 noktası), gaz hâlindeki amonyağın mol kesri $x = 0.13$ 'tür.

1.8 Soğutucu akışkanın başlangıç sıcaklığı T_0 'ı, hacim değişimi ΔV 'yi ve bu adım sırasında soğutma ünitesinin aldığı Q ısı miktarını hesaplayın. ΔH_{vap} 'ın sıcaklığa bağımlılığının **ihmal edilemeyeceğini** dikkate alın. Ardından soğutucu akışkan tersinir ve adyabatik olarak sıkıştırılır. $T_2 = 393 \text{ K}$ sıcaklığına kadar ısınır (1-2 çizgisi).

1.9 Sıkıştırma için gereken W işini ve sistemin COP değerini bulun. 4.1'de Q 'yu bulamadıysanız $Q = 20.15 \text{ kJ}$ değerini kullanın.

Diyagramdaki 2-3 çizgisine karşılık gelen bir sonraki adımda, sıkıştırılmış soğutucu akışkan bir yoğuşturucuda sabit basınçta soğutulur. Ardından işin sıfır olduğu adyabatik genleşmeyle başlangıç durumuna döner (3-0 çizgisi).

1.10 Soğutucu akışkanın yoğuşturucuda soğutularak ulaştığı 3 noktasındaki T_3 sıcaklığını belirleyin.

Soğutma ünitelerinin üretiminde iklim etkenlerinin dikkate alınması gerekir. Bir yoğuşturucu atmosfer havasıyla soğutuluyorsa, hava sıcaklığı arttıkça T_3 sıcaklığı da artar.

1.11 T_0, T_1, T_2 aynı kalırken T_3 artarsa COP nasıl değişir?

a) artar,

b) aynı kalır,

c) azalır.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **1.1** Amonyak, NH_3 , SMILES N : $Q = 21.3 \text{ kJ}$, $W = 2.67 \text{ kJ}$. Klorodiflorometan, CHF_2Cl , SMILES FC(F)Cl : $Q = 20.0 \text{ kJ}$, $W = 4.88 \text{ kJ}$.
- **1.2** Yalnızca S' 'yi daire içine alın.
- **1.3** $\text{COP}_{\text{NH}_3} = 7.98$; $\text{COP}_{\text{CHF}_2\text{Cl}} = 4.10$.
- **1.4 c)** Kullanıcı güvenliği nedeniyle.
- **1.5 d)** Işınım, $\text{C}-\text{Cl}$ bağlarını kırarak serbest radikaller oluşturur.
- **1.6 a)** Daha reaktiftir ve daha kolay bozunur.
- **1.7** 1,1,1,2-Tetrafloroetan, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$, SMILES FCC(F)(F)F : $\text{COP} \approx 2.80$, **Hayır**. 2,3,3,3-Tetrafloroprop-1-en, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$, SMILES C=C(F)C(F)(F)F : $\text{COP} \approx 1.59$, **Hayır**.
- **1.8** $T_0 \approx 264 \text{ K}$, $\Delta V \approx +6.67 \text{ L}$, $Q \approx 19.82 \text{ kJ}$.
- **1.9** $W \approx 3.15 \text{ kJ}$, $\text{COP} \approx 6.29$.
- **1.10** $T_3 \approx 298 \text{ K}$.
- **1.11 c)** Azalır.

Çözüm

$W > 0$ 'ı soğutucu akışkan üzerine yapılan iş olarak kabul edelim ve aşağıdaki değeri kullanalım:

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

Tüm sayısal ısı ve iş değerleri, belirtilen $n = 1 \text{ mol}$ miktarı içindir. Sıvı için, hacminin ihmal edilebilir ve kendisinin sıkıştırılmaz olduğu örtük yaklaşımı kullanalım; böylece iç enerjisi basınçtan bağımsız olur ve $C_{p,\text{liq}} \simeq C_{V,\text{liq}}$ olur.

1.1

Sabit basınçta buharlaşma sırasında alınan ısı, entalpi değişimine eşittir:

$$Q = n\Delta H_{\text{vap}}.$$

Adyabatik sıkıştırma sırasında $q = 0$ 'dır. Dolayısıyla birinci yasa şu sonucu verir:

$$W = \Delta U = nC_{V,\text{gas}}(T_2 - T_1).$$

Burada,

$$T_2 - T_1 = 380 - 280 = 100 \text{ K}.$$

Böylece:

Soğutucu akışkan	Alınan ısı Q	Sıkıştırma işi W
Amonyak, NH_3	21.3 kJ	$(1 \text{ mol})(26.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(100 \text{ K}) = 2.67 \text{ kJ}$
Klorodiflorometan, CHF_2Cl	20.0 kJ	$(1 \text{ mol})(48.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(100 \text{ K}) = 4.88 \text{ kJ}$

1.2

Sıkıştırma hem tersinir hem de adyabatiktir. Dolayısıyla,

$$dS = \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T} = 0.$$

Bu nedenle, **yalnızca S 'yi daire içine alın.**

Sıcaklık artışı U ve H 'nin artmasına neden olur, sıkıştırma V 'yi azaltır ve G korunmaz.

1.3

Tanım gereği,

$$\text{COP} = \frac{Q}{W}.$$

Amonyak için,

$$\text{COP}_{\text{NH}_3} = \frac{21.3}{2.67} = 7.98.$$

Klorodiflorometan için,

$$\text{COP}_{\text{CHF}_2\text{Cl}} = \frac{20.0}{4.88} = 4.10.$$

Performans katsayıları boyutsuzdur.

1.4

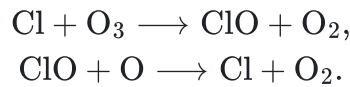
Doğru seçenek **c)**, **kullanıcı güvenliği nedeniyle** seçeneğidir.

Amonyak zehirli ve kuvvetli tahriş edicidir; bu nedenle insanların bulunduğu odalara sızması tehlikelidir. Yerine kullanılan soğutucu akışkanlar, ev içi kullanımda daha yüksek güvenlik sağlamıştır. Hesaplanan performans katsayıları, bu değişimin nedeninin enerji verimliliğini artırmak olduğunu desteklememektedir.

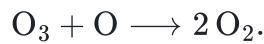
1.5

Doğru seçenek **d)**'dir.

Morötesi ışınım $\text{C}-\text{Cl}$ bağlarını homolitik olarak kırabilir: bağı oluşturan elektronlardan biri her bir parçaya gider ve bir klor radikali oluşur. Klor radikalleri, örneğin aşağıdaki gibi katalitik ozon yıkımı çevrimlerine katılır:



Bu denklemler toplandığında



elde edilir. Klor yeniden oluşur; bu da daha fazla ozon molekülünü parçalayabilmesini sağlar.

Bu çevrimdeki türler şunlardır: klor atomu/radikali, SMILES $[\text{Cl}]$; ozon, SMILES $[\text{O}-][\text{O}+]=\text{O}$ (rezonans gösterimlerinden biri); klor monoksit radikali, SMILES $[\text{O}]\text{Cl}$; dioksijen, SMILES $\text{O}=\text{O}$; ve atomik oksijen, SMILES $[\text{O}]$. Denklemler katalitik diziyi ifade eder; homolitik elektron hareketi yukarıda açıklanmıştır.

1.6

Doğru seçenek **a)**'dir.

2,3,3,3-Tetrafloroprop-1-en, $C=C(F)C(F)(F)F$, atmosferik bozunma için reaktif bir bölge sağlayan bir karbon–karbon çift bağı içerir. Atmosferdeki ömrünün daha kısa olması birikimini sınırlar ve dolayısıyla sera etkisine katkısını azaltır.

Bu alken için E/Z gösterimi mümkün değildir; çünkü çift bağıdaki karbonlardan biri iki hidrojen atomu taşır.

1.7

İlk model çevrimdeki her bir soğutucu akışkan için,

$$COP = \frac{n\Delta H_{\text{vap}}}{nC_{V,\text{gas}}(T_2 - T_1)}.$$

1,1,1,2-tetrafloroetan için,

$$W = (1 \text{ mol})(79 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(100 \text{ K}) = 7.9 \text{ kJ},$$

$$COP_{\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}} = \frac{22.1}{7.9} \approx 2.80.$$

2,3,3,3-tetrafloroprop-1-en için,

$$W = (1 \text{ mol})(120 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(100 \text{ K}) = 12.0 \text{ kJ},$$

$$COP_{\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2} = \frac{19.1}{12.0} \approx 1.59.$$

Her iki değer de klorodiflorometan için bulunan 4.10 değerinin altındadır. Dolayısıyla **her iki soğutucu akışkan için de "Hayır" seçeneğini** işaretleyin.

1.8

Başlangıçta sıvı ile buhar dengededir; dolayısıyla T_0 , 3.0 bar basıncındaki doyma sıcaklığıdır. Ampirik denklemdeki logaritmayı 10 tabanında alırsak,

$$\log_{10}(3.0) = 4.87 - \frac{1114}{T_0/\text{K} - 10.4}.$$

Buradan,

$$T_0 = \left(10.4 + \frac{1114}{4.87 - \log_{10}(3.0)} \right) \text{K} = 263.992 \text{ K}.$$

Dolayısıyla,

$$T_0 \approx 264 \text{ K}.$$

Başlangıçta $xn = 0.13 \text{ mol}$ gaz hâlinedir. Sıvının hacmini ihmal edersek,

$$V_0 = \frac{xnRT_0}{p_1}.$$

1 noktasında soğutucu akışkanın tamamı gaz hâlinedir:

$$V_1 = \frac{nRT_1}{p_1}.$$

$p_1 = 3.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ değerini kullanırsak,

$$V_0 = 0.951 \text{ L}, \quad V_1 = 7.621 \text{ L}.$$

Böylece,

$$\Delta V = \frac{nR(T_1 - xT_0)}{p_1} = 6.670 \times 10^{-3} \text{ m}^3,$$

$\Delta V \approx +6.67 \text{ L.}$

Isıyı hesaplamak için önce buharlaşma entalpisini T_0 sıcaklığına göre düzeltelim. İdeal gaz için,

$$C_{p,\text{gas}} = C_{V,\text{gas}} + R = 35.014 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

$C_{p,\text{liq}} \simeq 77 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ değeri kullanıldığında Kirchhoff bağıntısı şu sonucu verir:

$$\Delta H_{\text{vap}}(T_0) = \Delta H_{\text{vap}}(T_{\text{vap}}) + (C_{p,\text{gas}} - C_{p,\text{liq}})(T_0 - T_{\text{vap}}).$$

Sayısal olarak,

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{vap}}(T_0) &= 23.35 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &+ (-0.041986 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(263.992 - 239.8) \text{ K} \\ &= 22.334 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Yalnızca başlangıçta sıvı hâlde olan $1 - x = 0.87$ kesrinin buharlaşması gerekir. Ardından bir mol buharın tamamı T_0 'dan T_1 'e ısıtılır. Sabit basınçta,

$$Q = n(1 - x)\Delta H_{\text{vap}}(T_0) + nC_{p,\text{gas}}(T_1 - T_0).$$

Dolayısıyla,

$$\begin{aligned} Q &= (0.87 \text{ mol})(22.334 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ &+ (1 \text{ mol})(0.035014 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(275 - 263.992) \text{ K} \\ &= 19.816 \text{ kJ}. \end{aligned}$$

Böylece,

$Q \approx 19.82 \text{ kJ.}$

Bağımsız bir enerji dengesi kontrolü olarak,

$$\Delta U_{0 \rightarrow 1} = 17.815 \text{ kJ}, \quad p_1 \Delta V = 2.001 \text{ kJ},$$

dolayısıyla $Q = \Delta U_{0 \rightarrow 1} + p_1 \Delta V = 19.816 \text{ kJ}$ olur.

1.9

Adyabatik sıkıştırma için,

$$W = \Delta U = nC_{V,\text{gas}}(T_2 - T_1).$$

Böylece,

$$W = (1 \text{ mol})(26.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(393 - 275) \text{ K} = 3150.6 \text{ J}.$$

Dolayısıyla,

$W \approx 3.15 \text{ kJ,}$

$\text{COP} = \frac{19.816}{3.1506} \approx 6.29.$

Bunun yerine, hesaplanamaması durumunda kullanılmak üzere verilen $Q = 20.15 \text{ kJ}$ değeri kullanılırsa $\text{COP} \approx 6.40$ elde edilir.

1.10

Belirtilen $3 \rightarrow 0$ dönüş adımı hem ısı hem de iş sıfırdır. Dolayısıyla,

$$U_0 - U_3 = q_{3 \rightarrow 0} + w_{3 \rightarrow 0} = 0,$$

bu nedenle

$$U_3 = U_0.$$

3 noktasında soğutucu akışkan sıvıdır. 0 noktasında ise x buhar kesrini içerir; dolayısıyla iç enerjisi

$$U_0 = nU_{m,\text{liq}}(T_0) + nx\Delta U_{\text{vap}}(T_0).$$

olur. Dolayısıyla,

$$nC_{V,\text{liq}}(T_3 - T_0) = nx\Delta U_{\text{vap}}(T_0).$$

Sıvının hacmini ihmal edip buharı ideal kabul edersek,

$$\Delta U_{\text{vap}}(T_0) = \Delta H_{\text{vap}}(T_0) - RT_0.$$

Böylece,

$$\Delta U_{\text{vap}}(T_0) = 22.334 - \frac{8.314(263.992)}{1000} = 20.139 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Buradan

$$T_3 = T_0 + \frac{x\Delta U_{\text{vap}}(T_0)}{C_{V,\text{liq}}},$$
$$T_3 = 263.992 \text{ K} + \frac{0.13(20139 \text{ J mol}^{-1})}{77 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} = 297.994 \text{ K}.$$

Dolayısıyla,

$$\boxed{T_3 \approx 298 \text{ K}.}$$

1.11

Doğru seçenek **c)**, **azalır** seçeneğidir.

Sabit T_0 için dönüş adımının enerji dengesi şu sonucu verir:

$$x = \frac{C_{V,\text{liq}}(T_3 - T_0)}{\Delta U_{\text{vap}}(T_0)}.$$

Dolayısıyla T_3 'ün artması, başlangıçtaki buhar kesri x 'i artırır. Bu kesir artık 0.13 değerinde sabit değildir.

Alınan ısı

$$Q = n(1 - x)\Delta H_{\text{vap}}(T_0) + nC_{p,\text{gas}}(T_1 - T_0).$$

ile verilir. T_0 ve T_1 sabitken x 'in artması Q 'yu azaltır; çünkü buharlaşabilecek daha az sıvı kalır. Öte yandan,

$$W = nC_{V,\text{gas}}(T_2 - T_1)$$

ifadesi, T_1 ve T_2 değişmediği için sabit kalır. Dolayısıyla,

$$\boxed{\text{COP} = Q/W \text{ azalır}.}$$

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 2: Kimyasal tepkimelerin eşleşmesi



I. Prigogine (solda)



N. Shilov



W. Ostwald

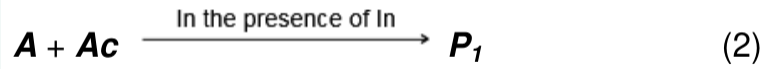
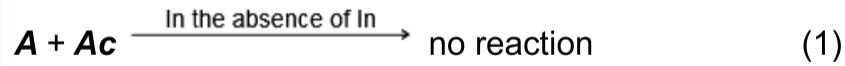
Bir sistemde bir tepkime diğer bir tepkimenin ilerlemesini sağlıyorsa, bu iki tepkimenin eşleşmiş olduğu söylenir. 1977 Nobel Kimya Ödülü sahibi Ilya Prigogine, kitaplarında "eşleşmiş tepkimeler" kavramını yaygın olarak kullanmıştır. Tepkimelerin eşleşmesi, insan vücudu da dahil olmak üzere canlı sistemlerin temel bir özelliğidir.

Bir tepkime, diğer bir tepkimenin gerçekleşmesini nasıl sağlar? Bu soruda, eşleşmenin olası mekanizmalarından birkaçını ele alacağız.

(I) "Kımyasal eşleşme"

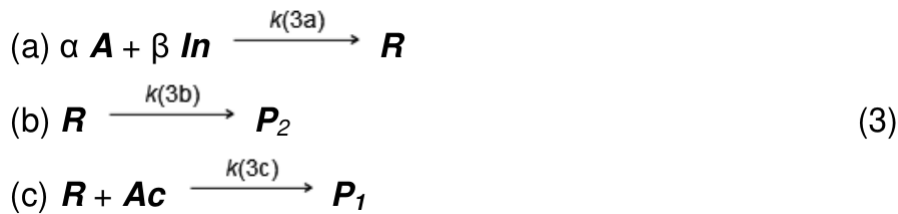
Rus kımyacı N. Shilov'un 1905 yılında savunduğı tezin başlığı "Kımyasal eşleşme üzerine" idi. N. Shilov, ünlü profesör W. Ostwald'ın lisansüstü öğrencisiydi. Dr. Shilov aşağıdaki tepkime dizisini tanımlamıştır.

A maddesi Ac ile tepkimeye girmez. Ancak, indükleyici adı verilen üçüncü bir reaktifin, In 'nin, varlığında A ile Ac arasındaki tepkime gerçekleşir:



In bir katalizör değildir! Tepkimeler sırasında derişimi azalır.

Shilov'un önerdiği şemaya göre Ac , A 'nın kendisiyle değil, A ile In arasındaki tepkimenin ara ürünü olan R ile tepkimeye girer. R 'nin P_2 oluşturduğu, bununla yarışan başka bir tepkime de vardır.



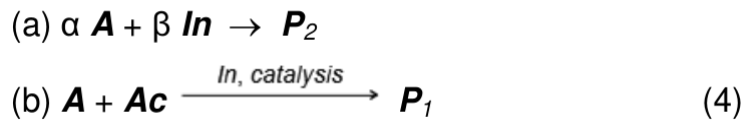
α ve β stokiyometrik katsayılarıdır. Diğer stokiyometrik katsayılar ve her üç tepkimede tüm reaktiflere göre tepkime dereceleri birdir.

Shilov'un deneylerinde, Ac ve In 'nin tüketilen miktarlarının oranı olan $I = \Delta n_{Ac} / \Delta n_{In}$, $[In]_0 = \text{const}$ koşulunda başlangıç derişimi $[Ac]_0$ arttıkça artarak sabit bir değere yaklaşmıştır.

2.1 $[Ac]_0 \rightarrow \infty$, $[In]_0 = \text{const}$ koşulunda I 'nin bu sabit sınır değeri neydi?

2.2 Gerekirse kararlı durum yaklaşımını kullanarak I için bir ifade türetiniz. $[Ac]_0 = \text{const}$ koşulunda I 'nin $[In]_0$ 'a karşı grafiğini çiziniz. In 'nin tamamen tüketildiğini ve Ac 'nin fazlalıkta olduğunu varsayınız.

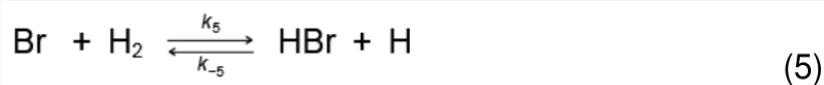
Shilov'un mekanizması geçerli değilse ve In , (2) tepkimesinin sıradan bir katalizörü ise, In eş zamanlı olarak A ile tepkimeye girer ve derişimi azalır. Bu durumda tepkime şeması aşağıdaki gibidir:



2.3 (4) tepkime şeması için $[Ac]_0 \rightarrow \infty$, $[In]_0 = \text{const}$ koşulunda I 'nin sınır değeri nedir?

(II) "Kinetik eşleşme"

Gaz fazındaki

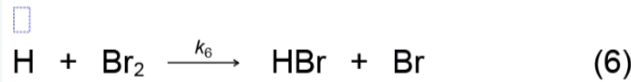
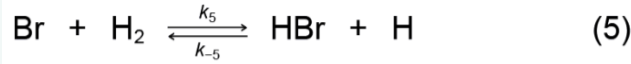


tepkimesinin standart Gibbs enerjisi pozitifdir ve $\Delta G^\circ(5) = 66 \text{ kJ mol}^{-1}$ değerindedir; burada $T = 600 \text{ K}$ 'dir.

2.4 Bu sıcaklıkta, H_2 ve HBr 'nin basınçları standart basınçta ve H ile Br 'nin basınçları eşit olduğunda, ileri ve geri tepkime hızlarının oranı r_5/r_{-5} nedir?

(Bu soruyu yanıtlamadıysanız, sonraki hesaplamalarda $r_5/r_{-5} = 3.14 \times 10^{-7}$ referans değerini kullanınız.)

(5) tepkimesi, sistemde eş zamanlı olarak gerçekleşen (6) tepkimesi sayesinde ileri yönde ilerler:



k_5 , k_{-5} , k_6 sırasıyla (5) tepkimesinin ileri ve geri yönlerinin ve (6) tepkimesinin ileri yönünün hız sabitleridir.

Bu, iki tepkimenin kinetik eşleşmesidir.

Nötr moleküllerin basınçları $p(H_2) = p(Br_2) = p(HBr) = 1$ bar standart değerlerinde kalsın ve radikallerin $p(H)$, $p(Br)$ basınçları kararlı durum değerlerine ulaşsın. k_6 hız sabiti, k_{-5} 'in 10 katıdır.

2.5 Bu koşullarda $\Delta G(5)$ ve r_5/r_{-5} değerlerini hesaplayınız.

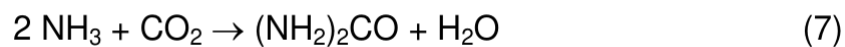
(III) "Termodinamiğin ikinci yasası eşleşmeyi sınırlar"

Termodinamiğin ikinci yasasına göre, eş zamanlı olarak gerçekleşen iki kimyasal tepkime sistemin Gibbs enerjisi G_{syst} 'i azaltmalıdır:

$$\frac{\Delta G_{syst}}{\Delta t} < 0$$

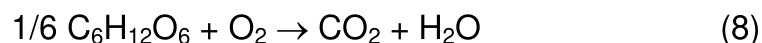
Bu tepkimelerden birinin Gibbs enerjisi pozitif olabilir ve yine de ikinci tepkimeyle eşleşmesi sayesinde ileri yönde ilerleyebilir. Bu ikinci tepkimenin Gibbs enerjisi negatif olmalı ve ikinci yasanın gerekleri yerine getirilmelidir! Aşağıdaki örneği ele alınız.

Belirli koşullar altında üre sentezinin



$$(\Delta G(7) = 46.0 \text{ kJ mol}^{-1})$$

glikozun (aynı koşullar altında) tamamen yükseltgenmesiyle eşleştiği varsayılmaktadır:



$$\Delta G(8) = -481.2 \text{ kJ mol}^{-1},$$

$$r(8) = 6.0 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}.$$

Her iki tepkime de şematik olarak verilmiştir. Başka hiçbir tepkime dikkate alınmamaktadır.

2.6 (7) tepkimesi (8) tepkimesiyle eşleşmişse, ikinci yasanın izin verdiği en büyük (7) tepkimesi hızı nedir?

Cevaplar

- **2.1:** $I_{\text{lim}} = \frac{1}{\beta}$.
- **2.2:** Ac fazlalıkta olduğunda, yani $[Ac] \approx [Ac]_0$ iken,

$$I \approx \frac{k(3c)[Ac]_0}{\beta(k(3b) + k(3c)[Ac]_0)}.$$

Bu yaklaşım kapsamında $[In]_0$ 'a karşı çizilen grafik yataydır.

- **2.3:** Kastedilen birinci dereceden katalitik modelde $I \rightarrow \infty$.
- **2.4:** $\frac{r_5}{r_{-5}} = 1.8 \times 10^{-6}$.
- **2.5:** $\frac{r_5}{r_{-5}} = 11$, $\Delta G(5) = -12.0 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- **2.6:** Hızın üst sınır değeri

$$r_{7,\text{lim}} = 6.3 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}.$$

olur. Gibbs enerjisinin kesin olarak azalması için hızın yuvarlanmamış sınırın altında olması gerekir.

Çözüm

A , Ac , In , R , P_1 , P_2 simgeleri, belirtilmemiş maddeleri temsil eder. Özellikle, Ac ve In burada aktinyum ve indiyum elementleri değil, etiketlerdir. Verilen bilgilerden bu maddelerin yapıları ve SMILES gösterimleri belirlenemez.

2.1

(3a) tepkimesinin her gerçekleşmesinde β birim In tüketilir ve bir birim R ara ürünü oluşur. Bu ara ürün ya hiç Ac tüketmeden P_2 oluşturur ya da bir birim Ac tüketerek P_1 oluşturur.

Dolayısıyla, ara ürünün tamamı tepkimeye girdikten sonra,

$$\Delta n_{In} = \beta(n_{P_1} + n_{P_2}), \quad \Delta n_{Ac} = n_{P_1}.$$

Böylece

$$I = \frac{1}{\beta} \frac{n_{P_1}}{n_{P_1} + n_{P_2}} \leq \frac{1}{\beta}.$$

$[Ac]_0 \rightarrow \infty$ iken, R 'nin Ac tarafından yakalanması, P_2 oluşumuna kıyasla ezici ölçüde baskın hâle gelir. Bu nedenle,

$$I_{\text{lim}} = \frac{1}{\beta}.$$

2.2

Şöyle yazalım:

$$k_a = k(3a), \quad k_b = k(3b), \quad k_c = k(3c).$$

Belirtilen tepkime dereceleri bir olduğundan, üç basamağın hızları

$$v_a = k_a[A][In], \quad v_b = k_b[R], \quad v_c = k_c[R][Ac].$$

şeklinde. α ve β stokiyometrik katsayıları bu hız yasalarında üs olarak yer almaz.

Ara ürün için kararlı durum yaklaşımı

$$\frac{d[R]}{dt} = k_a[A][In] - k_b[R] - k_c[R][Ac] \approx 0,$$

verir; buradan

$$[R] \approx \frac{k_a[A][In]}{k_b + k_c[Ac]}.$$

Tüketim hızları

$$-\frac{d[In]}{dt} = \beta k_a[A][In]$$

ve

$$-\frac{d[Ac]}{dt} = k_c[Ac][R] \approx \frac{k_c[Ac] k_a[A][In]}{k_b + k_c[Ac]}.$$

şeklinde. Dolayısıyla bunların oranı

$$\frac{-d[Ac]/dt}{-d[In]/dt} \approx \frac{k_c[Ac]}{\beta(k_b + k_c[Ac])}.$$

olur.

Ac , $[Ac] \approx [Ac]_0$ alınabilecek kadar fazlalıkta olduğunda, bu oran tepkime boyunca sabittir. İntegral alınıp In 'nin tamamen tüketildiği kullanıldığında

$$\Delta[Ac] \approx \frac{k_c[Ac]_0}{\beta(k_b + k_c[Ac]_0)} [In]_0.$$

elde edilir. Sabit hacimde, tüketilen derişimlerin oranı tüketilen madde miktarlarının oranına eşittir; dolayısıyla

$$I \approx \frac{k_c[Ac]_0}{\beta(k_b + k_c[Ac]_0)} = \frac{1}{\beta} \frac{[Ac]_0}{k_b/k_c + [Ac]_0}.$$

Bu ifade, $[Ac]_0 \rightarrow \infty$ iken $1/\beta$ 'ya yaklaşır ve 2.1 ile uyumludur.

İstenen grafik için yatay eksene $[In]_0$ 'ı, düşey eksene I 'yı yerleştiriniz. Şu değerde yatay bir doğru çizin:

$$I = \frac{k_c[Ac]_0}{\beta(k_b + k_c[Ac]_0)}.$$

Bu doğru, Ac 'nin pratik olarak sabit kaldığı aralıkta pozitif $[In]_0$ değerleri için geçerlidir. Tam olarak $[In]_0 = 0$ olduğunda tüketim oranı tanımsızdır; sağdan limiti ise aynı yüksekliktedir.

2.3

(4) şemasında, ürün oluşturan katalitik tepkime In 'yi yeniden oluşturur. Bu nedenle, belirli bir miktar In , (4a) tepkimesiyle kaybolmadan önce Ac 'nin tekrar tekrar tüketilmesine aracılık edebilir.

Alışılmış birinci dereceden katalitik yorum için şöyle yazalım:

$$v_{\text{loss}} = k_{\text{loss}}[A][In], \quad v_{\text{cat}} = k_{\text{cat}}[A][Ac][In].$$

Yalnızca kayıp tepkimesi In 'yi tüketir; dolayısıyla

$$\frac{-d[Ac]/dt}{-d[In]/dt} = \frac{v_{\text{cat}}}{\beta v_{\text{loss}}} = \frac{k_{\text{cat}}[Ac]}{\beta k_{\text{loss}}}.$$

Alıcı derişimi sınırsız biçimde arttıkça, ürün oluşturan tepkime indükleyici kaybına kıyasla giderek daha baskın hâle gelir:

$$\lim_{[Ac]_0 \rightarrow \infty} I = \infty.$$

Bu katalitik şema için $1/\beta$ biçiminde bir stokiyometrik üst sınır yoktur.

2.4

Denkleştirilmiş tepkime



şeklinde dir.

Bu bölümde ve sonraki bölümde yer alan türler şunlardır:

Tür	SMILES
Hidrojen molekülü, H_2	[H][H]
Hidrojen bromür, HBr	[H]Br
Brom molekülü, Br_2	BrBr
Hidrojen atomu, H	[H]
Brom atomu, Br	[Br]

Tek başına bulunan hidrojen ve brom atomları radikaldir.

İleri ve geri yöndeki elementer tepkimeler için,

$$r_5 = k_5[\text{Br}][\text{H}_2], \quad r_{-5} = k_{-5}[\text{HBr}][\text{H}].$$

Boyutsuz tepkime bölümünü şöyle tanımlayalım:

$$Q_5 = \frac{(p(\text{HBr})/p^\circ)(p(\text{H})/p^\circ)}{(p(\text{Br})/p^\circ)(p(\text{H}_2)/p^\circ)}.$$

İleri ve geri basamakların her ikisinde de iki gaz taneciği yer aldığından,

$$\frac{r_5}{r_{-5}} = \frac{K_5}{Q_5}, \quad K_5 = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ(5)}{RT}\right).$$

Belirtilen basınçlar $Q_5 = 1$ verir. $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ kullanıldığında,

$$\frac{r_5}{r_{-5}} = \exp\left[-\frac{66\,000 \text{ J mol}^{-1}}{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(600 \text{ K})}\right] = 1.7947 \times 10^{-6}.$$

Böylece

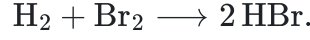
$$\frac{r_5}{r_{-5}} \approx 1.8 \times 10^{-6}.$$

2.5

Ek denkleştirilmiş basamak



şeklindedir. İleri yöndeki (5) tepkimesi ile (6) tepkimesi toplandığında radikaller birbirini götürür:



Kararlı durumda, hidrojen atomlarının oluşumu ve tüketimi dengelenir:

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = r_5 - r_{-5} - r_6 = 0.$$

Bu nedenle,

$$r_5 = r_{-5} + r_6.$$

$p(\text{Br}_2) = p(\text{HBr})$ olduğundan, aynı sıcaklıkta derişimleri eşittir. Dolayısıyla,

$$\frac{r_6}{r_{-5}} = \frac{k_6[\text{H}][\text{Br}_2]}{k_{-5}[\text{H}][\text{HBr}]} = \frac{k_6}{k_{-5}} = 10.$$

Buradan

$$\boxed{\frac{r_5}{r_{-5}} = 1 + 10 = 11.}$$

elde edilir.

$r_5/r_{-5} = K_5/Q_5$ kullanıldığında, kararlı durumdaki tepkime bölümü

$$Q_5 = \frac{K_5}{11}.$$

olur. Dolayısıyla tepkimenin mevcut koşullardaki Gibbs enerjisi

$$\begin{aligned} \Delta G(5) &= \Delta G^\circ(5) + RT \ln Q_5 \\ &= \Delta G^\circ(5) + RT \ln K_5 - RT \ln 11 \\ &= -RT \ln 11. \end{aligned}$$

şeklindedir. Sayısal olarak,

$$\Delta G(5) = -(8.314)(600) \ln 11 \text{ J mol}^{-1} = -11.9617 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

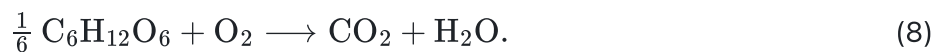
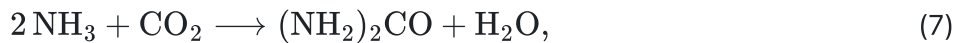
Böylece

$$\boxed{\Delta G(5) = -12.0 \text{ kJ mol}^{-1}.}$$

(6) tepkimesi hidrojen atomlarını tüketir ve brom atomları üretir; böylece Q_5 'i düşürür. Dolayısıyla (5) tepkimesinin **standart** Gibbs enerjisi pozitif olmasına rağmen, eşleşmiş koşullar altında **mevcut koşullardaki** Gibbs enerjisi negatiftir.

2.6

Soruda kullanılan normalizasyonlarla denkleştirilmiş tepkimeler şunlardır:



Bu tepkimelerdeki moleküler türler şunlardır:

Tür	SMILES
Amonyak, NH ₃	N
Karbon dioksit, CO ₂	O=C=O
Üre, (NH ₂) ₂ CO	NC(=O)N
Su, H ₂ O	O
Dioksijen, O ₂	O=O
Açık zincirli D-glikoz olarak gösterilen glikoz, C ₆ H ₁₂ O ₆	O=C[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO

Glikozun SMILES gösterimi, belirli bir konformasyonu veya halkalı anomeri değil, açık zincirli D biçiminin konfigürasyonunu belirtir. Bu ayrımlar, verilen Gibbs enerjisi kullanılarak yapılan hesaplama dahil değildir.

Sabit sıcaklık ve basınçta eş zamanlı gerçekleşen tepkimeler için,

$$\frac{1}{V} \frac{dG_{\text{syst}}}{dt} = r_7 \Delta G(7) + r_8 \Delta G(8).$$

Belirtilen koşul

$$r_7 \Delta G(7) + r_8 \Delta G(8) < 0.$$

şeklindedir. Değerler yerine konulduğunda

$$r_7 (46.0 \text{ kJ mol}^{-1}) < (6.0 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}) (481.2 \text{ kJ mol}^{-1}).$$

elde edilir. Böylece

$$r_7 < \frac{481.2}{46.0} (6.0 \times 10^{-8}) = 6.2765 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}.$$

Verilen hızın hassasiyetine göre hızın üst sınır değeri

$$r_{7,\text{lim}} = 6.3 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}.$$

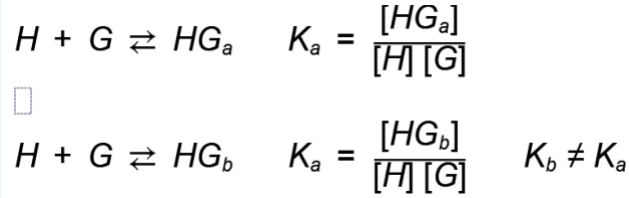
olur.

Yuvarlanmamış sınır değerinde, iki Gibbs enerjisi katkısı birbirini tam olarak götürür. Gibbs enerjisinin kesin olarak azalması için daha küçük bir hız gerekir. Ek bir altı çarpanına gerek yoktur: hem $r(8)$ hem de $\Delta G(8)$, (8) tepkimesinin **yazıldığı hâline** karşılık gelir.

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

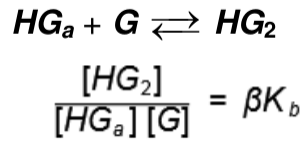
Soru 3: İki bağlanma merkezi – rekabet mi, iş birliği mi?

Canlı organizmalardaki birçok kimyasal tepkime, konak molekülün bir veya birkaç konuk molekülünü tersinir olarak bağladığı "konak-konuk" komplekslerinin oluşumunu içerir. Konuk molekülüne G karşı farklı afinitelere sahip, a ve b olarak adlandırılan iki bağlanma merkezi bulunan bir konak molekülü H ele alınız:



Burada HG_a ve HG_b , konuğun sırasıyla a merkezine ve b merkezine bağlandığı kompleksleri gösterir. K_a ve K_b , a ve b merkezlerinin bağlanma sabitleridir; köşeli parantezler molar derişimleri gösterir.

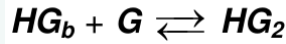
Bir G molekülünün H 'ye bağlanması, ikinci merkezin bağlanma yeteneğini değiştirebilir. Bu değişim, bir bağlanma merkezinin diğeri üzerindeki etkisini yansıtan ve aşağıdaki gibi tanımlanan "etkileşim faktörü" β ile ifade edilir:



Burada HG_2 , her iki merkezine de konuk bağlanmış komplekstir.

3.1 Bağlanma merkezleri arasındaki olası üç etkileşim biçimine karşılık gelen β değerlerinin aralığını (veya gerekiyorsa tek bir değerini) belirleyiniz: a) iş birliği (bir merkeze bağlanma, sonraki bağlanmayı kolaylaştırır); b) rekabet (ilk bağlanma, ikinci bağlanmayı zorlaştırır); c) bağımsızlık (etkileşim yoktur).

3.2 Aşağıdaki süreç için denge sabitini:

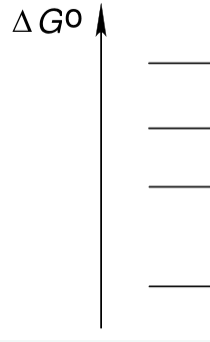


bağlanma sabiti (veya sabitleri) ve etkileşim faktörü cinsinden bulunuz.

3.3 Çözelti, başlangıç derişimleri $[H]_0 = 1$ ve $[G]_0 = 2$ olacak şekilde hazırlanmıştır. Tepkimeler tamamlandıktan sonra H 'nin derişimi başlangıç değerinin onda birine, G 'nin derişimi ise dörtte birine düşmüştür. Bu konak ve konuk için $K_b = 2K_a$ 'dır. Çözeltideki diğeri tüm türlerin derişimlerini belirleyiniz ve bağlanma sabiti K_a ile β faktörünü bulunuz.

Not: Bu soruyu cevaplayamadıysanız, sonraki hesaplamalarda $K_a = 3.14$ ve $\beta = 2.72$ referans değerlerini kullanınız.

3.4 Konak H ve tüm konak-konuk komplekslerinin H ve G 'den oluşumlarına ait standart molar Gibbs enerjilerinin doğru sıralamasını bulunuz. Aşağıdaki şemada her çizginin yanına ilgili kimyasal formülü yazınız.



3.5 1 mol H'ye bir miktar G eklenmiş ve karışım, 1 litre çözelti elde edilecek şekilde suda çözülmüştür. Çözeltideki her iki merkezine de konuk bağlanmış HG_2 moleküllerinin sayısı, tek bir merkezine konuk bağlanmış HG moleküllerinin toplam sayısına eşittir. Başlangıçtaki G miktarını (mol cinsinden) bulunuz. K_a ve K_b sabitleri ile β faktörü, 3.3 sorusundakilerle aynıdır.

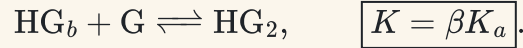
3.6 a) $\beta = 0$; b) β çok büyük ($\beta \rightarrow \infty$) olsaydı çözeltinin denge bileşimi ne olurdu? K_a ve K_b sabitleri ile H ve G'nin başlangıç derişimleri, 2.1 sorusundakilerle aynıdır.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **3.1** (a) İş birliği: $\beta > 1$. (b) Rekabet: $0 \leq \beta < 1$; burada $\beta = 0$, ikinci konuğun bağlanmasının tamamen engellendiği durumu temsil eder. (c) Bağımsızlık: $\beta = 1$.

- **3.2**



- **3.3**

$$[\text{HG}_a] = 0.10, \quad [\text{HG}_b] = 0.20, \quad [\text{HG}_2] = 0.60 \quad (\text{mol L}^{-1})$$

$$K_a = 2 \text{ L mol}^{-1}, \quad K_b = 4 \text{ L mol}^{-1}, \quad \beta = 3.$$

- **3.4** Dört çizgiyi **yukarıdan aşağıya** şu şekilde etiketleyiniz:



- **3.5**

$$n_0(\text{G}) = \frac{11}{8} \text{ mol} = 1.375 \text{ mol} \approx 1.38 \text{ mol}.$$

- **3.6** "2.1 sorusu" ifadesi **3.3 sorusu** olarak yorumlandığında denge derişimleri şöyledir:

Tür	(a) $\beta = 0, \text{ mol L}^{-1}$	(b) $\beta \rightarrow \infty, \text{ mol L}^{-1}$
H	0.1287	0
G	1.1287	0
HG_a	0.2904	0
HG_b	0.5809	0

Tür	(a) $\beta = 0, \text{ mol L}^{-1}$	(b) $\beta \rightarrow \infty, \text{ mol L}^{-1}$
HG ₂	0	1

Çözüm

Türler; serbest konak H, serbest konuk G, a ve b merkezlerine tek bir konuk bağlanmış konak–konuk kompleksleri HG_a ve HG_b ile iki konuk bağlanmış konak–konuk kompleksi HG₂'dir. Bunlar soyut molekül etiketleridir: soruda atomların molekül içindeki bağlanma düzeni verilmediğinden, molekülleri tanımlayan SMILES gösterimleri atanamaz.

Şöyle yazalım:

$$h = [\text{H}], \quad g = [\text{G}], \quad x = [\text{HG}_a], \quad y = [\text{HG}_b], \quad z = [\text{HG}_2].$$

Bağlanma dengeleri şu bağıntıları verir:

$$x = K_a h g, \quad y = K_b h g,$$

ve

$$z = \beta K_b x g = \beta K_a K_b h g^2.$$

Konak ve konuk için madde korunumu şu bağıntıları verir:

$$\boxed{H_T = h + x + y + z}, \quad \boxed{G_T = g + x + y + 2z},$$

burada $H_T = [\text{H}]_0$ ve $G_T = [\text{G}]_0$ 'dır. 2 katsayısı, her bir HG₂'deki iki konuk molekülünü hesaba katar.

3.1

b merkezine bağlanma için ilgili iki tepkime şunlardır:



ve



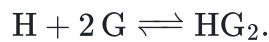
Dolayısıyla β , b merkezinin a merkezi doluyken sahip olduğu afiniteyi, a merkezi boşken sahip olduğu afiniteyle karşılaştırır:

- **İş birliği:** $\beta K_b > K_b$, dolayısıyla $\beta > 1$.
- **Rekabet:** $\beta K_b < K_b$, dolayısıyla $0 \leq \beta < 1$.
- **Bağımsızlık:** $\beta K_b = K_b$, dolayısıyla $\beta = 1$.

Olağan sonlu denge sabitleri pozitifdir. 3.6'da açıkça ele alınan $\beta = 0$ değeri, iki konuğun bağlanmasının tamamen engellendiği sınır durumudur.

3.2

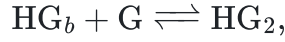
Her iki bağlanma sırası da aynı toplam tepkimeye yol açar:



Bu tepkimenin derişimlere dayalı toplam denge sabiti şöyledir:

$$\frac{z}{h g^2} = K_a(\beta K_b) = \beta K_a K_b.$$

İstenen tepkime için,



denge sabiti bu nedenle şöyledir:

$$K = \frac{z}{yg} = \frac{\beta K_a K_b h g^2}{K_b h g^2} = \boxed{\beta K_a}.$$

Bu, hangi merkeze önce bağlanılırsa bağlanılsın aynı etkileşim faktörünün geçerli olduğunu da gösterir.

3.3

Serbest türlerin denge derişimleri şöyledir:

$$h = \frac{1}{10} = 0.10 \text{ mol L}^{-1}, \quad g = \frac{2}{4} = 0.50 \text{ mol L}^{-1}.$$

Konak için madde denkliğı şu bağıntıyı verir:

$$x + y + z = 1 - 0.10 = 0.90 \text{ mol L}^{-1},$$

konuk için madde denkliğı ise şu bağıntıyı verir:

$$x + y + 2z = 2 - 0.50 = 1.50 \text{ mol L}^{-1}.$$

Çıkarma işlemiyle,

$$z = 0.60 \text{ mol L}^{-1}, \quad x + y = 0.30 \text{ mol L}^{-1}.$$

Şu eşitlikten dolayı,

$$\frac{y}{x} = \frac{K_b}{K_a} = 2,$$

şunları elde ederiz:

$$\boxed{x = 0.10 \text{ mol L}^{-1}}, \quad \boxed{y = 0.20 \text{ mol L}^{-1}}.$$

Sonuç olarak,

$$K_a = \frac{x}{hg} = \frac{0.10}{(0.10)(0.50)} = \boxed{2 \text{ L mol}^{-1}},$$

ve

$$K_b = 2K_a = \boxed{4 \text{ L mol}^{-1}}.$$

Son olarak,

$$\beta = \frac{z}{K_b x g} = \frac{0.60}{4(0.10)(0.50)} = \boxed{3}.$$

Dolayısıyla etkileşim iş birliktir.

3.4

İstenen enerjiler, **bağlanmamış konak ve konuktan oluşum** enerjileridir. Bağlanmamış konağı sıfır referansı olarak alalım.

Bir tepkime için,

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

Burada K° boyutsuz olmalıdır. Standart derişim

$$c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1},$$

alındığında, boyutsuz birleşme sabitleri $K_a c^\circ = 2$, $K_b c^\circ = 4$ ve

$$\beta K_a K_b (c^\circ)^2 = 24.$$

Konak türü	Serbest konak ve konuktan oluşum tepkimesi	Bağıl standart oluşum enerjisi
H	Referans hâli	0
HG _a	$H + G \rightleftharpoons HG_a$	$-RT \ln 2$
HG _b	$H + G \rightleftharpoons HG_b$	$-RT \ln 4$
HG ₂	$H + 2 G \rightleftharpoons HG_2$	$-RT \ln 24$

Şu eşitsizlikten dolayı,

$$0 > -\ln 2 > -\ln 4 > -\ln 24,$$

en yüksek enerjiden en düşük enerjiye doğru sıralama şöyledir:

$$\boxed{H > HG_a > HG_b > HG_2}.$$

Buna göre, en üst çizginin yanına H, ikincinin yanına HG_a, üçüncünün yanına HG_b ve en alt çizginin yanına HG₂ yazınız. Eşdeğer olarak, toplam bileşim aynı tutulduğunda karşılaştırılan hâller $H + 2 G$, $HG_a + G$, $HG_b + G$ ve HG_2 'dir.

3.5

Toplam konak derişimi şöyledir:

$$H_T = \frac{1 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 1 \text{ mol L}^{-1}.$$

Verilen koşul şudur:

$$z = x + y.$$

Denge ifadeleri kullanıldığında,

$$\beta K_a K_b h g^2 = (K_a + K_b) h g.$$

Eklenen konuk miktarı pozitif olduğunda $g > 0$ olduğundan,

$$g = \frac{K_a + K_b}{\beta K_a K_b} = \frac{6 \text{ L mol}^{-1}}{24 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2}} = \boxed{0.25 \text{ mol L}^{-1}}.$$

Konak için madde denkleği şu hâli alır:

$$H_T = h [1 + (K_a + K_b)g + \beta K_a K_b g^2],$$

dolayısıyla

$$h = \frac{1}{1 + 6(0.25) + 24(0.25)^2} = 0.25 \text{ mol L}^{-1}.$$

Kompleks derişimleri şöyledir:

$$x = 2(0.25)(0.25) = 0.125 \text{ mol L}^{-1},$$

$$y = 4(0.25)(0.25) = 0.250 \text{ mol L}^{-1},$$

$$z = x + y = 0.375 \text{ mol L}^{-1}.$$

Başlangıçtaki konuk miktarı hem serbest hem de bağlı konuğu içermelidir:

$$\begin{aligned}
n_0(\text{G}) &= V(g + x + y + 2z) \\
&= (1 \text{ L})(0.25 + 0.125 + 0.250 + 2 \times 0.375) \text{ mol L}^{-1} \\
&= \boxed{1.375 \text{ mol} \approx 1.38 \text{ mol}}.
\end{aligned}$$

3.6

Burada "2.1 sorusu" atfı, 3.3'e yapılmış bir atıf olarak yorumlanmıştır:

$$\begin{aligned}
H_T &= 1 \text{ mol L}^{-1}, & G_T &= 2 \text{ mol L}^{-1}, \\
K_a &= 2 \text{ L mol}^{-1}, & K_b &= 4 \text{ L mol}^{-1}.
\end{aligned}$$

(a) $\beta = 0$

İki konuğun bağlanması engellenmiştir:

$$z = 0.$$

Konuk için madde denkleğinden konak için madde denkleğİ çıkarıldığında,

$$g - h = 1 \text{ mol L}^{-1}.$$

Ayrıca,

$$x + y = (K_a + K_b)hg.$$

Böylece

$$h + (6 \text{ L mol}^{-1})h (h + 1 \text{ mol L}^{-1}) = 1 \text{ mol L}^{-1}.$$

$u = h/c^\circ$ alındığında bu denklem şu hâli alır:

$$6u^2 + 7u - 1 = 0.$$

Yalnızca pozitif kök fiziksel olarak anlamlıdır:

$$h = \frac{\sqrt{73} - 7}{12} \text{ mol L}^{-1} \approx \boxed{0.1287 \text{ mol L}^{-1}}.$$

Bu nedenle,

$$g = h + 1 \text{ mol L}^{-1} \approx \boxed{1.1287 \text{ mol L}^{-1}}.$$

$y = 2x$ ve $x + y = H_T - h$ olduğundan,

$$\begin{aligned}
x &= \frac{H_T - h}{3} \approx \boxed{0.2904 \text{ mol L}^{-1}}, \\
y &= \frac{2(H_T - h)}{3} \approx \boxed{0.5809 \text{ mol L}^{-1}}, & \boxed{z = 0}.
\end{aligned}$$

(b) $\beta \rightarrow \infty$

$G_T = 2H_T$ olduğundan, konuk için madde denkleğinden konak için madde denkleğinin iki katı çıkarıldığında şu elde edilir:

$$g = 2h + x + y.$$

$x + y = (K_a + K_b)hg$ kullanıldığında,

$$h = \frac{g}{2 + (K_a + K_b)g}.$$

Sonuç olarak,

$$z = \beta K_a K_b h g^2 = \frac{\beta K_a K_b g^3}{2 + (K_a + K_b)g}.$$

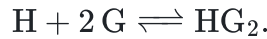
z derişimi H_T 'yi aşamaz. Bu nedenle, $\beta \rightarrow \infty$ iken son ifade $g \rightarrow 0$ olmasını gerektirir. Buradan şu sonuç çıkar:

$$h \rightarrow 0, \quad x = K_a h g \rightarrow 0, \quad y = K_b h g \rightarrow 0.$$

Bu durumda konak için madde denkleği şunu verir:

$$z \rightarrow H_T = 1 \text{ mol L}^{-1}.$$

Böylece konağın tamamı iki konuk bağlanmış biçime yaklaşır ve mevcut konuğın tamamı şu toplam tepkimede tüketilir:



Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 4: Bir sarı tozdan diğerine: Basit bir anorganik bilmece

Sarı renkli ikili bileşik X_1 , derişik nitrik asitte ısıtılarak tamamen çözündürüldü; açığa çıkan gazın yoğunluğu havanın yoğunluğunun 1.586 katıdır. Oluşan çözeltiye fazla miktarda baryum klorür eklendiğinde beyaz bir katı olan X_2 çöker. Bu katı süzülerek ayrıldı. Süzüntü, fazla miktarda gümüş sülfat çözeltisiyle tepkimeye girerek X_2 ve X_3 katılarından oluşan bir çökelek oluşturur; bu katılar da süzülerek çözeltiden ayrıldı. Yeni süzüntüye, çözelti neredeyse nötr hâle gelene kadar (yaklaşık pH 7) damla damla sodyum hidroksit çözeltisi eklendi. Bu sırada çözeltiden sarı bir toz olan X_4 (kütlece %77.31 Ag) kristallendi. X_4 'ün kütlesi, ilk elde edilen X_2 kısmının kütlesinin yaklaşık 2.4 katıdır.

4.1 $X_1 - X_4$ bileşiklerinin kimyasal formüllerini belirleyiniz.

4.2 Gazın kimyasal formülünü belirleyiniz ve tüm tepkimelerin denklemlerini iyonik veya moleküler biçimde yazınız.

4.3 X_1 'in yapı biriminde yalnızca bir elementin tüm atomları eşdeğer konumlarda bulunur. X_1 'in yapısını çiziniz.

4.4 X_1 'in aşağıdakilerle etkileşiminin ürünlerini öngörünüz:

- a) fazla miktarda oksijen;
- b) fazla miktarda sıcak derişik sülfirik asit;
- c) öğütme sırasında katı KClO_3 .

Tepkimelerin denklemlerini yazınız.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

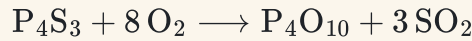
Cevaplar

- 4.1

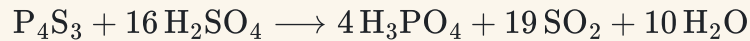
Bileşik	Formül	Adı	SMILES
X_1	P_4S_3	Tetrafosfor trisülfür, fosfor seskisülfür olarak da adlandırılır	<chem>P12P3P1SP(S2)S3</chem>
X_2	$BaSO_4$	Baryum sülfat	<chem>[Ba+2].[O-]S(=O)(=O)[O-]</chem>
X_3	$AgCl$	Gümüş(I) klorür	<chem>[Ag+].[Cl-]</chem>
X_4	Ag_3PO_4	Gümüş(I) fosfat	<chem>[Ag+].[Ag+].[Ag+].[O-]P(=O)([O-])[O-]</chem>

- **4.2** Gaz, **azot dioksit**, NO_2 'dir; SMILES gösterimi [O-][N+]=O şeklindedir. Denkleştirilmiş tepkime denklemleri aşağıda verilmiştir.
- **4.3** P_4S_3 molekülünün, birbirlerine doğrudan bağlanmış üç fosfor atomundan oluşan üçgen bir tabanı vardır. Tabandaki her fosfor, bir kükürt atomu üzerinden tepedeki dördüncü fosfora bağlanır. Üç kükürt atomunun tümü eşdeğerdir; fosfor atomları iki farklı kimyasal çevrede bulunur.

- **4.4(a)**



- **4.4(b)**



- **4.4(c)**



Tuzlar için verilen bağlantısız SMILES gösterimleri, kristal yapılarını değil, onları oluşturan iyonları belirtir.

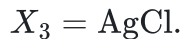
Çözüm

4.1 — X_1 – X_4 'ün belirlenmesi

İlk beyaz çökelek, X_1 'deki kükürdün yükseltgenmesi sırasında üretilen sülfattan oluşan **baryum sülfat** ile uyumludur. Kuvvetli asidik çözeltiden çökmesi bu belirlemeyi destekler:



Eklenen baryum klorür, çözeltiyeye klorür iyonları da getirir. Ardından gümüş sülfat eklenmesi, kalan baryumu daha fazla baryum sülfat olarak çöktürürken gümüş iyonları da klorürü **gümüş(I) klorür** olarak çöktürür:



Son sarı çökelek **gümüş(I) fosfattır**. Standart atomik molar kütleler kullanıldığında,

$$M(Ag_3PO_4) = 3(107.868) + 30.974 + 4(15.999) = 418.57 \text{ g mol}^{-1}.$$

Hesaplanan gümüş içeriği

$$w(Ag) = \frac{3(107.868)}{418.57} \times 100\% = 77.31\%,$$

olup verilen değerle örtüşür. Dolayısıyla,



Buna göre başlangıçtaki ikili bileşik fosfor ve kükürt içerir. Her bir mol fosfor atomu bir mol gümüş fosfat verirken her bir mol kükürt atomu **ilk** çöktürmede bir mol baryum sülfat verir.

$$M(\text{BaSO}_4) = 233.38 \text{ g mol}^{-1},$$

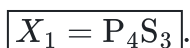
olduğundan kütle oranı şu bağıntıyı verir:

$$\frac{m(X_4)}{m(X_2, \text{ ilk kısım})} = \frac{n(\text{P}) M(\text{Ag}_3\text{PO}_4)}{n(\text{S}) M(\text{BaSO}_4)} \approx 2.4.$$

Böylece,

$$\frac{n(\text{P})}{n(\text{S})} \approx 2.4 \frac{233.38}{418.57} = 1.338 \approx \frac{4}{3}.$$

Dolayısıyla başlangıç bileşiği



Kontrol amacıyla, bu bileşik için öngörülen çökelek kütle oranı

$$\frac{4M(\text{Ag}_3\text{PO}_4)}{3M(\text{BaSO}_4)} = \frac{4(418.57)}{3(233.38)} = 2.391,$$

olup "yaklaşık 2.4" ifadesiyle uyumludur.

Burada yalnızca ilk elde edilen baryum sülfat kısmı kullanılır: ikinci kısımdaki sülfat, eklenen gümüş sülfattan gelir.

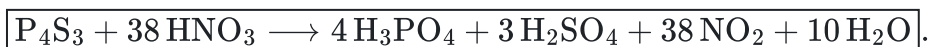
4.2 — Gazın belirlenmesi ve tepkime denklemleri

Aynı sıcaklık ve basınçta gaz yoğunluğu molar kütleyle orantılıdır. Havanın ortalama molar kütlesi yaklaşık 29.0 g mol^{-1} alınırsa,

$$M_{\text{gaz}} = 1.586(29.0) = 46.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

Bu sonuç, molar kütlesi yaklaşık 46.0 g mol^{-1} olan **azot dioksiti**, NO_2 , işaret eder. SMILES gösterimi $[\text{O}-][\text{N}+]=\text{O}$ şeklindedir; açısız, tek sayıda elektron içeren bir moleküldür.

Yükseltgenerek çözünme. Sıcak derişik nitrik asit, fosforu fosforik aside ve kükürdü sülfürik aside yükseltger:

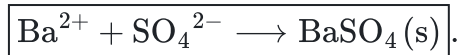


Burada kullanılan moleküler türler şunlardır:

Adı	Formül	SMILES
Nitrik asit	HNO_3	$\text{O}=[\text{N}+]([\text{O}-])\text{O}$
Fosforik asit	H_3PO_4	$\text{OP}(=\text{O})(\text{O})\text{O}$
Sülfürik asit	H_2SO_4	$\text{OS}(=\text{O})(=\text{O})\text{O}$
Su	H_2O	o

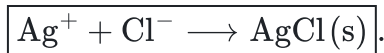
Elektron denklığı için, üç kükürt atomunun başlangıçtaki yükseltgenme basamağı -2 olduğundan fosfor atomlarının yükseltgenme basamaklarının toplamı $+6$ 'dır. Dört fosfor atomunun $+5$ 'e yükseltgenmesiyle $20 - 6 = 14$ elektron verilir. Üç kükürt atomunun -2 'den $+6$ 'ya yükseltgenmesiyle 24 elektron verilir. Toplam 38 elektron, 38 azot atomunun $+5$ 'ten $+4$ 'e indirgenmesiyle uyumludur.

İlk çöktürme. SMILES gösterimi $[Ba^{+2}] \cdot [Cl^{-}] \cdot [Cl^{-}]$ olan baryum klorür, sülfat iyonlarını, $[O^{-}]S(=O)(=O)[O^{-}]$, çöktüren baryum iyonlarını, $[Ba^{+2}]$, sağlar:



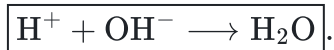
Fosforik asit bu asidik koşullarda çözünmüş hâlde kalır.

İkinci çöktürme. SMILES gösterimi $[Ag^{+}] \cdot [Ag^{+}] \cdot [O^{-}]S(=O)(=O)[O^{-}]$ olan gümüş(I) sülfat, aynı baryum sülfat çökeltme tepkimesiyle fazla baryumu uzaklaştıran sülfat iyonlarını sağlar. Gümüş(I) iyonları, $[Ag^{+}]$, klorür iyonlarını, $[Cl^{-}]$, da uzaklaştırır:

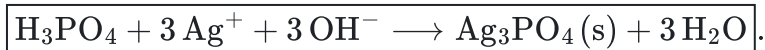


Böylece ikinci çökelek hem $BaSO_4$ hem de $AgCl$ içerir. Fazla gümüş iyonları süzültüde kalır.

Nötralleşme ve sarı çökeleğin oluşumu. SMILES gösterimi $[Na^{+}] \cdot [OH^{-}]$ olan sodyum hidroksit, hidrojen iyonlarını, $[H^{+}]$, nötralleştiren hidroksit iyonlarını, $[OH^{-}]$, sağlar:



Asitlik azaldıkça gümüş fosfat çöker. Fosfatın protonlarını kaybetmesini de içeren net iyon denklemi şöyledir:



Bu denklem, pH 7'de çözünmüş fosfat türleri arasında tüm protonlarını kaybetmiş fosfatın baskın olmasını gerektirmez: çökeltme, asit-baz dengelerini daha fazla proton kaybı yönüne kaydırır.

4.3 — X_1 'in yapısı

SMILES gösterimi $P12P3P1SP(S2)S3$ olan tetrafosfor trisülfür, P_4S_3 , kafes yapısına sahiptir.

Yapıyı tam olarak çizmek için:

1. Üç fosfor atomunu üçgen bir tabanın köşelerine çizin ve her kenar boyunca bir tekli fosfor-fosfor bağı yerleştiriniz.
2. Dördüncü bir fosfor atomunu bu üçgenin merkezinin yukarısına yerleştiriniz.
3. Tepedeki fosforu tabandaki her fosfora ayrı bir kükürt atomu üzerinden bağlayarak üç açısız $P-S-P$ köprüsü oluşturunuz.
4. Tüm bağları tekli bağ olarak çizin. Her fosforun bir ortaklanmamış elektron çifti, her kükürdün ise iki ortaklanmamış elektron çifti vardır.

Üç doğrudan fosfor-fosfor bağı ve altı fosfor-kükürt bağı bulunur; kükürt-kükürt bağı yoktur.

Molekülün simetrisi C_{3v} 'dir. Üç kükürt atomu birbirine eşdeğerdir; tabandaki üç fosfor atomu da kendi aralarında eşdeğerdir. Tepedeki fosfor farklıdır: üç kükürt atomuna bağlanırken tabandaki her fosfor iki fosfor atomuna ve bir kükürt atomuna bağlanır. Bu yapı, belirtilen eşdeğerlik koşulunu sağlar.

4.4 — X_1 'in tepkimeleri

Bu tepkimelerde yer alan ek türler şunlardır:

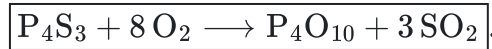
Adı	Formül	SMILES
Dioksijen	O_2	$O=O$

Adı	Formül	SMILES
Tetrafosfor dekaoksit, fosfor(V) oksit	P_4O_{10}	<chem>O=P12OP3(=O)OP(=O)(O1)OP(=O)(O2)O3</chem>
Kükürt dioksit	SO_2	<chem>O=S=O</chem>
Potasyum klorat	$KClO_3$	<chem>[K+] . [O-]Cl(=O)=O</chem>
Potasyum klorür	KCl	<chem>[K+] . [Cl-]</chem>

Moleküler P_4O_{10} kafesinde tetrahedral düzende yerleşmiş dört fosfor atomu, tetrahedronun her kenarında bir tane olmak üzere altı köprü oksijen atomu ve her fosforda bir uç oksijen atomu bulunur. Dioksijenin geleneksel SMILES gösterimi atomların bağlantılarını belirtir; temel hâldeki dioksijen triplet durumundadır.

(a) Fazla miktarda oksijen

Yanma sonucunda fosfor(V) oksit ve kükürt dioksit oluşur:



Fosfor +5 yükseltgenme basamağına, kükürt ise +4 yükseltgenme basamağına ulaşır.

(b) Fazla miktarda sıcak derişik sülfürik asit

Sülfürik asit yükseltgen olarak davranır ve kükürt dioksit indirgenir. Fosfor, fosforik aside dönüşür; başlangıçta P_4S_3 'te bulunan kükürt de kükürt dioksit dönüşür:



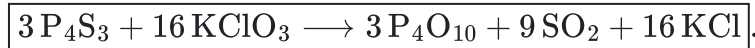
Fosfor atomları toplam 14 elektron verir; üç kükürt atomu ise

$$3[4 - (-2)] = 18$$

elektron verir. Böylece 32 elektron verilir. Sülfürik asitteki her kükürt atomu +6'dan +4'e geçerken iki elektron alır; dolayısıyla 16 sülfürik asit molekülü gerekir. 19 kükürt dioksit molekülü, asitten gelen 16 kükürt atomunu ve başlangıç bileşiğinden gelen üç kükürt atomunu içerir.

(c) Öğütme sırasında katı potasyum klorat

Klorat, fosfor ve kükürdü fosfor(V) oksit ve kükürt dioksit yükseltgerken klor +5'ten -1'e indirgenir:



Her P_4S_3 molekülü 32 elektron verir ve her klorat altı elektron alır. Birbirine eşit en küçük toplam elektron sayıları

$$3(32) = 16(6) = 96,$$

olup gösterilen katsayıları verir.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

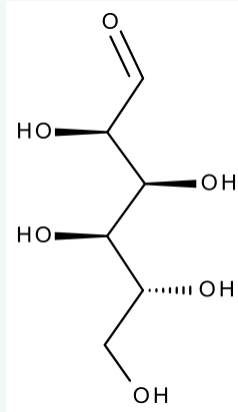
Soru 5: Vazgeçilmez glikoz

Karbonhidratlar, canlı hücrelerin en önemli enerji kaynaklarıdır. Bir monosakkarit olan glikoz, canlı hücre için bir enerji kaynağıdır; ancak diyabet hastaları için tehlikeli olabilir. Yüksek glikoz düzeyi, kalp ve damar hastalıklarına ve hatta ölüme yol açabilir. Bu nedenle insanlar fazla miktarda

karbonhidrat ve özellikle glikoz tüketmekten kaçınırlar.

A. Meyve suyunda indirgen şekerlerin tayini

Çeşitli örneklerde indirgen şekerlerin tayininde kullanılan tekniklerden biri, Fehling ayırıcının kullanımına dayanır. Meyve suyundan alınan 10.00 cm^3 hacminde bir kısım (başlangıç örneğinin yalnızca glikoz ve fruktoz içerdiği varsayılarak) bir titrasyon erlenine aktarıldı ve üzerine Fehling ayıracı eklendi. Bu ayıraç, 50.00 cm^3 hacminde, $c = 0.04000 \text{ mol dm}^{-3}$ derişimli bakır sülfat çözeltisi (A çözeltisi) ile potasyum-sodyum tartarat ve sodyum hidroksit (B çözeltisi) karıştırılarak hazırlandı. Böylece elde edilen C çözeltisi daha sonra ısıtıldı ve kırmızı bir çökelek oluştu.



Glikoz

5.1 C çözeltisinin ısıtılması sırasında gerçekleşen kimyasal tepkimenin denkleştirilmiş iyonik denklemini yazınız. Başlangıçtaki bakır çözeltisi için Cu^{2+} kullanınız.

Ardından erlene 10 cm^3 hacminde %10'luk potasyum iyodür çözeltisi ve sülfürik asit çözeltisi ($c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$) eklendi. Karışımın üzeri saat camıyla kapatıldı ve karanlık bir yere konuldu. Daha sonra iyodun fazlası, sodyum tiyosülfat çözeltisi ($c = 0.05078 \text{ mol dm}^{-3}$) ile titre edildi. Dönüm noktasına ulaşmak için 11.87 cm^3 hacminde titrant gerekti.

5.2 Erlende gerçekleşen tüm tepkimelerin denkleştirilmiş denklemlerini moleküler veya iyonik biçimde yazınız.

5.3 Deney koşullarında fruktozun tamamının glikoza dönüştüğünü kabul ediniz. Meyve suyundaki şekerlerin toplam kütle derişimini (g dm^{-3} cinsinden) hesaplayınız.

$$M = 180.16 \text{ g mol}^{-1}.$$

Aynı meyve suyundan alınan yeni bir 10.00 cm^3 'lük kısım, 10.00 cm^3 hacminde asitlendirilmiş potasyum iyodat(V) çözeltisi ($0.01502 \text{ mol dm}^{-3}$) ve 10 cm^3 hacminde %10'luk potasyum iyodür çözeltisi ile işleme tabi tutuldu. Karışım kahverengiye döndükten sonra fazla miktarda sodyum hidroksit çözeltisi eklendi. Ardından erlenin üzeri saat camıyla kapatıldı ve karanlık bir yere konuldu. Elde edilen çözelti asitlendirildi ve sodyum tiyosülfat çözeltisi ($c = 0.01089 \text{ mol dm}^{-3}$) ile titre edildi. Titrasyonda kullanılan ortalama titrant hacmi 23.43 cm^3 idi. Bu koşullar altında fruktozun glikoza dönüşmediğine dikkat ediniz.

5.4 Açıklanan tepkimelerin tüm denkleştirilmiş denklemlerini moleküler veya iyonik biçimde yazınız.

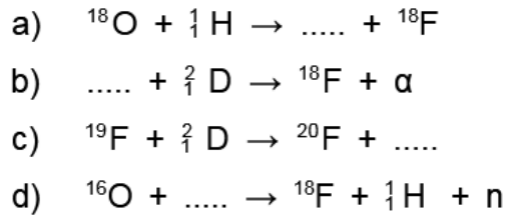
5.5 Meyve suyundaki her bir şekerin kütle derişimini (g dm^{-3} cinsinden) hesaplayınız.

5.6 Bir ekmek değişim birimi (1 BEU), bir ürünün 12 g sindirilebilir karbonhidrat içeriğine karşılık gelir. Bir bardak (200 cm^3) meyve suyunda kaç BEU vardır?

B. Hastalıkların tanısı

Bir glikoz türevi olan 2-deoksi-2- (^{18}F) floro-D-glikoz (FDG), pozitron emisyon tomografisi kullanılarak kanser tanısı konulmasında en yaygın kullanılan radyofarmasötiktir. FDG'nin hazırlanmasındaki ilk adım, bir siklotronda nükleer tepkime yoluyla flor-18 radyonüklidinin üretilmesidir. Bir sonraki adım radyokimyasal sentezdir. Flor-18, nükleofilik yer değiştirme yoluyla D-glikoz molekülüne katılır. Hastaya enjekte edilen 2-deoksi-2- (^{18}F) floro-D-glikoz, kötü huylu tümörlerin hücrelerinde aktif olarak birikir; bu sürece flor-18'in bozunması eşlik eder. Bu radyonüklit bir β^+ yayıcısıdır; çekirdek bir pozitron (antielektron) yayar. Pozitron bir elektronla etkileşir ve ardından algılanabilen bir yok olma olayı gerçekleşir. Bu, tümörün boyutlarının ve türünün kesin olarak belirlenmesini sağlar.

5.7 Çeşitli flor izotoplarının oluşumuna yol açan nükleer tepkimeleri tamamlayınız.



5.8 Kararsız hafif çekirdeklerin bozunma türü, içerdikleri nötron ve proton sayılarının oranına bağlıdır. Bu oran kararlı bir izotopunkinden büyükse çekirdek β^- bozunmasına, küçükse β^+ bozunmasına uğrar.

Tablodaki çekirdeklerin bozunma türünü belirleyiniz:

Çekirdek	^{11}C	^{20}F	^{17}F	^{14}C
Bozunma türü				

Flor-18'in hazırlanması için (a) nükleer tepkimesi kullanıldığında, hedef malzeme H_2^{18}O bakımından zenginleştirilmiş su biçimindedir. Normal suyun, H_2^{16}O , bulunması, ^{16}O ile bir yan nükleer tepkimeye yol açarak ^{17}F izotopunun oluşmasına neden olur.

5.9 Hedefin ışınlanmasının tamamlanmasından beş dakika sonra ^{18}F ve ^{17}F 'nin radyoaktivitelerinin oranının $1 \cdot 10^5$ olduğu bilinmektedir. Işınlama süresinin kısa olduğunu ve her bir izotopun radyoaktivitesinin nükleer tepkime verimi ve ışınlanan hedefteki bileşenin mol kesri ile orantılı olduğunu varsayarak, hedefteki H_2^{18}O 'nun kütle kesrini hesaplayınız. $t_{1/2}(^{18}\text{F}) = 109.7$ dakika, $t_{1/2}(^{17}\text{F}) = 65$ saniyedir. Nükleer tepkime verimlerinin oranı şöyledir:

$$\eta_{^{18}\text{O}-^{18}\text{F}}/\eta_{^{16}\text{O}-^{17}\text{F}} = 144.7.$$

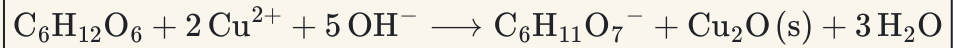
5.10 Bir flor-18 örneğinin başlangıç radyoaktivitesi 600.0 MBq ve elde edilen 2-deoksi-2- (^{18}F) floro-D-glikozun radyoaktivitesi 528.2 MBq ise D-glikozun flor-18 ile ışıretlenme verimini hesaplayınız. Sentez süresi 3.5 dakikadır.

5.11 2-deoksi-2- (^{18}F) floro-D-glikozun biyolojik yarı ömrü (boşaltım organları yoluyla) 120.0 dakikadır. Başlangıç radyoaktivitesi 450.0 MBq olan FDG'nin enjeksiyonundan on saat sonra hastada ne kadar radyoaktivite (MBq cinsinden) kalır?

Cevaplar

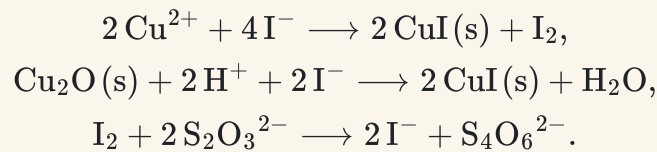
Aşağıda geçen kimyasal türlerin adları ve SMILES gösterimleri, Çözüm bölümünün başında bir araya getirilmiştir.

- 5.1



Glikoz, D-glukonata yükseltgenir; kırmızı çökelek bakır(I) oksittir.

- 5.2 Başlıca tepkimeler şunlardır:

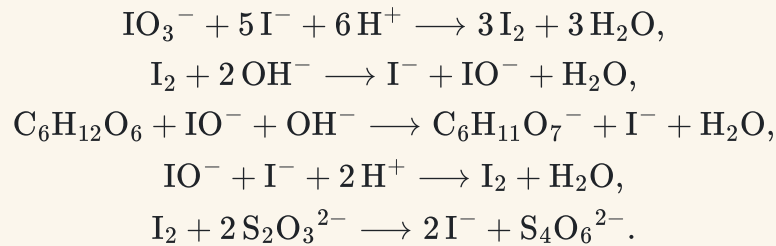


Asit–baz tepkimeleri ve iyodun farklı kimyasal türler hâlinde bulunması ayrıntılı çözümde ele alınmıştır.

- 5.3

$$\rho_{\text{total}} = 12.59 \text{ g dm}^{-3}$$

- 5.4 Analitik tepkime dizisi şöyledir:



Hipioditin olası disproporsiyonlaşması ve asit–baz tepkimeleri aşağıda verilmiştir.

- 5.5

$$\rho_{\text{glucose}} = 5.820 \text{ g dm}^{-3}$$

$$\rho_{\text{fructose}} = 6.767 \text{ g dm}^{-3}$$

- 5.6

$$0.210 \text{ BEU her } 200 \text{ cm}^3 \text{ hacmindeki bardakta}$$

- 5.7 Eksik parçacıklar veya çekirdekler:

- (a) nötron, ${}_0^1\text{n}$;
- (b) neon-20, ${}_{10}^{20}\text{Ne}$;
- (c) proton, ${}_1^1\text{H}$;
- (d) alfa parçacığı, ${}_2^4\text{He}$.

• 5.8

Çekirdek	^{11}C	^{20}F	^{17}F	^{14}C
Bozunma türü	β^+	β^-	β^+	β^-

- 5.9 Nükleer üretim verimleri aktivitelere dönüştürülürken bozunma sabitlerinin oranı da hesaba katıldığında,

$$w(\text{H}_2^{18}\text{O}) \approx 0.999695 \approx 99.97\%$$

• 5.10

$$\text{Bozunma düzeltmeli işaretlenme verimi} = 90.0\%$$

• 5.11

$$A(10 \text{ h}) \approx 0.317 \text{ MBq}$$

Çözüm

Aşağıdaki kimyasal tür tanımları ve SMILES gösterimleri metnin tamamı için geçerlidir. Karbonhidratların SMILES gösterimleri, D-glikozun stereokimyası korunarak **açık zincirli biçimleri** tanımlar. Çözültideki halkalı biçimlerin bulunma oranlarını veya konformasyonlarını belirtmezler.

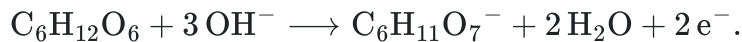
Ad	Formül	SMILES
D-Glikoz	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	<chem>O=C[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO</chem>
D-Fruktoz	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	<chem>OCC(=O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO</chem>
D-Glukonat	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7^-$	<chem>O=C([O-])[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO</chem>
D-Glukonik asit	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$	<chem>O=C(O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO</chem>
2-Deoksi-2-(flor-18)floro-D-glikoz, FDG	$\text{C}_6\text{H}_{11}^{18}\text{FO}_5$	<chem>O=C[C@H]([18F])[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO</chem>
Su	H_2O	<chem>O</chem>
Oksijen-18 içeren su	H_2^{18}O	<chem>[18OH2]</chem>
Oksijen-16 içeren su	H_2^{16}O	<chem>[16OH2]</chem>
Bakır(II) iyonu	Cu^{2+}	<chem>[Cu+2]</chem>
Bakır(I) oksit	Cu_2O	<chem>[Cu+] . [Cu+] . [O-2]</chem>
Bakır(I) iyodür	CuI	<chem>[Cu+] . [I-]</chem>
Hidrojen iyonu, sulu çözeltide proton	H^+	<chem>[H+]</chem>
Hidroksit iyonu	OH^-	<chem>[OH-]</chem>
İyodür iyonu	I^-	<chem>[I-]</chem>
İyot	I_2	<chem>II</chem>
Triiyodür iyonu	I_3^-	<chem>I[I-]I</chem>
İyodat(V) iyonu	IO_3^-	<chem>[O-]I(=O)=O</chem>
Hipiodit iyonu	IO^-	<chem>[O-]I</chem>

Ad	Formül	SMILES
Tiyosülfat iyonu	$S_2O_3^{2-}$	[O-]S(=O)(=O)[S-]
Tetratiyonat iyonu	$S_4O_6^{2-}$	[O-]S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-]

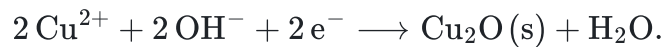
Bakır(I) bileşikler, sürekli örgü yapısına sahip katılardır: noktayla ayrılmış SMILES gösterimleri kristal yapılarını değil, iyonik formül birimlerini verir. Triiyodür yaklaşık olarak doğrusaldır; SMILES gösterimi bu geometriyi veya delokalize bağ yapısını kodlamaz. Aşağıdaki nükleer gösterimler, moleküler SMILES gösterimlerinin uygulanmadığı çekirdekleri ve temel parçacıkları tanımlar.

5.1 — Fehling ayırıcı ile tepkime

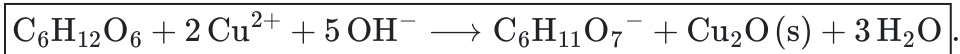
Açık zincirli glikozun aldehit grubu, iki elektron vererek bir karboksilat grubuna yükseltgenir:



İki bakır(II) iyonunun her biri bir elektron alarak bakır(I) oksit oluşturur:



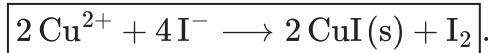
Yarı tepkimeler toplandığında şu denklem elde edilir:



Dolayısıyla **bir mol glikoz, iki mol bakır(II) tüketir**. Belirtilen deneysel varsayım altında fruktoz glikoza dönüşür ve aynı indirgeme kapasitesiyle katkıda bulunur.

5.2 — Asit ve iyodür eklenmesi, ardından titrasyon

Artan bakır(II), iyodürü iyoda yükseltger. Oluşan bakır(I), bakır(I) iyodür olarak çöker:

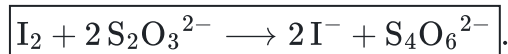


Önceden oluşmuş olan bakır(I) oksit de bakır(I) iyodüre dönüşür:



Bu ikinci tepkimede **iyot oluşmaz**, çünkü bakırın yükseltgenme basamağı +1 olarak kalır.

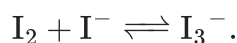
İyot, tiyosülfat ile titre edilerek tetratiyonat oluşturur:



Asit eklenmesi ayrıca hidroksiti nötralleştirir ve glukonatı protonlar:



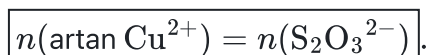
Fazla iyodür varlığında iyot, şu dengede yer alır:



Bu durumda eşdeğer titrasyon denklemi şöyledir:



İyodun her iki gösterimi de aynı analitik bağıntıyı verir:



5.3 — Şekerlerin toplam kütle derişimi

Başlangıçtaki bakır(II) miktarı şöyledir:

$$n_{\text{Cu},0} = (0.04000 \text{ mol dm}^{-3})(0.05000 \text{ dm}^3) = 2.000 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Kullanılan tiyosülfat miktarı şöyledir:

$$n_{\text{thio}} = (0.05078)(0.01187) = 6.027586 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Bu değer, artan bakır(II) miktarına eşittir. Dolayısıyla bakırın şekere ikiye bir olan stokiyometrik oranı kullanılarak,

$$\begin{aligned} n_{\text{glucose}} + n_{\text{fructose}} &= \frac{n_{\text{Cu},0} - n_{\text{thio}}}{2} \\ &= \frac{2.000 \times 10^{-3} - 6.027586 \times 10^{-4}}{2} \\ &= 6.986207 \times 10^{-4} \text{ mol}. \end{aligned}$$

Her iki şeker de verilen molar kütleyle sahiptir. Toplam kütle derişimi şöyledir:

$$\begin{aligned} \rho_{\text{total}} &= \frac{(6.986207 \times 10^{-4} \text{ mol})(180.16 \text{ g mol}^{-1})}{0.01000 \text{ dm}^3} \\ &= 12.58635 \text{ g dm}^{-3}. \end{aligned}$$

$$\boxed{\rho_{\text{total}} = 12.59 \text{ g dm}^{-3}}$$

5.4 — Glikozun seçici tayini

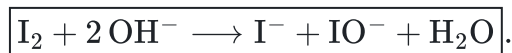
Asitlendirilmiş iyodat, iyodürü yükseltgeyerek iyot oluşturur:



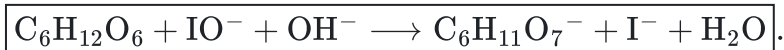
Fazla hidroksit eklenmesi asidi nötralleştirir,



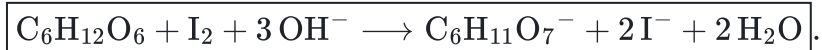
ve iyodu iyodür ile hipoiodite dönüştürür:



Hipoiodit, glikozu glukonata yükseltir:



Yükseltgenmeyle ilgili son iki denklem birleştirildiğinde şu denklem elde edilir:



Sonuç olarak **bir mol glikoz, bir mol iyot tüketir**. Fruktoz bir keton grubuna sahiptir ve açıkça belirtilen koşullarda glikoza izomerleşmez; bu nedenle bu tayine katkıda bulunmaz.

Tepkimenin ardından asitlendirme, kullanılmamış hipoioditten yeniden iyot oluşturur:



Hipoiodit ayrıca disproporsiyonlaşabilir:

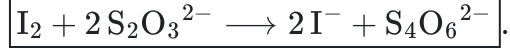


Bu süreçte oluşan iyodat, asitlendirme sırasında bu kısmın ilk denklemi uyarınca yeniden iyot oluşturur. Dolayısıyla bu yeniden dağılım, kalan yükseltgen eşdeğerlerinin sayısını değiştirmez.

Asitlendirme ayrıca kalan hidroksiti nötralleştirir ve glukonatı protonlar:



Son olarak, yeniden oluşan iyot titre edilir:



5.2'de açıklanan triiyodür dengesi burada da geçerlidir.

5.5 — Glikoz ve fruktoz derişimleri

Başlangıçta,

$$n(\text{IO}_3^-) = (0.01502 \text{ mol dm}^{-3})(0.01000 \text{ dm}^3) = 1.502 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Her mol iyodat, üç mol iyot oluşturur:

$$n_{\text{I}_2,0} = 3(1.502 \times 10^{-4}) = 4.506 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

İkinci titrasyonda tüketilen miktar şöyledir:

$$n_{\text{thio},2} = (0.01089)(0.02343) = 2.551527 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Buna göre kalan iyot eşdeğeri şöyledir:

$$n_{\text{I}_2,\text{remaining}} = \frac{n_{\text{thio},2}}{2} = 1.2757635 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Aradaki fark, alınan örnek kısmındaki glikoz miktarını verir:

$$\begin{aligned} n_{\text{glucose}} &= 4.506 \times 10^{-4} - 1.2757635 \times 10^{-4} \\ &= 3.2302365 \times 10^{-4} \text{ mol}. \end{aligned}$$

Dolayısıyla,

$$\rho_{\text{glucose}} = \frac{(3.2302365 \times 10^{-4})(180.16)}{0.01000} = 5.819594 \text{ g dm}^{-3},$$

böylece

$$\boxed{\rho_{\text{glucose}} = 5.820 \text{ g dm}^{-3}}.$$

5.3'teki yuvarlanmamış toplam kullanıldığında,

$$\rho_{\text{fructose}} = 12.5863505 - 5.8195941 = 6.7667564 \text{ g dm}^{-3},$$

ve dolayısıyla

$$\boxed{\rho_{\text{fructose}} = 6.767 \text{ g dm}^{-3}}.$$

5.6 — Ekmek değişim birimleri

Bir bardaktaki şeker kütlesi şöyledir:

$$m = (12.58635 \text{ g dm}^{-3})(0.200 \text{ dm}^3) = 2.51727 \text{ g}.$$

Dolayısıyla,

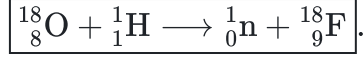
$$N_{\text{BEU}} = \frac{2.51727 \text{ g}}{12 \text{ g BEU}^{-1}} = 0.209773 \text{ BEU}.$$

$$N_{\text{BEU}} \approx 0.210 \text{ BEU}$$

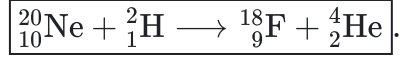
5.7 — Nükleer tepkimeler

Hem kütle sayısı A hem de atom numarası Z korunmalıdır. Şekilde ${}^2_1\text{D}$ olarak yazılan döteron, aşağıda ${}^2_1\text{H}$ olarak yazılmıştır.

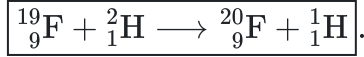
(a) Eksik parçacık için $A = 18 + 1 - 18 = 1$ ve $Z = 8 + 1 - 9 = 0$ olduğundan bu parçacık bir nötrondur:



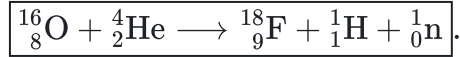
(b) Eksik hedef çekirdeği için $A = 18 + 4 - 2 = 20$ ve $Z = 9 + 2 - 1 = 10$ olduğundan bu çekirdek neon-20'dir:



(c) Eksik parçacık için $A = 19 + 2 - 20 = 1$ ve $Z = 9 + 1 - 9 = 1$ olduğundan bu parçacık bir protondur:



(d) Eksik bombardıman parçacığı için $A = 18 + 1 + 1 - 16 = 4$ ve $Z = 9 + 1 - 8 = 2$ olduğundan bu parçacık bir alfa parçacığıdır:



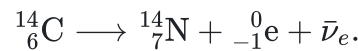
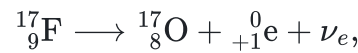
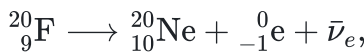
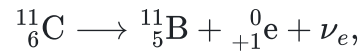
5.8 — Bozunma türleri

Nötronca zengin bir çekirdek, bir nötronu protona dönüştüren β^- bozunmasıyla nötron/proton oranını azaltabilir. Protonca zengin bir çekirdek ise bir protonu nötrona dönüştüren β^+ bozunmasıyla bu oranı artırabilir.

Kararlı karbon izotopları arasında, nötron/proton oranları sırasıyla 1 ve 7/6 olan ${}^{12}\text{C}$ ve ${}^{13}\text{C}$ bulunur. Kararlı flor izotopu, oranı 10/9 olan ${}^{19}\text{F}$ 'dir.

Çekirdek	Z	N	N/Z	Kararlı izotop(lar) ile karşılaştırma	Bozunma
${}^{11}\text{C}$	6	5	5/6	Protonca zengin	β^+
${}^{20}\text{F}$	9	11	11/9	Nötronca zengin	β^-
${}^{17}\text{F}$	9	8	8/9	Protonca zengin	β^+
${}^{14}\text{C}$	6	8	8/6	Nötronca zengin	β^-

Elektron nötrinolarını veya antinötrinolarını da içeren ilgili nükleer denklemler şöyledir:



5.9 — Oksijen-18 içeren suyun kütle kesri

Şu tanımı yapalım:

$$r = \frac{n(\text{H}_2^{18}\text{O})}{n(\text{H}_2^{16}\text{O})}.$$

Kısa süreli ışınlama için, verilen tepkime verimlerinin **üretilen çekirdek sayılarını** ifade ettiği kabul edilirse,

$$\frac{N_{18}(0)}{N_{17}(0)} = 144.7 r.$$

Aktivite $A = \lambda N$ ile verilir. Dolayısıyla ışınlamanın hemen ardından,

$$\frac{A_{18}(0)}{A_{17}(0)} = \frac{\lambda_{18}}{\lambda_{17}} 144.7 r.$$

t süresi sonra,

$$\frac{A_{18}(t)}{A_{17}(t)} = \frac{\lambda_{18}}{\lambda_{17}} 144.7 r e^{(\lambda_{17}-\lambda_{18})t}.$$

Tüm hesaplamalarda dakika kullanıldığında,

$$\lambda_{18} = \frac{\ln 2}{109.7} = 0.00631857 \text{ min}^{-1},$$

$$\lambda_{17} = \frac{\ln 2}{65/60} = 0.639828 \text{ min}^{-1}.$$

$t = 5.00 \text{ min}$ anında,

$$e^{(\lambda_{17}-\lambda_{18})t} = 23.7492.$$

Dolayısıyla ışınlamanın sonundaki aktivite oranı şöyledir:

$$\frac{A_{18}(0)}{A_{17}(0)} = \frac{10^5}{23.7492} = 4210.67.$$

Bu aktivite oranının hedefteki mol oranına dönüştürülmesi, bozunma sabitlerinin oranının kullanılmasını gerektirir:

$$\begin{aligned} r &= \frac{4210.67}{144.7} \frac{\lambda_{17}}{\lambda_{18}} \\ &= \frac{4210.67}{144.7} \frac{109.7}{65/60} \\ &= 2946.64. \end{aligned}$$

Buna karşılık gelen mol kesri şöyledir:

$$x(\text{H}_2^{18}\text{O}) = \frac{r}{r+1} = 0.9996607.$$

İzotopik suların yaklaşık molar kütleleri olarak 20 ve 18 g mol^{-1} kullanıldığında,

$$\begin{aligned} w(\text{H}_2^{18}\text{O}) &= \frac{20r}{20r+18} \\ &= \frac{20(2946.64)}{20(2946.64)+18} \\ &= 0.9996947. \end{aligned}$$

$$\boxed{w(\text{H}_2^{18}\text{O}) \approx 99.97\%}$$

Burada $\lambda_{18}/\lambda_{17}$ çarpanı zorunludur: iki radyonüklidin çekirdek sayılarının eşit olması, aktivitelerinin eşit olacağı anlamına gelmez.

5.10 — Bozunma düzeltmeli işaretlenme verimi

Başlangıç aktivitesi ve ürün aktivitesi aynı zaman için karşılaştırılmalıdır. Kimyasal kayıp olmasaydı, başlangıç örneğinin sentez sonundaki aktivitesi

$$\begin{aligned} A_{\text{available}}(3.5) &= 600.0 \cdot 2^{-3.5/109.7} \\ &= 586.8766 \text{ MBq} \end{aligned}$$

olurdu.

Dolayısıyla FDG'ye katılan kesir şöyledir:

$$Y = \frac{528.2}{586.8766} = 0.9000188.$$

$Y = 90.0\%$

5.11 — Hastada kalan radyoaktivite

Fiziksel bozunma ve biyolojik atılım, radyoaktif çekirdekleri hastadan birbirinden bağımsız olarak uzaklaştırır. Bu nedenle birinci dereceden hız sabitleri toplanır:

$$\lambda_{\text{eff}} = \lambda_{\text{physical}} + \lambda_{\text{biological}}.$$

Eşdeğer olarak,

$$\frac{1}{t_{1/2,\text{eff}}} = \frac{1}{109.7} + \frac{1}{120.0},$$

böylece

$$t_{1/2,\text{eff}} = 57.3095 \text{ min.}$$

On saat için, $t = 600 \text{ min}$, kalan aktivite şöyledir:

$$\begin{aligned} A(t) &= 450.0 \cdot 2^{-600/109.7} \cdot 2^{-600/120.0} \\ &= 450.0 \cdot 2^{-600/57.3095} \\ &= 0.3173879 \text{ MBq.} \end{aligned}$$

$A(10 \text{ h}) \approx 0.317 \text{ MBq}$

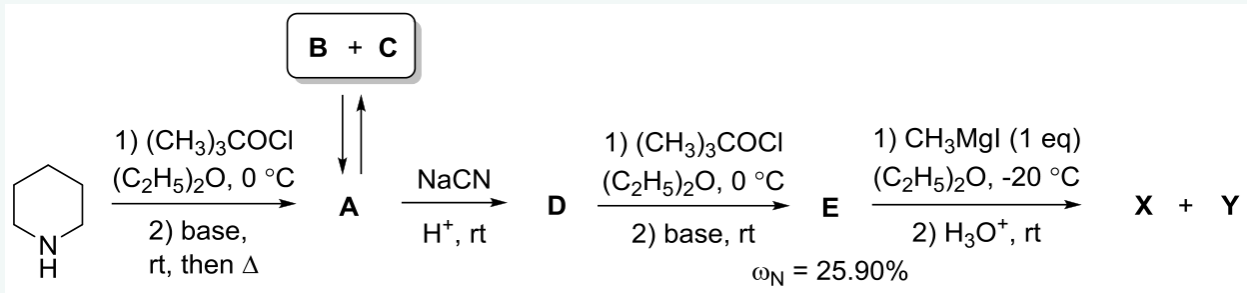
Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 6: Ekmek hayatın özüdür

Fırının önünden geçerken taze pişmiş ekmek kokusu sizi durdurur. Bir romanın kahramanı, benzer bir durumda şöyle demiştir: "Bana bunun mükemmel olmadığını söylersen, sonsuza dek düşmanımsın." Ekmeğin başlıca aroma bileşeninin, tautomeri **Y** ile 2 : 1 oranında dengede bulunan **X** bileşiği olduğu 1969 yılında belirlenmiştir. Ne yazık ki her iki form da kararsızdır ve birkaç saat sonra ekmek aynı güzel kokuyu taşımaz.



X ve **Y**'nin bu tautomerik karışımı, 1993 yılında Şema 1'de verilen tepkime dizisiyle piperidinden sentezlenmiştir. **X** ve **Y**'nin başlangıçtaki oranının 1:4 olması dikkat çekicidir; bekletildiğinde bu oran yavaş yavaş denge oranına dönüşmüştür.



Şema 1.

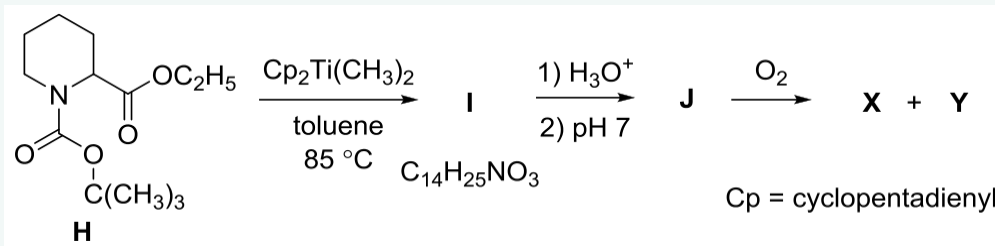
Üç katlı simetri eksenine sahip olan (yani, 120° döndürüldüğünde başlangıçtaki molekülden ayırt edilemeyen bir molekül veren) **B** bileşiği, diastereomeri **C** ile dengede bulunur. Bu iki formun birbirine dönüşümü, hem **B** ve **C**'nin oluşumunda hem de bunların **D**'ye dönüşümünde de ara ürün olan **A** ara ürünü üzerinden gerçekleşir. **A**, **B** ve **C** bileşikler aynı elementel bileşime sahiptir: $w_{\text{C}} = 72.24\%$, $w_{\text{H}} = 10.91\%$, $w_{\text{N}} = 16.85\%$.

6.1 A - E, X, Y bileşiklerinin yapı formüllerini yazınız.

E bileşiğinin $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ içinde 0 °C'de $\text{CH}_3\text{Li} \cdot \text{LiBr}$ kompleksiyle tepkimeye sokulması, hedef ürünler **X** ve **Y**'yi vermemiştir. Bunun yerine, başlangıçta sarı bir **F** çökeleği oluşmuştur. Bu çökeleğin sulu ortamda işlenmesi, **E** bileşiği ile tautomeri **G**'nin karışımını vermiştir.

6.2 F ve G bileşiklerinin yapı formüllerini yazınız.

X bileşiğine yönelik başka bir yaklaşım, piperkolilik asit türevi **H**'nin kullanımına dayanır. **X**'in Şema 2'de sunulan tepkime dizisiyle sentezlenebileceği gösterilmiştir.



Şema 2

6.3 I ve J bileşiklerinin yapı formüllerini yazınız.

Cevaplar

• 6.1

Bileşik	Adı ve yapısı
A	1-Piperidein veya 3,4,5,6-tetrahidropiridin: <chem>N1=CCCCC1</chem>
B	Tümü cis tripiperidein , A'nın üç katlı simetriye sahip halkalı trimeri: <chem>N12[C@H]3CCCCN3[C@H]4CCCCN4[C@H]1CCCC2</chem>
C	Halka birleşim noktalarındaki hidrojenlerden birinin yönü ters çevrilmiş tripiperidein , B'nin diastereomeri: <chem>N12[C@H]3CCCCN3[C@H]4CCCCN4[C@@H]1CCCC2</chem>
D	Piperidin-2-karbonitril : <chem>N#CC1CCCCN1</chem>
E	3,4,5,6-Tetrahidropiridin-2-karbonitril : <chem>N#CC1=NCCCC1</chem>
X	2-Asetil-1,4,5,6-tetrahidropiridin , enamin tautomeri: <chem>CC(=O)C1=CCCCN1</chem>
Y	2-Asetil-3,4,5,6-tetrahidropiridin , imin tautomeri: <chem>CC(=O)C1=NCCCC1</chem>

• 6.2

Bileşik	Adı ve yapısı
F	N-anyon rezonans formunda gösterilen 2-siyano-1,4,5,6-tetrahidropiridin in lityum tuzu: <chem>[Li+].[N-]1C(C#N)=CCCC1</chem>
G	1,4,5,6-Tetrahidropiridin-2-karbonitril : <chem>N#CC1=CCCCN1</chem>

• 6.3

Bileşik	Adı ve yapısı
I	tert-Bütil 2-(1-etoksietenil)piperidin-1-karboksilat : <chem>C=C(OCC)C1CCCCN1C(=O)OC(C)(C)C</chem>
J	2-Asetilpiperidin veya 1-(piperidin-2-il)etan-1-on: <chem>CC(=O)C1CCCCN1</chem>

B'de, halka birleşim noktalarındaki karbonlara bağlı üç hidrojen, merkezdeki halkanın aynı yüzündedir. C'de ise ikisi bir yüzde, üçüncüsü karşı yüzdedir. SMILES gösterimleri, temsili bağlı konfigürasyonları belirtir.

D, rasemat olarak elde edilir. Başlangıç maddesi H için mutlak konfigürasyon belirtilmediğinden, I veya J için de mutlak konfigürasyon atanmamıştır.

Çözüm

6.1 — A–E, X ve Y'nin belirlenmesi

Önce A, B ve C'nin ortak basit formülünü belirleyelim. 100 g'lık bir örnek ve yaygın olarak kullanılan atomik molar kütleler kullanıldığında,

$$n_C : n_H : n_N = \frac{72.24}{12.011} : \frac{10.91}{1.008} : \frac{16.85}{14.007} \approx 6.015 : 10.82 : 1.203 \approx 5 : 9 : 1.$$

Dolayısıyla ortak basit formülleri C_5H_9N 'dir.

Piperidin, $N1CCCCC1$, $C_5H_{11}N$ formülüne sahiptir. tert-Bütil hipoklorit, $CC(C)(C)OCl$, ile tepkimeye sokulduğunda önce **N-kloropiperidin**, $C1N1CCCCC1$, oluşur. Ardından baz etkisiyle gerçekleşen eliminasyon, toplamda iki hidrojen atomunun kaybıyla halkalı imin **A**'yı verir. Biçimsel net denklem şöyledir:



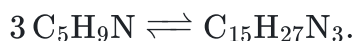
Baz, bu denklemde gösterilen hidrojen klorürü nötrleştirir. Bu nedenle **A**, **1-piperidein**dir.

Doymamışlık derecesi

$$DBE = \frac{2(5) + 2 + 1 - 9}{2} = 2,$$

olup bir halka ve bir imin çift bağından kaynaklanır.

B ve C'nin oluşumu ve stereokimyası. Üç **A** molekülü, tersinir halkalı trimerleşmeye uğrar:



Üç imin çift bağı tek bağa dönüşür ve moleküller arasında oluşan üç yeni karbon–azot bağı, merkezde altı üyeli bir halkayı kapatır. Bu halkanın atomları dönüşümlü olarak azot ve karbondur. Birer atlayarak seçilen N–CH kenarlarının her biri, aynı zamanda dört metilen grubundan oluşan bir köprüyle tamamlanan bir piperidin halkasının da parçasıdır.

Bu katılma süreci molekül formülünü değiştirir, ancak elementlerin yüzde oranlarını korur.

İki ürünü tam olarak çizmek için:

- Merkezdeki halkayı dönüşümlü N ve CH atomlarıyla çizin ve birer atlayarak seçilen N–CH kenarları arasına, her biri dört metilen grubundan oluşan üç köprüyü ekleyiniz.
- **B** için merkezdeki üç C–H bağının tümünü dolu kama bağlar olarak çizin. Üç özdeş birim, 120° 'lik dönmeye birbirine dönüşür.
- **C** için bu C–H bağlarından birini kesikli bağa çevirerek yönünü tersine döndürünüz. Bu, istenen diastereomeri verir ve üç katlı simetriyi ortadan kaldırır.

Cevaplardaki stereokimyasal SMILES gösterimleri bu bağıl konfigürasyonları kodlar; belirli bir sandalye konformasyonunu zorunlu kılmaz.

D'nin oluşumu. Siyanür, protonlanmış imin **A**'nın elektrofilik karbonuna katılır. İmin bağına net hidrojen siyanür katılması, **piperidin-2-karbonitril**, **D**'yi verir:



Düzlemsel iminin her iki yüzünden de saldırı gerçekleşebilmesi, rasemik **D**'yi verir. **A**'nın tüketilmesi, **B** ve **C**'yi de dengeleri üzerinden **D** oluşumu yönüne çeker.

E'nin oluşumu. N-klorlama–eliminasyon dizisinin **D** üzerinde tekrarlanması, N–H hidrojenini ve siyano grubunu taşıyan karbondaki hidrojeni uzaklaştırır. Sonuçta N1 ile C2 arasında imin bağı bulunan **E** oluşur:



$C_6H_8N_2$ formülünden

$$M_E = 6(12.011) + 8(1.008) + 2(14.007) = 108.144 \text{ g mol}^{-1},$$

ve dolayısıyla

$$w_N = \frac{28.014 \text{ g mol}^{-1}}{108.144 \text{ g mol}^{-1}} \times 100\% = 25.90\%,$$

elde edilir; bu değer Şema 1 ile uyumludur.

X ve Y'nin oluşumu ve yapı ataması. Bir eşdeğer metilmagnezyum iyodür, nitril karbonuna bir metil grubu katar. Asidik hidroliz, oluşan azot içeren grubu asetil grubuna dönüştürür. Bu katılma ve asidik ortamda işleme için denkleştirilmiş net denklem şöyledir:



İlk oluşan organik ürün, halkadaki imin bağına korur ve dolayısıyla **Y, 2-asetil-3,4,5,6-tetrahidropiridindir.**

C3'ten azota bir proton aktarılması ve buna eşlik eden çift bağı N1–C2'den C2–C3'e kayması, **X, 2-asetil-1,4,5,6-tetrahidropiridini** verir. Her ikisinin de formülü $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NO}$ 'dur.

Başlangıçta **Y**'nin daha fazla bulunması, doğrudan **E**'den oluşmasıyla uyumludur:

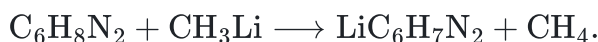
$$(X : Y)_{\text{başlangıç}} = 1 : 4.$$

Daha sonra imin–enamin dengesinin kurulması, **X** miktarını aşağıdaki orana ulaşıncaya kadar artırır:

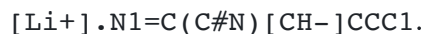
$$(X : Y)_{\text{denge}} = 2 : 1.$$

6.2 — F ve G'nin belirlenmesi

Metillityum, **E**'ye karşı baz olarak davranır ve imin karbonuna komşu C3'ten bir proton koparır:



Oluşan anyon delokalizedir. C3-karbanyon rezonans katkı yapısı şöyle yazılabilir:



C3 üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftinin C2–C3 bağına, imin π -elektron çiftinin ise azot üzerine kaydırılması, **F**'nin N-anyon gösterimini verir:

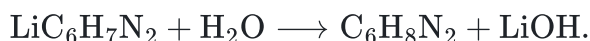


Dolayısıyla **F**, enamin tautomeri **G**'nin lityum tuzudur. Ortama eklenen LiBr , bu organik yapıdaki atomların bağlanma düzenini değiştirmez.

Sulu ortamda işleme sırasında, delokalize anyonun her iki ucunda da protonlanma gerçekleşebilir:

- **C3**'te protonlanma, imin **E**'yi yeniden oluşturur.
- **N1**'de protonlanma, enamin **G**, **1,4,5,6-tetrahidropiridin-2-karbonitrili** verir.

Her iki organik tautomer için de işleme basamağının formüller düzeyindeki denkleştirilmiş tepkimesi şöyledir:



İyonik SMILES gösterimi, lityum tuzunun bileşimini ve organik yapıdaki bağları belirtir. Çökelekteki lityumun koordinasyonunu veya agregasyonunu belirtmez.

6.3 — I ve J'nin belirlenmesi

Başlangıç maddesi **H**, **etil N-Boc-pipekolinattır**:

CCOC(=O)C1CCCCN1C(=O)OC(C)(C)C.

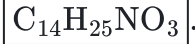
Şema 2'deki titanosen reaktifi, yan zincirdeki ester karbonilinin **Petasis metilenasyonu** gerçekleştirir. Aynı karbon üzerindeki etoksi grubunu korurken karbonil oksijenini uç metilen grubuyla değiştirir.

Sonuç olarak I, N-Boc ile korunmuş piperidin halkasının C2 konumunda



sübstitüentini içerir. Bu bileşik, **tert-bütül 2-(1-etoksietenil)piperidin-1-karboksilat**tır.

Formül, bağımsız bir kontrol sağlar: **H**'nin, $C_{13}H_{23}NO_4$, bir oksijeninin CH_2 ile değiştirilmesi, tam olarak belirtilen formülü verir:

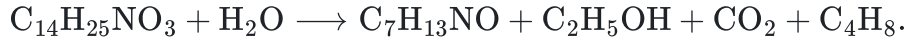


Asitle işlemin iki sonucu vardır:

1. Enol eterin hidrolizi metil ketonu oluşturur.
2. Boc koruyucu grubunun uzaklaştırılması sekonder amini açığa çıkarır.

Belirtilen pH ayarlamasından sonra oluşan yapı **J**, **2-asetilpiperidindir**.

Son organik ürünün serbest baz olarak gösterildiği, hidroliz ve Boc grubunun uzaklaştırılması için denkleştirilmiş net denklem şöyledir:



Karbon içeren yan ürünler etanol, CCO ; karbon dioksit, $O=C=O$; ve 2-metilpropen, $C=C(C)C$ 'dir.

Son olarak oksijen, N-H hidrojenini ve C2 hidrojenini uzaklaştırarak sekonder amino keton **J**'yi halkalı imin **Y**'ye yükseltir. Substratın denkleştirilmiş yükseltgenme yarı tepkimesi şöyledir:



Oluşan **Y**, **6.1** kısmında ortaya konan imin-enamin tautomerleşmesine uğrayarak **X** ve **Y** karışımını verir.

Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 7: Yalnızca ekmekle değil

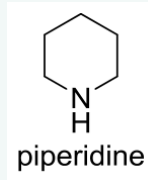
Sebzeleriyle ünlü Azerbaycan'da nar, "tüm meyvelerin kralı" olarak adlandırılır. Nar, çeşitli dinlerde bir "Cennet meyvesi", erdemin, zenginliğin ve sonsuz yaşam umudunun simgesi olarak yüceltilir.



1878 yılında **pelletierin** alkaloidi nar ağacının (*Punica granatum* L., *Lythraceae*) kabuğundan izole edilmiştir. Bu alkaloid geleneksel olarak bağırsak solucanlarına karşı ilaç olarak kullanılır.

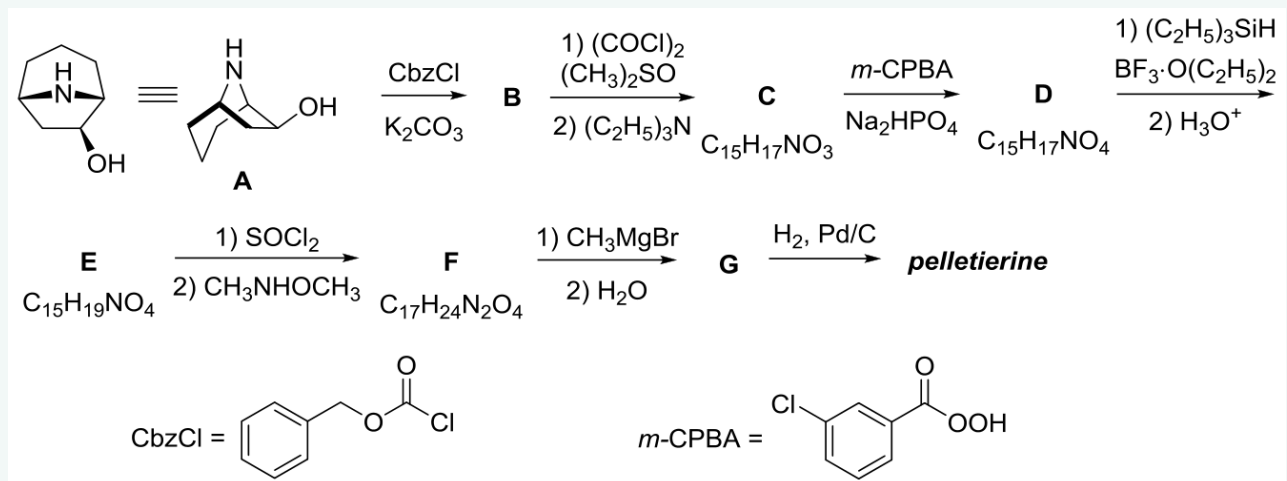
Başlangıçta pelletierin için yanlışlıkla X_W (3-(piperidin-2-il)propanal) yapısı önerilmiştir. Ancak

günümüzde doğal pelletierinin (S)-1-(piperidin-2-il)propan-2-on (X_S) olduğu kabul edilmektedir.



7.1 X_W ve X_S bileşiklerinin yapı formüllerini yazınız (ikincisi için stereokimyasal bilgiyi de belirtiniz).

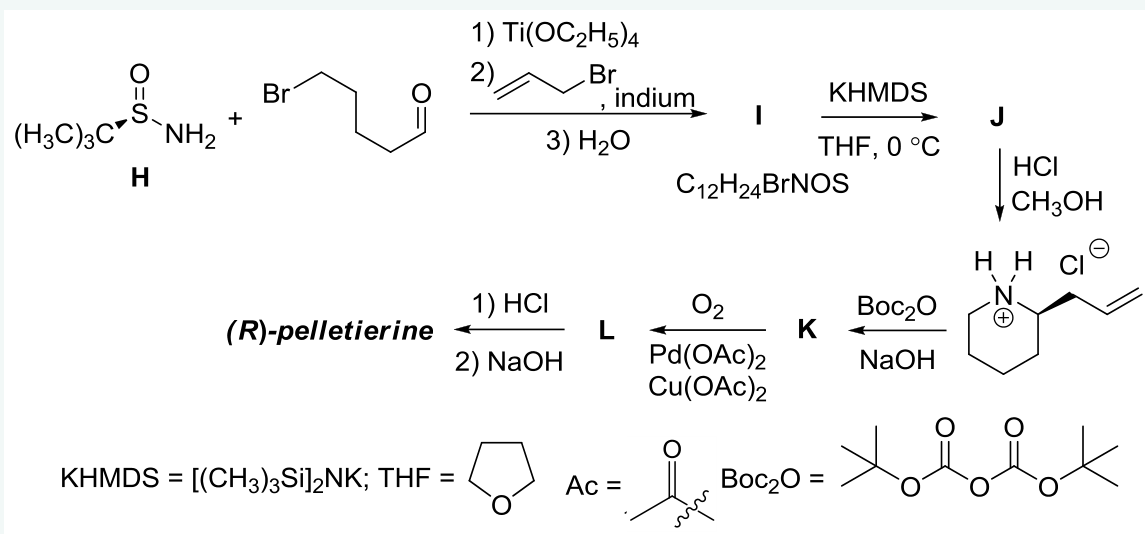
Nortropanol **A**'nın dönüşümüne dayanan bir doğal pelletierin (X_S) sentezi yakın zamanda açıklanmıştır.



7.2 **B - G** bileşiklerinin yapı formüllerini stereokimyasal bilgileriyle birlikte yazınız.

7.3 Nortropanol **A**, bu tepkimede tek bir stereoizomer olarak kullanılmıştır. **A** bileşiğinin (**A** dahil) kaç stereoizomeri olabilir? Azot kiralitesini göz ardı ediniz.

X_S 'nin enantiyomeri, kiral *tert*-bütansülfonamit (**H**) kullanılarak sentezlenmiştir:



7.4 **I - L** bileşiklerinin yapı formüllerini stereokimyasal bilgileriyle birlikte yazınız.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

Cbz benziloksikarbonil, Boc ise tert-bütoksikarbonil anlamına gelir. R_S tanımlayıcısı, kükürt üzerindeki R konfigürasyonunu belirtir.

• 7.1

Bileşik	Adı	SMILES
X_W	3-(Piperidin-2-il)propanal; stereokimyası belirtilmemiştir	<chem>O=CCCC1CCCCN1</chem>
X_S	(S)-1-(Piperidin-2-il)propan-2-on, doğal pelletierin	<chem>CC(=O)C[C@@H]1CCCCN1</chem>

• 7.2

Bileşik	Adı	İzomerik SMILES
B	Benzil (1S,5R,6S)-6-hidroksi-8-azabisiklo[3.2.1]oktan-8-karboksilat	<chem>O=C(OCc1cccc1)N1[C@H]2CCC[C@@H]1[C@@H](O)C2</chem>
C	Benzil (1S,5R)-6-okso-8-azabisiklo[3.2.1]oktan-8-karboksilat	<chem>O=C(OCc1cccc1)N1[C@H]2CCC[C@@H]1C(=O)C2</chem>
D	Benzil (1S,5S)-3-okso-2-oksa-9-azabisiklo[3.3.1]nonan-9-karboksilat	<chem>O=C(OCc1cccc1)N1[C@H]2CCC[C@@H]1OC(=O)C2</chem>
E	2-[(2S)-1-(Benziloksikarbonil)piperidin-2-il]asetik asit	<chem>O=C(O)C[C@@H]1CCCCN1C(=O)OCc1cccc1</chem>
F	N-Metoksi-N-metil-2-[(2S)-1-(benziloksikarbonil)piperidin-2-il]asetamit, E 'nin Weinreb amidi	<chem>CN(OC)C(=O)C[C@@H]1CCCCN1C(=O)OCc1cccc1</chem>
G	Benzil (2S)-2-(2-oksopropil)piperidin-1-karboksilat, N-Cbz-(S)-pelletierin	<chem>CC(=O)C[C@@H]1CCCCN1C(=O)OCc1cccc1</chem>

• 7.3 İki enantiyomer çiftinden oluşan dört stereoizomer vardır.

• 7.4

Bileşik	Adı	İzomerik SMILES
I	(R_S)-N-[(4R)-8-bromookt-1-en-4-il]-2-metilpropan-2-sülfinamit	<chem>C=CC[C@@H](CCCCBr)N[S@](=O)C(C)(C)C</chem>
J	(2R, R_S)-2-Alil-1-(tert-bütilsülfinil)piperidin	<chem>C=CC[C@H]1CCCCN1[S@](=O)C(C)(C)C</chem>
K	tert-Bütil (2R)-2-(prop-2-en-1-il)piperidin-1-karboksilat	<chem>C=CC[C@H]1CCCCN1C(=O)OC(C)(C)C</chem>
L	tert-Bütil (2R)-2-(2-oksopropil)piperidin-1-karboksilat, N-Boc-(R)-pelletierin	<chem>CC(=O)C[C@H]1CCCCN1C(=O)OC(C)(C)C</chem>

Çözüm

7.1 — Önerilen ve gerçek yapılar

X_W 'de propanalin 3 numaralı karbonu, piperidinin 2 numaralı karbonuna bağlıdır. Dolayısıyla piperidin halkasındaki sübstitüent $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO}$ grubudur. Halkadaki stereojenik karbonunun konfigürasyonu belirtilmemiştir.

X_S 'de propan-2-onun 1 numaralı karbonu, piperidinin 2 numaralı karbonuna bağlıdır. Bu nedenle yan zinciri $-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$ şeklindedir.

X_S 'nin stereojenik karbonundaki CIP öncelikleri şöyledir:

azot > yan zincir karbonu > halkadaki metilen karbonu > hidrojen.

İki karbon sübstitüenti başlangıçta eşit önceliklidir, ancak yan zincir boyunca izlenen yol, halka boyunca izlenen yol herhangi bir heteroatoma ulaşmadan önce karbonil oksijen atomlarına ulaşır. Doğal pelletierin, CC(=O)C[C@H]1CCCCN1 ile kodlanan, belirtilmiş *S* konfigürasyonuna sahiptir.

7.2 — B-G'nin belirlenmesi

A-C için nortropan numaralandırmasını kullanınız: köprübaşları C1 ve C5'tir, azot 8 numaralı konumdadır ve daha kısa karbon köprüsü C1-C7-C6-C5 boyunca uzanır. Başlangıç alkolü **A**, (1*S*,5*R*,6*S*)-8-azabisiklo[3.2.1]oktan-6-ol, N1[C@H]2CCC[C@@H]1[C@H](O)C2, bileşiğidir.

A → B: azotun korunması.

Benzil kloroformat, O=C(C1)OCc1ccccc1, sekonder amini Cbz karbamatına dönüştürür. Potasyum karbonat oluşan asidi nötralleştirir. Alkol grubu değişmeden kalır ve üç karbonun da konfigürasyonu korunur.

Dolayısıyla **B**, **A**'nın N-Cbz türevidir.

B → C: Swern yükseltgenmesi.

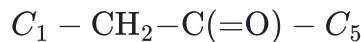
Oksalil klorür, dimetil sülfoksit ve trietilaminin birlikte kullanılması, sekonder alkolü ketona yükseltger.

C6 üçgen düzlemsel hâle gelir, dolayısıyla buradaki stereomerkez ortadan kalkar. C1 ve C5'in konfigürasyonları değişmeden kalır. İki hidrojen atomunun kaybı, belirtilen $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NO}_3$ formülünü verir.

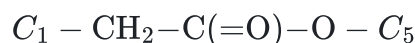
C → D: Baeyer-Villiger yükseltgenmesi.

Perasit, ketona komşu bir bağa bir oksijen atomu yerleştirir. Azota bağlı köprübaşı karbonu C5, kendisiyle yarışan metilen karbonu C7'ye göre öncelikli olarak göç eder.

Bunun sonucunda kısa köprü



yapısından



yapısına dönüşür.

Böylece, formülü $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NO}_4$ olan, halkası genişlemiş bisiklik lakton **D** elde edilir.

Göç, göç eden karbonun uzaysal konfigürasyonu korunarak gerçekleşir. Oksijenin araya girmesi öncelik sırasını değiştirdiğinden bu karbonun CIP tanımlayıcısı değişir; bu durum konfigürasyonun tersine dönmesi anlamına **gelmez**. Genişlemiş bisiklik sistemin numaralandırmasına göre **D**, (1*S*, 5*S*) konfigürasyonuna sahiptir.

D → E: lakton köprüsünün indirgenerek açılması.

Lakton, hem azota hem de oksijene bağlı bir karbon içerir; bu, önceki C5 karbonudur. Lewis asidiyle etkinleştirmeyi izleyen hidrür aktarımı, bu karbonun karbon–oksijen bağının yerine bir karbon–hidrojen bağı oluşturur.

Köprü açılır ve sulu ortamda yapılan son işlem karboksilik asidi verir. Önceki C5 bir metilen grubuna dönüşürken, önceki C1 stereojenik kalır. Konfigürasyonu *S*'dir.

Dolayısıyla ürün, N-Cbz ile korunmuş (S)-piperidin-2-asetik asit türevi olan **E**'dir.



değişimi, substrat formülündeki değişimi ifade eder: toplamda iki hidrojen atomu eklenir.

E → F: Weinreb amidi oluşumu.

Tiyonil klorür, karboksilik asidi asit klorürüne dönüştürerek etkinleştirir. Ardından N,O-dimetilhidroksilamin, CNOC, ile tepkime, N-metoksi-N-metilamit **F**'yi oluşturur.

Yan zincir $-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{OCH}_3$ hâline gelir. Formülü, soruda verilenle uyumlu olarak $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$ 'tür. Halkadaki stereomerkez *S* olarak kalır.

F → G: metil ketonun seçici oluşumu.

Metilmagnezyum bromür, Weinreb amidinin karboniline bir metil grubu ekler. Magnezyumun iki oksijen atomuna koordinasyonu, beş üyeli bir şelat ara ürününü kararlı hâle getirir. Bu, sulu ortamda yapılan son işlemde önce ketonun serbestleşmesini ve dolayısıyla ketona daha fazla katılma olmasını önler.

Hidroliz, $-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$ yan zincirini verir. Dolayısıyla **G**, N-Cbz-(S)-pelletierindir.

G → X_S : Cbz'nin uzaklaştırılması.

Hidrojenoliz, karbon stereomerkezini değiştirmeden benzil karbamatı uzaklaştırır. Denkleştirilmiş toplam tepkime denklemi şöyledir:



Ürünler doğal pelletierin X_S , toluen (Cc1ccccc1) ve karbon dioksittir ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$).

C, **D**, **E** ve **F**'nin yapılarından bağımsız olarak elde edilen formülleri, şemada verilen dört formülün tümüyle uyumludur.

7.3 — A'nın stereoizomer sayısı

Azot kiralitesi göz ardı edildiğinde **A**'nın üç stereojenik karbon atomu vardır: C1, C5 ve C6. Ancak iki köprübaşının konfigürasyonları birbirinden bağımsız olarak değişemez: bağıl konfigürasyonları kısa köprülerle kısıtlanır.

İzin verilen iki köprübaşı konfigürasyonu vardır ve bunların her biri için alkol grubunu taşıyan karbondaki iki konfigürasyon mümkündür:

$$N_{\text{stereoizomerler}} = 2 \times 2 = \boxed{4}.$$

8-Azabisiklo[3.2.1]oktan-6-ol iskeleti için bunlar şöyledir:

Konfigürasyon	İzomerik SMILES
(1 <i>S</i> , 5 <i>R</i> , 6 <i>S</i>), A	<chem>N1[C@H]2CCC[C@@H]1[C@@H](O)C2</chem>
(1 <i>R</i> , 5 <i>S</i> , 6 <i>R</i>), A 'nın enantiyomeri	<chem>N1[C@@H]2CCC[C@H]1[C@H](O)C2</chem>
(1 <i>S</i> , 5 <i>R</i> , 6 <i>R</i>), A 'nın C6 epimeri	<chem>N1[C@H]2CCC[C@@H]1[C@H](O)C2</chem>

Konfigürasyon	İzomerik SMILES
(1 <i>R</i> , 5 <i>S</i> , 6 <i>S</i>), bu epimerin enantiyomeri	<chem>N1[C@@H]2CCC[C@H]1[C@@H](O)C2</chem>

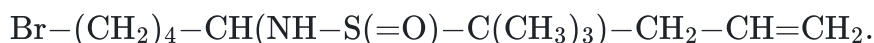
Dolayısıyla dört yapı, iki enantiyomer çifti oluşturur. Alternatif konformasyonlar ek stereoizomerler olarak sayılmaz.

7.4 — I–L'nin belirlenmesi

I'nın oluşumu: kondenzasyonu izleyen asimetrik allilleme.

Gösterilen yardımcı **H**, (R)-tert-bütansülfinamit, CC(C)(C)[S@](N)=O, bileşiğidir.

Titanyum etoksit, bu bileşiğin 5-bromopentanal, O=CCCCBr, ile kondenzasyonunu kolaylaştırarak bir sülfinitin oluşturur. İndiyum aracılı allil bromür, C=CCBr, katılması, önceki aldehit karbonuna allil grubunu bağlar. Son işlemde sonra I'nın atomları arasındaki bağlanma düzeni şöyledir:



Karbon stereomerkezi *R*'dir ve kükürt *R* konfigürasyonunu korur. Karbon konfigürasyonu, soruda çizilen ve ilerleyen basamaklarda oluşan hidroklorürden de doğrudan belirlenebilir: aradaki halkalaşma da yardımcı grubun uzaklaştırılması da bu karbonun konfigürasyonunu değiştirmez.

Atomların sayılması, gerektiği gibi C12H24BrNOS formülünü verir.

I → J: molekül içi yer değiştirme.

KHMDS, sülfinit protonunu uzaklaştırır. Oluşan azot nükleofili, molekül içi bir S_N2 tepkimesiyle brom taşıyan uç karbona saldırır.

Halka, azotu, stereojenik karbonu ve dört metilen grubunu içerir: altı üyeli bir piperidin halkasıdır. Yer değiştirme, akiral bir uç metilen karbonunda gerçekleştiğinden mevcut *R* karbon merkezi korunur. Kükürt de konfigürasyonunu korur.

Dolayısıyla **J**, N-tert-bütilsülfinil ile korunmuş (R)-2-allilpiperidindir.

J → K: azot koruyucu gruplarının değiştirilmesi.

Metanoldeki hidroklorik asit, azot–kükürt bağı koparır. Gösterilen (2*R*)-2-allilpiperidinyum klorürü, C=CC[C@H]1CCCC[NH2+][1].[Cl-], verir.

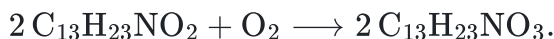
Baz, amini serbestleştirir ve di-tert-bütil dikarbonat Boc korumasını sağlayarak **K**'yı verir. Karbon stereomerkezi *R* olarak kalır.

K → L: Wacker yükseltgenmesi.

Paladyum/bakır sistemi, uç alkeni bir metil ketona yükseltger:



Dolayısıyla **L**, N-Boc-(R)-pelletierindir. Son yükseltgen olarak oksijenin kullanıldığı denkleştirilmiş net yükseltgenme tepkimesi şöyledir:



Halkadaki stereojenik karbonun hiçbir bağı kopmadığından konfigürasyonu *R* olarak kalır.

Son olarak hidroklorik asit Boc korumasını uzaklaştırır ve sodyum hidroksit (**R**)-pelletierini, (R)-1-(piperidin-2-il)propan-2-on, CC(=O)C[C@H]1CCCCN1, serbestleştirir. Bu, doğal *X_S*'nin enantiyomeridir.

Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 8: Yaşam İçin Petrol ve Petrolden Sonra Yaşam

Azerbaycan, geniş petrol ve doğal gaz yataklarıyla tanınır. İlk petrol sondajı, Pennsylvania'da (ABD) ilk ticari petrol kuyusunun açılmasından 13 yıl önce, 1846 yılında Bibi-Heybat'ta yapılmıştır. Azerbaycan tarihindeki bu önemli tarih, günümüz dünya ekonomisinin öncü sektörü olan modern petrol endüstrisinin başlangıç noktası olarak kabul edilir.



Günümüzde Azerbaycan'da karada ve kıta sahanlığında petrol üretimi geliştirilmektedir. Ciddi önlemler alınmasına rağmen petrolün üretimi, taşınması ve işlenmesi sırasında çevrenin hidrokarbonlarla kirlenmesi riski her zaman vardır. Bu soruda, petrol döküntülerinin temizlenmesine yönelik çeşitli teknolojileri ve bunlarla ilgili metabolik yolların kendine özgü özelliklerini ele alacağız.

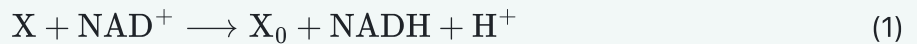
Denizdeki petrol döküntülerinin tutulmasını sağlayan karmaşık çözücülerin (dispersanların) kullanılması, en umut verici temizleme yaklaşımları arasındadır. Organik madde **X** (kütlece %11.94 H), bu tür dispersanların tipik bir bileşenidir. **X**'in insanlar açısından güvenli olup olmadığı yoğun biçimde tartışılmaktadır. Üç elementten oluşan ve idrarla atılan **X1** (kütlece %54.53 karbon), **X**'in insanlardaki başlıca metabolitidir. **X1**'deki farklı elementlerin atom sayıları bir geometrik dizinin ardışık üç terimidir (n, nq, nq^2); bu sayıların toplamı ise 25'i aşmaz.

8.1 **X1**'deki karbon ve oksijen atomlarının sayıları arasındaki ilişkiyi belirleyiniz (doğru seçeneği işaretleyiniz).

$n(C) > n(O)$	$n(C) < n(O)$	$n(C) = n(O)$	Veriler yetersiz
☐	☐	☐	☐

8.2 **X1**'in basit formülünü türetiniz (bundan sonra, istendiği yerlerde işlem basamaklarınızı her zaman gösteriniz). Yanıtınızı hesaplamalarla kanıtladığınızdan emin olunuz.

X'in **X1**'e biyotransformasyonu, aşağıdaki denkleştirilmiş tepkime denklemlerine göre enzimlerin katalizlediği iki basamakta gerçekleşir (NAD^+ ve $NADH$, sırasıyla nikotinamid adenin dinükleotidin yükseltgenmiş ve indirgenmiş biçimleridir):



8.3 **X**'in molekül formülünü türetiniz.

X'in küçük bir bölümünün metabolik dönüşümü, sitokrom P450'ye bağımlı monooksijenaz tarafından katalizlenir. Bu tepkime iki bileşik oluşturur: **X2** (kütlece %51.56 oksijen ve %9.74 hidrojen) ve **X3**.

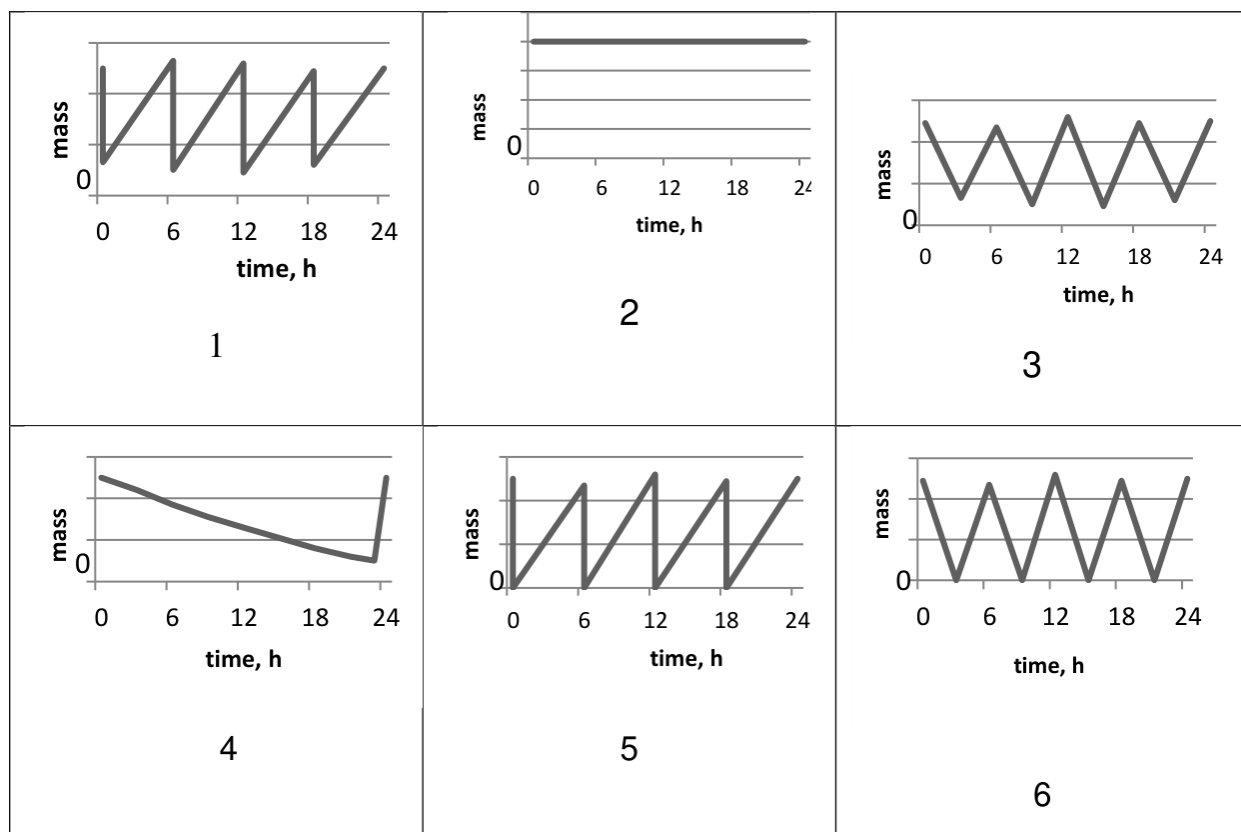
8.4 X2'nin moleköl formölünü türetiniz ve yapısını çiziniz.

X yalnızca birincil ve ikincil karbon atomları içerir. **X0** ve **X3** ortak bir fonksiyonel grup içerir.

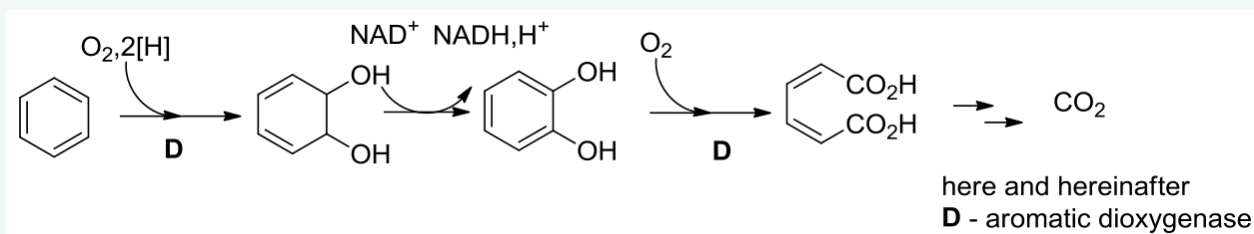
8.5 X, **X1** ve **X3**'ün yapı formöllerini çiziniz.

Bir tıbbi çalışmada, uygun koruma olmadan sürekli olarak **X** bazlı çözücölere maruz kalan personelin kanındaki **X** derişiminin sabit olduğu bulunmuştur.

8.6 X1 idrarla atılır. Bu deneye katılan bir gönölünün vücudundaki **X1** kütlesinin gün içindeki derişimini gösteren grafiğı seçiniz. Doğru grafiğın numarasını yazınız.



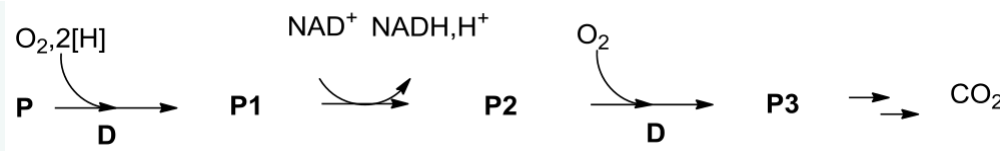
Deniz suyundan ve topraktan hidrokarbon (aromatik olanlar dâhil) kirleticilerinin uzaklaştırılması için farklı bakterilerin kullanılması da umut verici bir yöntem olarak değerlendirilmektedir. Aerobik koşullarda benzeri aşağıdaki şekilde biyolojik bozunmaya uğrar (ilk üç basamak denkleştirilmiştir):



burada ve bundan sonra

D - aromatik dioksijenaz

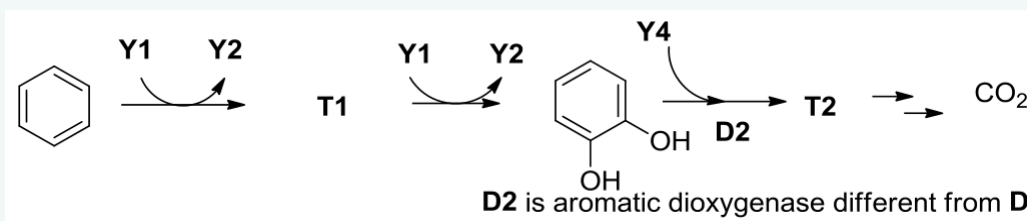
Aynı koşullarda, tek halkalı bir aromatik hidrokarbon olan **P** (kütlegece %91.25 karbon) aşağıdaki dönüşüme uğrar (ilk üç basamak denkleştirilmiştir):



P3 pozitif iyodoform testi verir. 100 mg'lık bir **P3** örneğinin tamamen nötralleştirilmesi için 6.41 cm³ KOH ($c = 0.100 \text{ mol dm}^{-3}$) çözeltisi gerekir.

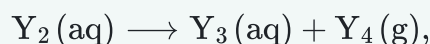
8.7 P–P3'ün yapılarını türetiniz. **P3**'ün en kararlı tautomerini veriniz.

Alicyclophilus mikroorganizmaları, toprakta bile aromatik hidrokarbonları biyolojik olarak bozundurabilir. Bu süreç, inorganik anyon **Y1** gibi uygun bir elektron alıcısı gerektirir (ilk üç basamak denkleştirilmiştir).



D2, **D**'den farklı bir aromatik dioksijenazdır

Ara ürün anyonu **Y2**, aşağıdaki denkleştirilmiş tepkime denklemine göre enzimatik olarak ayrışır:



burada **Y3** ve **Y4**'ün her biri yalnızca tek bir elementin atomlarından oluşur. **T2**, oksijen içeren iki özdeş fonksiyonel grup içermez. **T2**, amonyaklı Ag₂O çözeltisiyle muamele edildiğinde çökelek verirken **Y3** vermez.

8.8 Y1–Y4'ün formüllerini çıkarınız ve yazınız. **T1–T2**'nin yapılarını çiziniz. **T2**'nin en kararlı tautomerini veriniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 8.1:** $n(C) > n(O)$ seçeneğini işaretleyiniz.
- 8.2:** **X1**'in basit formülü C_2H_4O 'dur.
- 8.3:** **X**'in molekül formülü $C_6H_{14}O_2$ 'dir.
- 8.4:** **X2**, etan-1,2-diol (etilen glikol), $C_2H_6O_2$, $occo$ 'dur.
- 8.5:** **X**: 2-bütoksietan-1-ol, $ccccocco$; **X1**: 2-bütoksiasetik asit, $ccccocc(=O)O$; **X3**: bütanal, $cccc=O$.
- 8.6:** Grafik 1.
- 8.7:** **P**: toluen, $Cc1ccccc1$; **P1**: cis-3-metilsikloheksa-3,5-dien-1,2-diol, $O[C@@H]1[C@@H](O)C(C)=CC=C1$ (cis enantiyomerlerden biri gösterilmiştir); **P2**: 3-metilbenzen-1,2-diol (3-metilkatekol), $Oc1c(O)c(C)ccc1$; **P3**: 2-hidroksi-6-oksohepta-2,4-dienoik asit, $CC(=O)C=CC=C(O)C(=O)O$. Bu konjuge enol tautomerini seçiyorum.

- **8.8: Y1:** klorat, ClO_3^- , $[\text{O}-]\text{Cl}(=\text{O})=\text{O}$; **Y2:** klorit, ClO_2^- , $[\text{O}-]\text{Cl}=\text{O}$; **Y3:** klorür, Cl^- , $[\text{Cl}-]$; **Y4:** dioksijen, O_2 , $\text{O}=\text{O}$. **T1:** fenol, Oc1ccccc1 ; **T2:** 2-hidroksi-6-oksoheksa-2,4-dienoik asit (2-hidroksimukonik semialdehit), $\text{O}=\text{CC}=\text{CC}=\text{C}(\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{O}$. Bunun da konjuge enol tautomerini seçiyorum.

Çözüm

Aşağıdaki hesaplamalarda karbon, hidrojen ve oksijen için sırasıyla 12.01, 1.008 ve 16.00 g mol^{-1} atomik molar kütleleri kullanılmıştır.

8.1

X1'deki karbon ve oksijen atomlarının sayıları c ve o olsun. Eğer $c \leq o$ ise üçüncü elementin kütlesi hesaba katılmasa bile

$$w(\text{C}) < \frac{12.01c}{12.01c + 16.00o} \leq \frac{12.01}{12.01 + 16.00} = 0.4288.$$

elde edilir. Bu, ölçülen 0.5453 karbon kütle kesriyle çelişir. Dolayısıyla,

$$\boxed{c > o}.$$

İlk kutu işaretlenmelidir.

8.2

C/H/O bileşimini $\text{C}_c\text{H}_h\text{O}_o$ olarak yazalım. Karbon kütle kesri şu eşitliği sağlar:

$$\frac{12.01c}{12.01c + 1.008h + 16.00o} = 0.5453.$$

Geometrik dizi koşulu, sınırsız bir aramaya gerek kalmadan tüm olasılıklar incelenerek denetlenebilir. Bir geometrik dizinin artan sıradaki üç tam sayı terimi

$$kr^2, \quad krs, \quad ks^2,$$

biçimindedir; burada r, s aralarında asal pozitif tam sayılar ve $s \geq r$ 'dir. Atom sayısı sınırı

$$k(r^2 + rs + s^2) \leq 25.$$

koşulunu gerektirir. $c > o$ olduğundan eşit terimler elenir. Geriye kalan ilkel üçlüler yalnızca şunlardır:

$$(1, 2, 4), \quad (1, 3, 9), \quad (1, 4, 16), \quad (4, 6, 9).$$

Her üçlünün elemanları, $c > o$ koşuluyla c, h, o 'ya atandığında şu sonuçlar elde edilir:

İlkel atom sayısı üçlüsü	$c > o$ koşulundaki olası karbon yüzdeleri
(1, 2, 4)	54.53 , 59.27, 72.73
(1, 3, 9)	58.97, 68.80, 85.03
(1, 4, 16)	59.92, 74.72, 90.56
(4, 6, 9)	49.65, 51.94, 60.68

Veriyle uyuşan tek atama

$$c : h : o = 2 : 4 : 1.$$

olur. Gerçekten de,

$$100 w(\text{C}) = 100 \frac{2(12.01)}{2(12.01) + 4(1.008) + 16.00} = 54.526\% \approx 54.53\%.$$

Böylece

$$\boxed{\text{X1'in basit formülü} = \text{C}_2\text{H}_4\text{O}}.$$

Molekül formülü $\text{C}_{2m}\text{H}_{4m}\text{O}_m$ 'dir. Molekül $7m \leq 25$ atom içerdiğinden m yalnızca 1, 2 veya 3 olabilir. Basit formül tek başına bir molekül yapısını veya tek bir SMILES gösterimini belirlemez.

8.3

(1) numaralı tepkimede **X** iki hidrojen atomu kaybeder:



(2) numaralı tepkime, **X0**'ın toplam hidrojen sayısını değiştirmeden ona bir oksijen atomu ekler. Sonuç olarak,

$$\begin{aligned} \text{X1} : & \quad \text{C}_{2m}\text{H}_{4m}\text{O}_m, \\ \text{X0} : & \quad \text{C}_{2m}\text{H}_{4m}\text{O}_{m-1}, \\ \text{X} : & \quad \text{C}_{2m}\text{H}_{4m+2}\text{O}_{m-1}. \end{aligned}$$

X'in hidrojen yüzdesi kullanılırsa,

$$\frac{1.008(4m + 2)}{12.01(2m) + 1.008(4m + 2) + 16.00(m - 1)} = 0.1194.$$

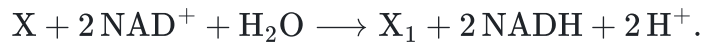
Buradan, analiz verilerinin yuvarlama sınırları içinde $m = 3.00$ elde edilir. Dolayısıyla,

$$\boxed{\text{X}=\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2}, \quad \text{X}_0=\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2, \quad \text{X}_1=\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3.$$

Kontrol hesabı şöyledir:

$$100 w(\text{H}) = 100 \frac{14(1.008)}{118.172} = 11.9419\% \approx 11.94\%.$$

Toplam denkleştirilmiş yükseltgenme tepkimesi



şeklinde.

8.4

X2'nin karbon yüzdesi

$$100 - 51.56 - 9.74 = 38.70\%.$$

olur. 100 g'lık bir örnek için:

Element	Atomların madde miktarı
Karbon	$38.70/12.01 = 3.222 \text{ mol}$
Hidrojen	$9.74/1.008 = 9.663 \text{ mol}$
Oksijen	$51.56/16.00 = 3.223 \text{ mol}$

Böylece basit oran

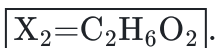
$$\text{C} : \text{H} : \text{O} = 1 : 3 : 1,$$

ve başlangıçta molekül formülü $\text{C}_m\text{H}_{3m}\text{O}_m$ olarak bulunur.

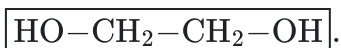
Olağan, nötr, kapalı kabuklu bir C/H/O bileşiği için

$$\text{DBE} = \frac{2m + 2 - 3m}{2} = 1 - \frac{m}{2}$$

negatif olmayan bir tam sayı olmalıdır. Dolayısıyla $m = 2$ 'dir ve



elde edilir. Ana yükseltgenme dizisi, **X**'te bir birincil alkol bulunduğunu gösterir. P450 tarafından katalizlenen yükseltgen eter parçalanması, başlangıçtaki bu alkol grubunu korurken bir alkol parçası açığa çıkarır. Bu nedenle oluşan iki karbonlu diol, **etan-1,2-diol**, **occo**'dur:



İstenen çizim, her karbonunda bir hidroksil grubu bulunan, tek bağla bağlı iki karbonlu bir zincirdir.

Hesaplanan bileşimi

$$w(\text{O}) = 51.556\%, \quad w(\text{H}) = 9.744\%,$$

olup verilerle uyumludur.

8.5

İki basamaklı yükseltgenme



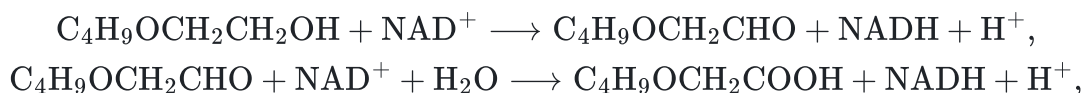
X0'ın bir aldehit olduğunu gösterir. Dolayısıyla aynı fonksiyonel grubu içeren **X3** de bir aldehit olmalıdır.

Etilen glikol parçası, **X**'in altı karbonundan ikisini içerir. Bu nedenle diğer parça dört karbon içerir. Düz zincirli bir bütıl eter, yükseltgen parçalanma sonucunda bütanal verir. Buna karşılık sek-bütıl eter bir keton verirken dallanmış izobütıl veya tert-bütıl yapıları **X**'e bir üçüncül karbon atomu katardı.

Dolayısıyla yapılar şöyledir:

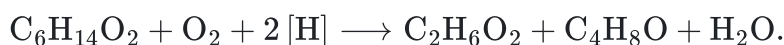
Etiket	Adı ve SMILES gösterimi	Kısaltılmış yapı formülü
X	2-Bütoksietan-1-ol, <chem>CCCCOCCO</chem>	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
X0	2-Bütoksietanal, <chem>CCCCOCC=O</chem>	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CHO}$
X1	2-Bütoksiasetik asit, <chem>CCCCOCC(=O)O</chem>	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{COOH}$
X3	Bütanal, <chem>CCCC=O</chem>	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$

Yapı formülleriyle yükseltgenme denklemleri

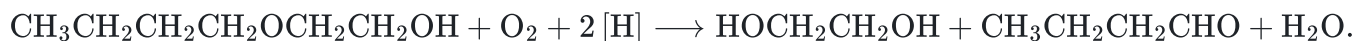


şeklindedir; burada her C_4H_9 grubu düz zincirli bütıl grubudur.

İndirgen hidrojen eşdeğerleri için sorudaki 2 $[\text{H}]$ gösterimi kullanıldığında, denkleştirilmiş monooksijenaz tepkimesi



olur. Yapı formülleriyle,



8.6

Kandaki **X** derişiminin sabit olması, **X1** üretiminin yaklaşık olarak sabit olduğunu destekler. İdrar yapma aralıklarında, mesanede tutulan idrar da dâhil olmak üzere vücuttaki toplam **X1** miktarı artar. İdrar yapma, biriken metaboliti hızla uzaklaştırır.

Kanda, dokularda ve artık idrarda metabolit kaldığından miktar sıfıra düşmez. Bu nedenle istenen grafikte kademeli artışlar ve sıfırdan farklı minimumlara ani düşüşler bulunmalıdır:

Grafik 1.

8.7

Önce hidrokarbonun bileşimini belirleyelim:

$$n(\text{C}) : n(\text{H}) = \frac{91.25}{12.01} : \frac{8.75}{1.008} \approx 7 : 8.$$

Böylece **P**'nin molekül formülü $\text{C}_{7k}\text{H}_{8k}$ 'dir.

Denkleştirilmiş ilk üç basamakta iki oksijen atomu eklenir, yeni eklenen iki hidrojen atomu uzaklaştırılır ve ardından iki oksijen atomu daha eklenir. Dolayısıyla,



Nötralleşmede tüketilen miktar

$$n(\text{KOH}) = (0.100 \text{ mol dm}^{-3})(6.41 \times 10^{-3} \text{ dm}^3) = 6.41 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

olur. Eşdeğer molar kütle

$$\frac{0.100 \text{ g}}{6.41 \times 10^{-4} \text{ mol}} = 156.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

olarak bulunur. **P3**'te *a* karboksil grubu varsa,

$$M(\text{P3}) = 156.0a \text{ g mol}^{-1}.$$

Dört oksijen atomu en fazla iki karboksil grubuna izin verir; dolayısıyla olasılıklar *a* = 1 veya 2'dir. Öte yandan,

$$M(\text{P3}) = 92.134k + 64.00.$$

a = 1 için *k* ≈ 1; *a* = 2 için ise tam sayı olmayan *k* ≈ 2.69 elde edilir. Sonuç olarak,



ve **P3** bir karboksil grubu içerir. Tek halkalı aromatik hidrokarbon **P**, **toluen**, Cc1ccccc1'dir.

Bu yükseltgen halka parçalanması ürünü için pozitif iyodoform testi, bir metil keton grubunun, CH_3CO^- , varlığını gösterir. Testin genel denkleştirilmiş tepkimesi



şeklindeir. Sarı çökelek **iyodoform**, $\text{IC}(\text{I})\text{I}$ 'dur.

Aromatik halkanın açılan ucunda bir metil keton elde etmek için metil taşıyan halka karbonunun, hidroksil taşıyan bir karbona komşu olması gerekir. Bu, **P2**'nin **3-metilkatekol**, Oc1c(O)c(C)ccc1 olduğunu gösterir.

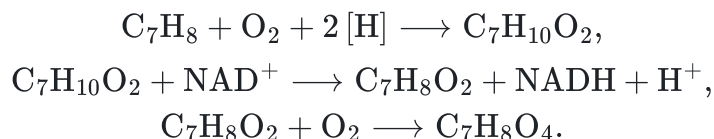
Hidroksil taşıyan halka karbonlarını 1 ve 2, metil taşıyan karbonu ise 3 olarak numaralandıralım. 2 ve 3 numaralı karbonlar arasındaki bağın parçalanmasıyla



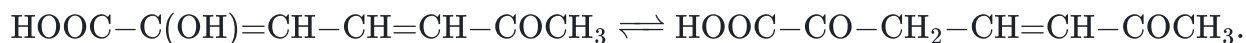
elde edilir. Bu bileşik **2-hidroksi-6-oksohepta-2,4-dienoik asit**, $\text{CC}(=\text{O})\text{C}=\text{CC}=\text{C}(\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{O}$ 'tir. Tam olarak gereken karboksil grubuna ve metil ketona sahiptir.

Geriye doğru ilerlediğimizde **P1, cis-3-metilsikloheksa-3,5-dien-1,2-diol**, $\text{O}[\text{C}@\text{H}]1[\text{C}@@\text{H}](\text{O})\text{C}(\text{C})=\text{CC}=\text{C}1$ olur. 1 ve 2 konumlarındaki hidroksil grupları aynı yüzde olacak şekilde, 3 konumunda bir metil grubu ve 3-4 ile 5-6 arasında çift bağlar içeren altı üyeli bir halka çiziniz. Gösterilen SMILES, cis enantiyomerlerden birini temsil eder; soruda enzimin seçtiği mutlak konfigürasyon belirtilmemiştir.

Denkleştirilmiş üç dönüşüm şöyledir:



İstenen tautomer olarak yukarıda gösterilen konjuge enolü seçiyorum: iki karbon-karbon çift bağı, uçlardaki karbonil gruplarıyla kesintisiz bir konjuge sistem oluşturur. Buna doğrudan karşılık gelen keto tautomeri **2,6-dioksohept-4-enoik asit**, $\text{CC}(=\text{O})\text{C}=\text{CCC}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{O}$ 'tir:



8.8

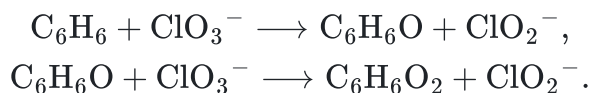
Y4, aromatik dioksijenazın kullandığı oksijeni sağlar; dolayısıyla **dioksijen**, O_2 , $\text{O}=\text{O}$ 'dur.

Sulu çözeltideki bir inorganik anyonun oksijen üreten ilgili ayrışma tepkimesi



şeklinde. Dolayısıyla **Y2** klorit, **Y3** ise klorürdür. Denklem hem atomlar hem de yük bakımından denktir. Bu bir iç redoks tepkimesidir: klorun yükseltgenme basamağı +3'ten -1'e değişirken iki oksijen atomunun yükseltgenme basamağı -2'den 0'a değişir.

Önceki elektron alıcısı **klorat**, ClO_3^- 'tir. Klorite indirgenmesi, her basamakta organik substrata bir oksijen atomu aktarır:



Dolayısıyla **T1, fenol**, Oc1ccccc1 ve sonraki ara ürün **benzen-1,2-diol (katekol)**, Oc1ccccc1O 'dur.

SMILES gösterimleriyle birlikte iyonların kimlikleri şöyledir:

Etiket	Kimliği	Formülü	SMILES
Y1	Klorat	ClO_3^-	$[\text{O}-]\text{Cl}(=\text{O})=\text{O}$
Y2	Klorit	ClO_2^-	$[\text{O}-]\text{Cl}=\text{O}$
Y3	Klorür	Cl^-	$[\text{Cl}-]$
Y4	Dioksijen	O_2	$\text{O}=\text{O}$

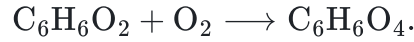
Bu SMILES gösterimlerindeki yerelleştirilmiş klor-oksijen bağ mertebeleri rezonans gösterimleridir. Geleneksel dioksijen SMILES gösterimi, temel hâldeki triplet spinini kodlamaz.

T2 için, hidroksil taşıyan iki karbon arasındaki olağan parçalanma iki karboksil grubu üretti; bu da oksijen içeren iki özdeş fonksiyonel grubun bulunmadığı bilgisiyle çelişir. Bunun yerine **D2**, katekolün diol birimine komşu bir bağı parçalar. Oluşan zincirde bir karboksil grubu ve bir aldehit ucu bulunur:

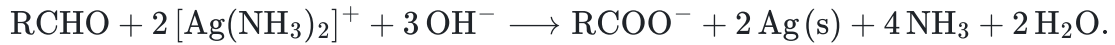


Bu bileşik, **2-hidroksimukonik semialdehit** olarak da adlandırılan **2-hidroksi-6-oksoheksa-2,4-dienoik asit**, $\text{O}=\text{CC}=\text{CC}=\text{C}(\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{O}$ 'tir.

Denkleştirilmiş halka parçalanması tepkimesi



şeklindedir. Aldehit grubu, pozitif Tollens testini açıklar:



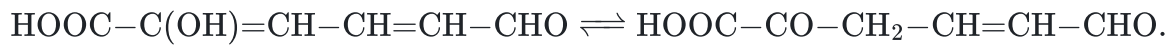
Çökelen madde metalik gümüş, $[\text{Ag}]$ 'tür. Yükseltgen madde, doğrusal bir azot-gümüş-azot koordinasyon geometrisine sahip **diammin gümüş(I)**, $[\text{NH}_3] \rightarrow [\text{Ag}^+] < - [\text{NH}_3]$ 'dir.

Klorür, gümüş reaktifini indirgemez. Amonyaklı çözeltide gümüş klorür, kompleks oluşumu yoluyla çözünebilir:



Bu, **Y3** için kastedilen çökeltme gözleminin negatif olmasını açıklar.

P3'te olduğu gibi, **T2** için de konjuge enol gösterimini seçiyorum. Buna doğrudan karşılık gelen keto tautomeri **2,6-dioksoheks-4-enoik asit**, $\text{O}=\text{CC}=\text{CCC}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{O}$ 'tir:



Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.