

# IChO 2018

Teorik sorular ve çözümler · Bratislava ve Prag, Slovakya ve Çek Cumhuriyeti · 8 teori sorusu, tam çözümleriyle

eulersolve.org/icho/2018/

## Soru 1: DNA

Palindromik diziler, DNA'nın ilginç bir sınıfını oluşturur. Palindromik bir çift sarmallı DNA (dsDNA) türünde, bir zincirin  $5' \rightarrow 3'$  yönünde okunan dizisi, tamamlayıcı zincirin  $5' \rightarrow 3'$  yönünde okunan dizisiyle aynıdır. Dolayısıyla palindromik bir dsDNA, birbirinin tamamlayıcısı olan iki özdeş zincirden oluşur. Drew–Dickerson dodekanükleotidi (1) olarak adlandırılan yapı buna bir örnektir:



**1.1** Kaç farklı palindromik çift sarmallı DNA dodekanükleotidi (yani on iki baz çifti içeren dsDNA türü) vardır?

**1.2** Kaç farklı palindromik çift sarmallı DNA undekanükleotidi (yani on bir baz çifti içeren dsDNA türü) vardır?

dsDNA'nın erime sıcaklığı  $T_m$ , başlangıçtaki çift sarmallı DNA miktarının %50'sinin ayrı zincirlere ayrıştığı sıcaklık olarak tanımlanır.

**1.3** Drew–Dickerson dodekanükleotidini (1) ele alın. Bir G–C nükleobaz çiftinin DNA dubleksinin kararlılığına bir A–T çiftinden daha fazla katkıda bulunduğunu varsayın.

Rastgele seçilen tek bir baz çifti bir G–C çiftiyle değiştirildiğinde,  $T_m$ 'nin artma olasılığı nedir?

Tek zincirlerden çift sarmallı DNA oluşumunun termodinamiğini ve bunun DNA'nın uzunluğuna ve sıcaklığa bağımlılığını inceleyelim. Tek zincirlerin birleşerek dsDNA oluşturmaya ait denge sabiti, palindromik ve palindromik olmayan dsDNA için farklıdır.

Başlangıç derişimi  $c_{\text{init}} = 1.00 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$  olan bir dsDNA çözeltisi  $T_m$ 'ye kadar ısıtılmış ve dengeye ulaşmıştır.

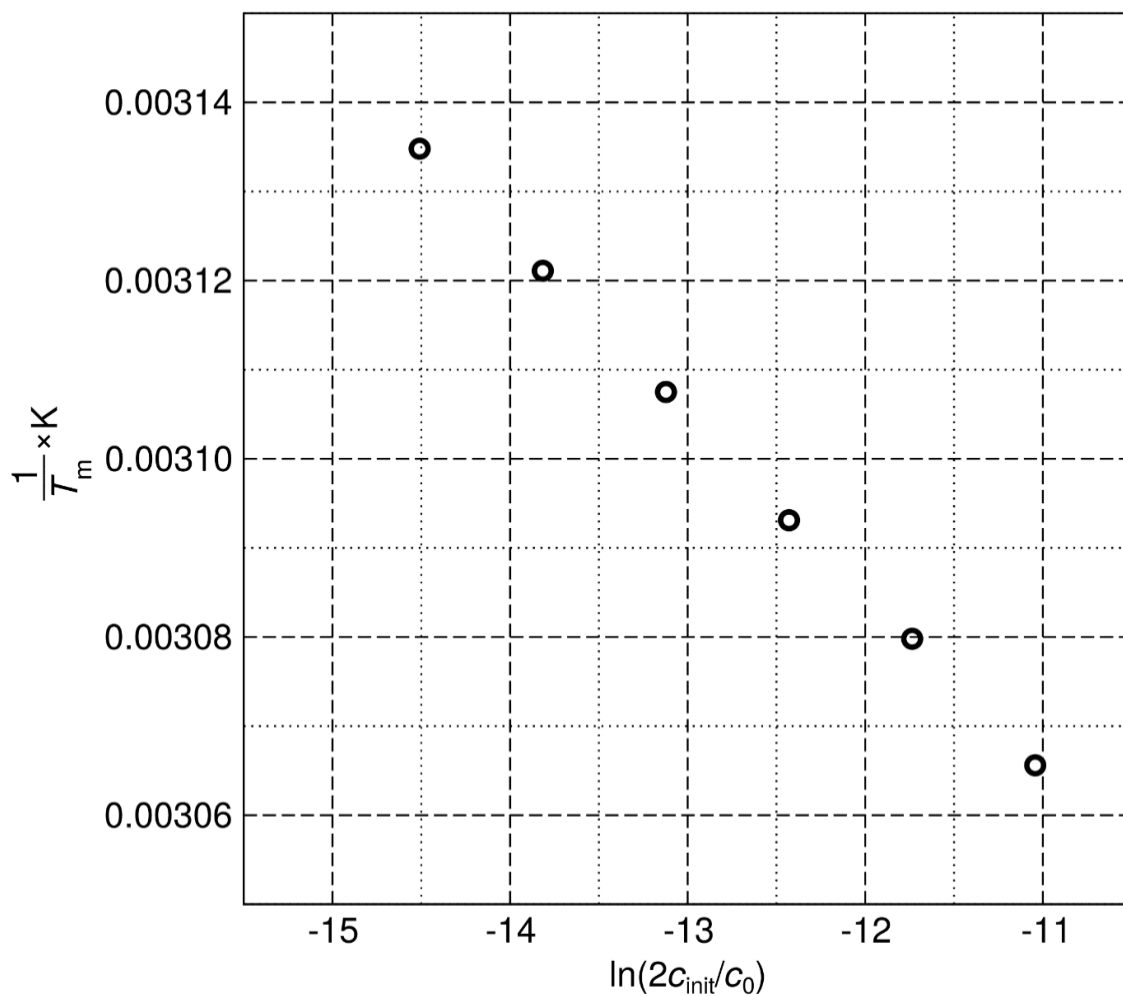
**1.4** Hem palindromik olmayan hem de palindromik DNA için  $T_m$ 'de tek zincirlerin **birleşme** denge sabitini hesaplayın.

İki tek zincirin birleşerek dsDNA oluşturmalarının Gibbs enerjisine ortalama katkılar, belirli bir deneysel koşullar aralığında tahmin edilmiştir. Bu katkılar, dsDNA'da bulunan her bir G–C çifti başına  $-6.07 \text{ kJ mol}^{-1}$  ve her bir A–T çifti başına  $-1.30 \text{ kJ mol}^{-1}$  değerindedir.

**1.5**  $T_m$ 'si 330 K'nin üzerinde olan **en kısa** dsDNA oligonükleotidinde kaç baz çifti bulunur? Bu  $T_m$ 'de, tek zincirlerin birleşerek dsDNA oluşturmaya ait denge sabitinin şu değerlerini kullanın: palindromik olmayan bir dsDNA için  $K_{np} = 1.00 \times 10^6$ , palindromik bir dsDNA için  $K_p = 1.00 \times 10^5$ . En kısa oligonükleotid palindromik midir, yoksa palindromik değil midir?

Son olarak, baz çiftlerinin DNA zincirlerinin **birleşmesine** ayrı ayrı katkıda bulunduğu şeklindeki basitleştirilmiş yaklaşımı bir kenara bırakalım. Bu sürecin Gibbs enerjisi, açıkça sıcaklığa bağlı olarak ele alınabilir. Drew–Dickerson dodekanükleotidinin (1)  $T_m$ 'sinin tersinin, başlangıç dubleks derişimi  $c_{init}$ 'in logaritmasına bağımlılığı aşağıda gösterilmiştir. (Not:  $c_0 = 1 \text{ mol dm}^{-3}$  standart derişimi tanımlanmıştır.)

|                                        |       |       |       |       |       |       |
|----------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $c_{init}/10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ | 0.25  | 0.50  | 1.00  | 2.0   | 4.0   | 8.0   |
| $T_m/\text{K}$                         | 319.0 | 320.4 | 321.8 | 323.3 | 324.7 | 326.2 |



**1.6** Tek DNA zincirlerinin birleşerek palindromik çift sarmallı Drew–Dickerson dodekanükleotidini (1) oluşturmaya ait standart entalpisini  $\Delta H^\circ$  ve standart entropisini  $\Delta S^\circ$  hesaplayın.  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$ 'nin sıcaklıkla değişmediğini varsayın.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

## Cevaplar

- 1.1:  $4096$ .
- 1.2:  $0$ .
- 1.3:  $\frac{1}{3} \approx 33.3\%$ .
- 1.4:  $K_{c,np} = 2.00 \times 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$  ve  $K_{c,p} = 5.00 \times 10^5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Boyutsuz standart hâl sabitleri,  $c_0 = 1 \text{ mol dm}^{-3}$  olduğunda aynı sayısal değerlere sahiptir.
- 1.5: 6 baz çifti; palindromik, altı çiftin tamamı G-C.
- 1.6: Oluşan dubleksin molü başına  $\Delta H^\circ \approx -416 \text{ kJ mol}^{-1}$  ve  $\Delta S^\circ \approx -1.18 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

## Çözüm

### 1.1

Palindromik bir DNA zinciri, ters tamamlayıcısıyla aynıdır. Dolayısıyla bazları  $b_1, \dots, b_{12}$  ise,

$$b_i = \bar{b}_{13-i},$$

burada üst çizgi tamamlayıcı bazı gösterir: A, T ile; G ise C ile eşleşir.

İlk altı konumun her biri dört bazdan herhangi birini içerebilir. Bu durumda son altı konum belirlenmiş olur:

$$N = 4^6 = 4096.$$

İkiye bölme yapılmaz: her palindromik dubleksin iki zinciri,  $5' \rightarrow 3'$  yönünde okunduğunda zaten özdeş dizilere sahiptir.

### 1.2

On bir bazlı bir zincirde, ortadaki konumun

$$b_6 = \bar{b}_6.$$

koşulunu sağlaması gerekirdi. Dört standart DNA bazından hiçbiri kendisinin tamamlayıcısı değildir. Bu nedenle, tek sayıda baz çifti içeren bir DNA dubleksi palindromik olamaz:

$$N = 0.$$

### 1.3

Drew–Dickerson dubleksi sekiz G–C çifti ve dört A–T çifti içerir. Belirtilen kararlılık modeline göre, bir A–T çiftini bir G–C çiftiyle değiştirmek kararlılığı ve dolayısıyla  $T_m$ 'yi artırır; mevcut bir G–C çiftini değiştirmek ise onun katkısını artırmaz.

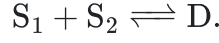
On iki konumun tümünün seçilme olasılığı eşit olduğundan,

$$P(T_m \text{ artar}) = \frac{4}{12} = \frac{1}{3} \approx 33.3\%.$$

## 1.4

$D$  bir dubleks,  $S_1, S_2$  ise onun birbirini tamamlayan tek zincirlerini gösterebilir. Bunlar element formülleri değil, DNA zincirlerinin tamamını temsil eden sembollerdir.

**Palindromik olmayan DNA** için zincirler birbirinden farklıdır:



$T_m$ 'de, başlangıçtaki dubleksin yarısı ayrılmıştır:

$$[D] = \frac{c_{\text{init}}}{2}, \quad [S_1] = [S_2] = \frac{c_{\text{init}}}{2}.$$

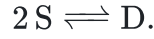
Dolayısıyla,

$$K_{c,\text{np}} = \frac{[D]}{[S_1][S_2]} = \frac{c_{\text{init}}/2}{(c_{\text{init}}/2)^2} = \frac{2}{c_{\text{init}}}.$$

Değerler yerine konulduğunda

$$K_{c,\text{np}} = 2.00 \times 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

elde edilir. **Palindromik DNA** için her iki zincir de aynı  $S$  türüdür:



Ayrılan her dubleks iki  $S$  molekülü oluşturur. Bu nedenle,

$$[D] = \frac{c_{\text{init}}}{2}, \quad [S] = 2 \left( \frac{c_{\text{init}}}{2} \right) = c_{\text{init}}.$$

Böylece,

$$K_{c,\text{p}} = \frac{[D]}{[S]^2} = \frac{c_{\text{init}}/2}{c_{\text{init}}^2} = \frac{1}{2c_{\text{init}}},$$

buradan

$$K_{c,\text{p}} = 5.00 \times 10^5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

elde edilir. Termodinamikteki logaritmalarda kullanılan boyutsuz denge sabitleri

$$K_{\text{np}} = \frac{2c_0}{c_{\text{init}}}, \quad K_{\text{p}} = \frac{c_0}{2c_{\text{init}}}.$$

şeklindedir. Bunlar  $c_0 K_c$ 'ye eşittir; dolayısıyla  $c_0 = 1 \text{ mol dm}^{-3}$  olduğunda sayısal değerleri yukarıdakilerle aynıdır.

## 1.5

Belirtilen toplamsal modelde,

$$\Delta G^\circ = -(6.07n_{\text{GC}} + 1.30n_{\text{AT}}) \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Erime sıcaklığında,

$$\Delta G^\circ = -RT_m \ln K.$$

Sabit bir baz çifti sayısı için, en büyük kararlılık artışı — ve dolayısıyla bu modelde en yüksek  $T_m$  — her çift G–C olduğunda elde edilir. Tamamı G–C olan,  $n$  baz çiftli bir dubleks için,

$$T_m = \frac{6070n}{R \ln K},$$

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

**Palindromik olmayan DNA** için, bu kısımda belirtilen  $K_{np} = 10^6$  değerini kullanın:

$$T_m > 330 \text{ K} \implies n > \frac{(8.314)(330) \ln(10^6)}{6070} = 6.245.$$

Dolayısıyla, mümkün olan en kısa palindromik olmayan dubleks **yedi baz çiftine** sahiptir.

**Palindromik DNA** için,  $K_p = 10^5$ :

$$n > \frac{(8.314)(330) \ln(10^5)}{6070} = 5.204.$$

İzin verilen en küçük çift tam sayı **altıdır**. Tamamı G-C olan böyle bir palindrom vardır: bir zincirin ilk yarısı olarak herhangi üç G/C bazı seçin, ardından ikinci yarısı olarak bunların ters tamamlayıcısını kullanın.

Öngörülen erime sıcaklığı

$$T_m = \frac{6(6070)}{(8.314) \ln(10^5)} \approx 380 \text{ K} > 330 \text{ K}.$$

olur. Ayrıca, A-T çifti içeren altı baz çiftli bir palindrom, tamamlayıcı konumlar çiftler hâlinde bulunduğundan, bunlardan en az iki tane içermelidir. Bu durumda kararlılığa en büyük katkı

$$4(6.07) + 2(1.30) = 26.88 \text{ kJ mol}^{-1},$$

olur ve bu, gerekli olan

$$R(330) \ln(10^5) \approx 31.59 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

değerinin altındadır. Dolayısıyla,

En kısa dubleks palindromiktir ve altı G-C baz çifti içerir.

## 1.6

Palindromik dubleks için erime sıcaklığında, 1.4 kısmından

$$K_p = \frac{c_0}{2c_{\text{init}}}.$$

elde edilir. Şu bağıntı

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

ile

$$\Delta G^\circ = -RT_m \ln K_p = RT_m \ln \left( \frac{2c_{\text{init}}}{c_0} \right)$$

birleştirildiğinde

$$\frac{\Delta H^\circ}{T_m} - \Delta S^\circ = R \ln \left( \frac{2c_{\text{init}}}{c_0} \right).$$

elde edilir. Dolayısıyla,

$$\frac{1}{T_m} = \frac{R}{\Delta H^\circ} \ln \left( \frac{2c_{\text{init}}}{c_0} \right) + \frac{\Delta S^\circ}{\Delta H^\circ}.$$

Böylece, grafikte kullanılan

$$x = \ln \left( \frac{2c_{\text{init}}}{c_0} \right), \quad y = \frac{1}{T_m},$$

değişkenleri için eğim ve düşey eksen kesişimi

$$m = \frac{R}{\Delta H^\circ}, \quad b = \frac{\Delta S^\circ}{\Delta H^\circ}.$$

şeklinde. Tablodaki altı noktanın tamamına en küçük kareler yöntemiyle bir doğru uydurulduğunda

$$m = -1.99660 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}, \quad b = 2.84523 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}.$$

elde edilir. Bu nedenle,

$$\Delta H^\circ = \frac{R}{m} = \frac{8.314}{-1.99660 \times 10^{-5}} \text{ J mol}^{-1} \approx -416.4 \text{ kJ mol}^{-1},$$

ve

$$\Delta S^\circ = b\Delta H^\circ \approx (2.84523 \times 10^{-3})(-416.4 \times 10^3) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \approx -1184.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

Uygun bir hassasiyetle,

$$\boxed{\Delta H^\circ \approx -416 \text{ kJ mol}^{-1}}, \quad \boxed{\Delta S^\circ \approx -1.18 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}.$$

Negatif entalpi, dubleks oluşumunun ekzotermik olduğunu gösterir; negatif entropi ise zincirlerin birleşmesi ve düzenlenmesiyle tutarlıdır.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

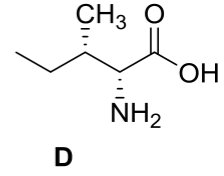
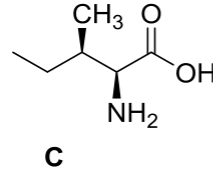
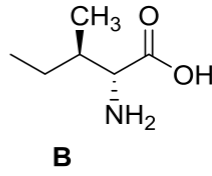
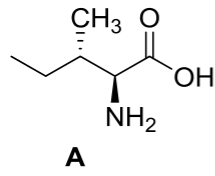
## Soru 2: Orta Çağ'da cenazelerin ülkelerine geri götürülmesi

Ortam sıcaklıklarında rasemleşme yavaş bir tepkimedir. Bu nedenle biyolojik nesnelerin yaşının belirlenmesinde ve ayrıca ısı geçmişlerinin incelenmesinde kullanılabilir. Örnek olarak L-izolösini (L-Ile) ((2*S*, 3*S*)-2-amino-3-metilpentanoik asit) ele alalım. Bu bileşik  $\alpha$ -karbonunda izomerleşerek D-*allo*-izolösün olarak da bilinen (2*R*, 3*S*)-2-amino-3-metilpentanoik asidi oluşturur. İki stereojenik merkezden yalnızca birinin konfigürasyonu değiştiği için bu süreç rasemleşme yerine epimerleşme olarak adlandırılır.

**2.1** Doğru ifadelerin tümünü seçiniz.

- ☐ D-*allo*-izolösün ve L-izolösünün özgül optik çevirme değerleri aynıdır, ancak erime noktaları farklıdır.
- ☐ D-*allo*-izolösünün özgül optik çevirmesinin mutlak değeri L-izolösüninkine aynıdır, ancak işareti zıttır. Her iki izomerin erime noktası aynıdır.
- ☐ D-*allo*-izolösün ve L-izolösünün özgül optik çevirme değerleri farklıdır, ancak erime noktaları aynıdır.
- ☐ D-*allo*-izolösün ve L-izolösünün özgül optik çevirme değerleri ve erime noktaları farklıdır.
- ☐ D-*allo*-izolösün optikçe aktif değildir.

**2.2** İzolösünün her bir stereoizomerinin mutlak konfigürasyonunu belirleyiniz.

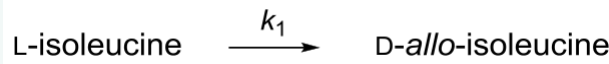


- ☐  $2S, 3R$  (L-*allo*-izolösün)
- ☐  $2R, 3S$  (D-*allo*-izolösün)
- ☐  $2S, 3S$  (L-izolösün)
- ☐  $2R, 3R$  (D-izolösün)

**2.3** L-izolösünün epimerleşmesi için denge sabiti  $K_{ep}$ , 1.38 değerindedir (374 K'de). L-izolösünün molar Gibbs serbest enerjisini  $G_m^\circ = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$  olarak alırsak, 2.2 sorusundaki **A–D** yapılarının tümünün 374 K'deki Gibbs serbest enerjilerini belirleyiniz.

**2.4** Tüm stereomerkezlerdeki stereoizomerliği dikkate alırsak, Ile-Ile-Ile tripeptidinin mümkün olan en fazla stereoizomer sayısı kaçtır?

Epimerleşmenin başlangıcında geri tepkimeyi ihmal edebiliriz. Bu durumda epimerleşme birinci dereceden kinetiğe uyar:



Hız sabitinin 374 K'deki değeri  $k_1(374 \text{ K}) = 9.02 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}$ , 421 K'deki değeri ise  $k_1(421 \text{ K}) = 1.18 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$ 'dir.

Aşağıdaki hesaplamada L-izolösünün derişimini  $[L]$ , D-*allo*-izolösünün derişimini ise  $[D]$  olarak kısaltınız.

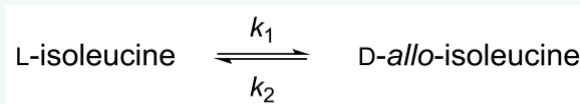
*de* (diastereomerik fazlalık) adlı bir büyüklük tanımlayabiliriz:

$$de = \frac{[L] - [D]}{[L] + [D]} \times 100(\%).$$

**2.5** L-izolösünü 374 K'de 1 943 saat kaynatalım. L-izolösün için *de* değeri (üç anlamlı rakamla) a) kaynatmadan önce ve b) kaynatmadan sonra kaçtır?

**2.6** 298 K'de L-izolösünün %10'unun D-*allo*-izolösüne dönüşmesi ne kadar sürer?

Aslında geri tepkime ihmal edilemez. Doğru kinetik şema şu şekilde ifade edilir:



Derişimin denge değeri  $[L]_{eq}$ 'den sapmasını tanımlayalım:

$$x = [L] - [L]_{eq}$$

$x$ 'in zamanla aşağıdaki denkleme göre değiştiği türetilebilir:

$$x = x(0) \times e^{-(k_1+k_2)t},$$

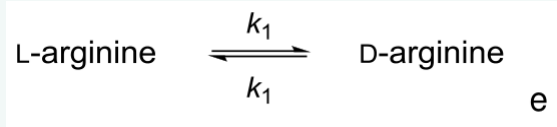
burada  $x(0)$ ,  $t = 0 \text{ h}$  anındaki dengeden sapmadır.

**2.7**  $1.00 \text{ mol dm}^{-3}$  L-izolösin çözeltisini  $374 \text{ K}$ 'de  $1\ 943$  saat kaynatalım. İleri tepkimenin hız sabiti  $k_1(374 \text{ K}) = 9.02 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}$ , L-izolösinin epimerleşmesi için  $K_{\text{ep}}$  değeri ise  $1.38$ 'dir ( $374 \text{ K}$ 'de). Aşağıdaki hesaplamada L-izolösinin derişimini  $[L]$ , D-*allo*-izolösinin derişimini ise  $[D]$  olarak kısaltınız. Aşağıdakileri (üç anlamlı rakamla) hesaplayınız:

a)  $[L]_{\text{eq}}$ ,

b) kaynatmadan sonraki diastereomerik fazlalık ( $de$ ).

Tek bir kiral merkeze sahip amino asitler rasemleşmeye uğrar; örneğin L-arjinin rasemleşir:



Derişimlerin zamanla değişimini şu denklem belirler:

$$\ln \frac{1 + \frac{[D]}{[L]}}{1 - \frac{[D]}{[L]}} = 2k_1 t + C$$

Burada  $[D]$  ve  $[L]$ ,  $t$  anındaki D- ve L-arjinin derişimleri,  $k_1$  hız sabitidir;  $C$  terimi ise başlangıç derişimlerine göre belirlenir.

Kutsal Roma İmparatoru III. Lothar,  $1137$ 'de Sicilya'ya yaptığı yolculuk sırasında hayatını kaybetti. Cenazesinin ülkesine geri götürülmesini kolaylaştırmak için bedeni, ölümünün hemen ardından belirli bir süre suda ( $373 \text{ K}$ ) kaynatıldı. Kimyasal kinetik yardımıyla kaynatma süresini tahmin etmeye çalışalım. Protein içindeki arjininin  $373 \text{ K}$  ve  $\text{pH} = 7$ 'deki rasemleşmesinin hız sabiti  $k_1$ 'in  $5.10 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$  değerinde olduğunu biliyoruz.

Lothar'ın kemiklerindeki arjininin izomer bileşimini analiz etmek için önce arjinini çözeltiliye geçirmemiz gerekir. Lothar'ın kemikleri kuvvetli asidik bir ortamda  $383 \text{ K}$ 'de  $4$  saat boyunca hidroliz edildi. Optik izomerlerin oranı  $\frac{[D]}{[L]} = 0.090$  idi. Lothar'ın eşi Richenza, ölümünden sonra

kaynatılmamıştı. Onun kemikleri de aynı işlemle hidroliz edildi ve bu durumda oran  $\frac{[D]}{[L]} = 0.059$  idi. (Rasemleşmenin hidroliz sırasında da gerçekleştiğini ve bu süreçteki hız sabiti  $k'_1$ 'in  $k_1$ 'den farklı olduğunu unutmayınız.)

**2.8** Kutsal Roma İmparatoru III. Lothar,  $1137$ 'de suda ne kadar süre kaynatılmıştır?

*Not:* Arjininin rasemleşmesi, mezarlarda tipik olarak karşılaşılan sıcaklıklarda son derece yavaş bir süreçtir. Her iki beden de yalnızca yaklaşık  $880$  yıllık olduğundan, bu süre boyunca gerçekleşen doğal rasemleşmeyi ihmal edebiliriz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

## Cevaplar

- **2.1: Yalnızca dördüncü ifadeyi** seçiniz: özgül optik çevirme değerleri ve erime noktaları farklıdır.
- **2.2:**

| Yapı | Mutlak konfigürasyon       | Adı                      | Stereokimyasal SMILES                   |
|------|----------------------------|--------------------------|-----------------------------------------|
| A    | (2 <i>S</i> , 3 <i>S</i> ) | L-izolösin               | <chem>CC[C@H](C)[C@H](N)C(=O)O</chem>   |
| B    | (2 <i>R</i> , 3 <i>R</i> ) | D-izolösin               | <chem>CC[C@@H](C)[C@@H](N)C(=O)O</chem> |
| C    | (2 <i>S</i> , 3 <i>R</i> ) | L- <i>allo</i> -izolösin | <chem>CC[C@@H](C)[C@H](N)C(=O)O</chem>  |
| D    | (2 <i>R</i> , 3 <i>S</i> ) | D- <i>allo</i> -izolösin | <chem>CC[C@H](C)[C@@H](N)C(=O)O</chem>  |

Dört cevap kutusunu yukarıdan aşağıya **C, D, A, B** ile doldurunuz.

- **2.3:**  $G_m^\circ(A) = G_m^\circ(B) = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $G_m^\circ(C) = G_m^\circ(D) = -1.00 \text{ kJ mol}^{-1}$ .
- **2.4:**  stereoizomer.
- **2.5:** a) ; b) .
- **2.6:** .
- **2.7:** a) ; b) ara değerler yuvarlanmadan kullanıldığında .
- **2.8:**  (hesaplanan değer 6.11286 h).

## Çözüm

### 2.1 — Stereoizomerler arasındaki ilişki

L-izolösin (2*S*, 3*S*), D-*allo*-izolösin ise (2*R*, 3*S*) konfigürasyonundadır. C2'de farklılık gösterirler, ancak C3'te aynı konfigürasyona sahiptirler. Bu nedenle diastereomerlerin özel bir türü olan **epimerlerdir**.

Diastereomerlerin özgül optik çevirme ve erime noktası dâhil fiziksel özellikleri genellikle farklıdır. Bir enantiyomer çiftinin karakteristik özellikleri olan eşit büyüklükte ve zıt işaretli optik çevirme değerleri ile aynı erime noktaları burada geçerli değildir. D-*allo*-izolösin kiraldır ve optikçe aktiftir.

Dolayısıyla **yalnızca dördüncü ifadeyi** seçiniz. D/L gösterimi, tek başına optik çevirmenin işaretini belirtmez.

### 2.2 — Mutlak konfigürasyonlar

Karboksil karbonunu C1, amino grubunu taşıyan karbonu C2 ve metil grubunu taşıyan karbonu C3 olarak numaralandırınız.

**C2**'de Cahn–Ingold–Prelog öncelikleri şöyledir:



Azot, karbona göre önceliklidir. Karbon üzerinden bağlı iki sübstitüenti ayırt etmek için karboksil karbonu (O, O, O)'ya bağlı kabul edilirken C3, (C, C, H)'ye bağlıdır.

**C3**'te öncelikler şöyledir:



Karbon üzerinden bağlı üç süstitüentin bir sonraki atom listeleri sırasıyla (N, C, H), (C, H, H) ve (H, H, H)'dir.

En düşük öncelikli grup gözlemciden uzağa yönelmişken saat yönündeki  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$  sıralaması  $R$ , saat yönünün tersindeki sıralama ise  $S$  konfigürasyonunu verir. Dolu kama gözlemciye doğru, kesik çizgili kama ise gözlemciden uzağa yönelir.

Çizilen yönelimler için:

- C2'de dolu kama ile gösterilen amino bağı  $S$ , kesik çizgili kama ile gösterilen amino bağı ise  $R$  konfigürasyonunu verir.
- C3'te dolu kama ile gösterilen metil bağı  $R$ , kesik çizgili kama ile gösterilen metil bağı ise  $S$  konfigürasyonunu verir.

Sonuç olarak,

$$A = (2S, 3S), \quad B = (2R, 3R), \quad C = (2S, 3R), \quad D = (2R, 3S).$$

Adları ve stereokimyasal SMILES gösterimleri cevap tablosunda verilmiştir. Kutuların gerekli sıralaması **C, D, A, B**'dir.

### 2.3 — Bağlı standart molar Gibbs enerjileri

L-izolösünün D-*allo*-izolösine epimerleşmesi için,

$$\Delta_r G^\circ = G_m^\circ(\text{D-}allo\text{-izolösün}) - G_m^\circ(\text{L-izolösün}) = -RT \ln K_{ep}.$$

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

$$\Delta_r G^\circ = -(8.314)(374) \ln(1.38) = -1.00 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} = -1.00 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

A yapısı, referans değeri sıfır olan L-izolösündür. D yapısı D-*allo*-izolösündür; dolayısıyla değeri  $-1.00 \text{ kJ mol}^{-1}$ 'dir.

Enantiyomerlerin akiral bir ortamda standart molar Gibbs enerjileri eşittir. A ve B bir enantiyomer çifti, C ve D ise diğer çifti oluşturur. Bu nedenle,

$$G_m^\circ(A) = G_m^\circ(B) = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

ve

$$G_m^\circ(C) = G_m^\circ(D) = -1.00 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Bunlar standart hâl değerleridir; denge bileşimi,  $K_{ep}$  içindeki aktiviteler aracılığıyla ayrıca hesaba katılır.

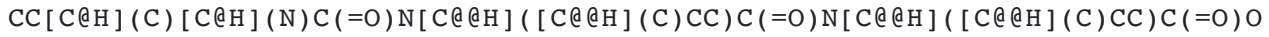
### 2.4 — Ile-Ile-Ile'nin stereoizomerleri

Her izolösün kalıntısı iki stereojenik karbon atomu içerir. İki peptit bağının oluşumu bu merkezleri korur ve

$$n = 3 \times 2 = 6$$

stereomer merkez verir.

Örneğin, tümü L konfigürasyonunda olan **L-izolösil-L-izolösil-L-izolösün** üyesinin SMILES gösterimi şöyledir:



Altı merkezin her biri bağımsız olarak iki konfigürasyondan birine sahip olabilir. Amino ve karboksil uçlarının farklı olması, farklı konfigürasyon atamalarını özdeş kılacak bir iç simetriyi engeller. Dolayısıyla,

$$N = 2^6 = 64.$$

## 2.5 — Geri tepkime ihmal edildiğinde diastereomerik fazlalık

Başlangıçta örnek yalnızca L-izolösin içerir:

$$[\text{D}]_0 = 0, \quad [\text{L}]_0 = C_T,$$

burada  $C_T = [\text{L}] + [\text{D}]$  korunur.

Tersinmez birinci dereceden dönüşüm için,

$$[\text{L}](t) = C_T e^{-k_1 t}, \quad [\text{D}](t) = C_T (1 - e^{-k_1 t}).$$

Böylece,

$$de(t) = (2e^{-k_1 t} - 1) \times 100\%.$$

**a) Kaynatmadan önce:**

$$de(0) = (2 - 1) \times 100\% = \boxed{1.00 \times 10^2\%}.$$

**b) Kaynatmadan sonra:**

$$k_1 t = (9.02 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1})(1943 \text{ h}) = 0.1752586.$$

Bu nedenle,

$$de = (2e^{-0.1752586} - 1) \times 100\% = 67.847993 \dots \%$$

Üç anlamlı rakamla,

$$\boxed{de = 67.8\%}.$$

## 2.6 — 298 K'de %10 dönüşüm için gereken süre

Önce Arrhenius denklemini kullanarak aktivasyon enerjisini belirleyiniz:

$$\ln \frac{k_1(421)}{k_1(374)} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{374} - \frac{1}{421} \right).$$

Dolayısıyla,

$$E_a = \frac{R \ln \left( \frac{1.18 \times 10^{-2}}{9.02 \times 10^{-5}} \right)}{\frac{1}{374 \text{ K}} - \frac{1}{421 \text{ K}}} = 1.3575 \dots \times 10^5 \text{ J mol}^{-1} \approx 136 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Aynı Arrhenius bağımlılığının 298 K'ye kadar geçerli olduğunu varsayarak ve aktivasyon enerjisini yuvarlamadan kullanarak,

$$k_1(298) = k_1(374) \exp \left[ -\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{298 \text{ K}} - \frac{1}{374 \text{ K}} \right) \right].$$

Buradan şu değer elde edilir:

$$k_1(298) = 1.31755 \dots \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}.$$

Bu kısımda kullanılan tersinmezlik yaklaşımında %10 dönüşüm şu anlama gelir:

$$\frac{[L](t)}{[L]_0} = 0.900 = e^{-k_1 t}.$$

Bu nedenle,

$$t = \frac{-\ln(0.900)}{1.31755 \dots \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}} = 7.99668 \dots \times 10^7 \text{ h}.$$

Bir yıl 365 gün alınarak,

$$t = 8.00 \times 10^7 \text{ h} \approx 9.13 \times 10^3 \text{ yıl}.$$

## 2.7 — Tersinir epimerleşme

### a) Denge derişimi

Dengede ileri ve geri tepkime hızları eşittir:

$$k_1[L]_{\text{eq}} = k_2[D]_{\text{eq}}.$$

Sonuç olarak,

$$K_{\text{ep}} = \frac{[D]_{\text{eq}}}{[L]_{\text{eq}}} = \frac{k_1}{k_2}.$$

Toplam derişim

$$C_T = [L]_{\text{eq}} + [D]_{\text{eq}} = 1.00 \text{ mol dm}^{-3}.$$

olarak kalır. Böylece,

$$[L]_{\text{eq}} = \frac{C_T}{1 + K_{\text{ep}}} = \frac{1.00}{2.38} \text{ mol dm}^{-3} = 0.420168 \dots \text{ mol dm}^{-3},$$

dolayısıyla

$$[L]_{\text{eq}} = 0.420 \text{ mol dm}^{-3}.$$

### b) Kaynatmadan sonraki diastereomerik fazlalık

Geri tepkimenin hız sabiti şöyledir:

$$k_2 = \frac{k_1}{K_{\text{ep}}} = \frac{9.02 \times 10^{-5}}{1.38} = 6.53623 \dots \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}.$$

Verilen gevşeme denklemi şunu verir:

$$[L](t) = [L]_{\text{eq}} + ([L]_0 - [L]_{\text{eq}})e^{-(k_1+k_2)t}.$$

$t = 1943 \text{ h}$  kullanılarak ve ara büyüklükler yuvarlanmadan,

$$[L](t) = 0.8487494758 \dots \text{ mol dm}^{-3},$$

ve

$$[D](t) = C_T - [L](t) = 0.1512505242 \dots \text{ mol dm}^{-3}.$$

Bu nedenle,

$$de = \frac{0.8487494758 \dots - 0.1512505242 \dots}{1.00} \times 100\% = 69.749895 \dots \%.$$

Yuvarlanmamış değer, 69.75% yuvarlama sınırının hemen altındadır. Üç anlamlı rakamla,

$$de = 69.7\%.$$

Geri tepkime, tersinmezlik varsayımıyla yapılan hesaplama göre daha fazla L-izolösün kalmasına yol açar; daha büyük  $de$  değeri bununla açıklanır.

## 2.8 — III. Lothar'ın kaynatılma süresi

Birbirine dönüşen enantiyomerler,  $S$  konfigürasyonundaki **L-arjinin** ve  $R$  konfigürasyonundaki **D-arjinin**'dir. Nötr serbest amino asit biçimlerinin SMILES gösterimleri şöyledir:

- L-arjinin: N[C@@H](CCCNC(=N)N)C(=O)O
- D-arjinin: N[C@H](CCCNC(=N)N)C(=O)O

Şu tanımları yapalım:

$$r = \frac{[D]}{[L]}, \quad F(r) = \ln \frac{1+r}{1-r}.$$

Verilen hız yasası, sabit bir  $k$  hız katsayısında geçen  $t$  süresinin  $F$ 'yi  $2kt$  kadar artırdığı anlamına gelir. Dolayısıyla ardışık kaynatma ve hidroliz katkıları  $F$  içinde toplanır.

İki beden de doğal olarak bulunan L-arjinine karşılık gelen aynı başlangıç stereokimyasal bileşimine sahip olduğunu kabul edelim ve belirtildiği gibi mezarda geçen süre boyunca rasemleşmeyi ihmal edelim.  $F_0$  ortak başlangıç değerlerini gösteriyorsa Lothar için,

$$F(0.090) = F_0 + 2k_1 t_b + 2k'_1(4 \text{ h}),$$

burada  $t_b$  kaynatma süresidir. Kaynatılmamış olan Richenza için,

$$F(0.059) = F_0 + 2k'_1(4 \text{ h}).$$

Çıkarma işlemi hem başlangıç katkısını hem de hidrolizin neden olduğu rasemleşmeyi ortadan kaldırır:

$$F(0.090) - F(0.059) = 2k_1 t_b.$$

Bu nedenle,

$$t_b = \frac{\ln\left(\frac{1.090}{0.910}\right) - \ln\left(\frac{1.059}{0.941}\right)}{2(5.10 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1})}.$$

Sayısal olarak,

$$t_b = \frac{0.1804883757 - 0.1181372060}{0.0102 \text{ h}^{-1}} = 6.11286 \dots \text{ h}.$$

Ölçülen oranların desteklediği hassasiyetle,

$$t_b \approx 6.1 \text{ h}.$$

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

### Soru 3: Gelişen elektromobilité

Günümüzde kullanılan ulaşım araçları fosil yakıtların yakılmasına dayanır; ancak gerçek yanmalı motorların verimi doğası gereği sınırlıdır ve genellikle %20 ile %40 arasında değişir.

**3.1** Bir ısı makinesinin verimini artırabilecek etkenleri işaretleyiniz:

- ☐ Motorun mekanik parçalarındaki sürtünmenin artırılması
- ☐ Motorda yakıtın yanma sıcaklığının artırılması
- ☐ Motorun çalışma sıcaklığı aralığının daraltılması
- ☐ Gazın çalışma basıncının artırılması

Yakıt hücreleri, geleceğin araçlarında motor verimini artırmanın bir yolunu sunar. Hidrojen esaslı yakıt hücreleri kullanılarak motor verimi artırılabilir.

**3.2** Sıvı suyun standart oluşum entalpisi  $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, l) = -285.84 \text{ kJ mol}^{-1}$ , izooktanın standart yanma entalpisi ise  $\Delta_c H^\circ(\text{C}_8\text{H}_{18}, l) = -5065.08 \text{ kJ mol}^{-1}$  değerindedir (her ikisi de 323.15 K'de). Saf sıvı izooktanın ve saf gaz hâlindeki hidrojenin 232.15 K'deki özgül (birim kütle başına) yanma entalpilerini hesaplayınız.

**3.3** Her ikisi de 100 kPa ve 323.15 K'de ideal gaz olan oksijen ve hidrojeni kullanarak sıvı su üreten bir yakıt hücresinin standart elektromotor kuvvetini (EMK) hesaplayınız.

323.15 K için aşağıdaki entropi verilerini kullanınız:  $S^\circ(\text{H}_2\text{O}, l) = 70 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,

$$S^\circ(\text{H}_2, g) = 131 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1},$$

$$S^\circ(\text{O}_2, g) = 205 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

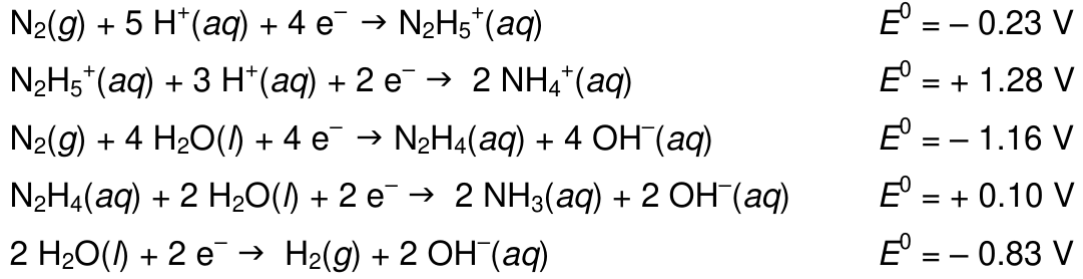
**3.4** 353.15 K'de sıvı su üreten bir yakıt hücresinin ideal termodinamik verimini ( $\eta$ ) belirleyiniz. Bu sıcaklıkta suyun oluşum entalpisi  $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, l) = -281.64 \text{ kJ mol}^{-1}$ , ilgili tepkimenin Gibbs enerjisi değişimi ise  $\Delta_r G^\circ = -225.85 \text{ kJ mol}^{-1}$  değerindedir.

**3.5** Polimer membranlı bir elektrolizör tesisi 2.00 V gerilimde çalışmaktadır ve enerjisini gece 22.00'den sabah 06.00'ya kadar tam güçte çalışan 10.0 MW'lık bir rüzgâr türbini santralinden almaktadır. Elektroliz sonucunda 1 090 kg saf hidrojen elde edilmiştir. Üretilen hidrojenin kütlelerinin teorik olarak üretilmesi gereken kütlelerine oranı olarak tanımlanan elektroliz verimini hesaplayınız.

**3.6** Azami gücünün ortalama %15'i düzeyinde çalışan 310 kW'lık bir elektrik motoruyla donatılmış bir otomobille Prag ile Bratislava arasındaki mesafeyi (330 km), ortalama  $100 \text{ km h}^{-1}$  hızla katetmek için gereken hidrojen kütlelerini hesaplayınız. Elektrik enerjisi üreten hidrojen hücresinin veriminin %75, elektrik motorunun veriminin %95 ve hidrojen yakıtının yanmasına ilişkin Gibbs enerjisi değişiminin  $\Delta_r G = -226 \text{ kJ mol}^{-1}$  olduğunu varsayınız.

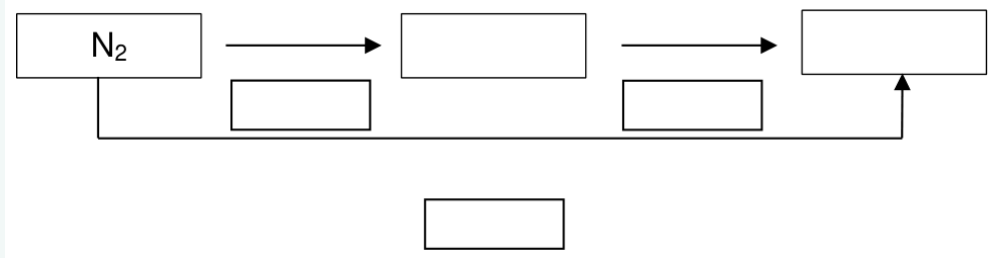
Hidrojen üretiminin düşük verimi ve depolanmasıyla ilgili güvenlik sorunları, hidrojen esaslı ulaşım teknolojisinin yaygınlaşmasını engellemektedir. Hidrazin ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) yakıt hücreleri uygun bir alternatif olabilir.

Sulu hidrazin sistemleri için aşağıdaki standart indirgenme potansiyelleri verilmiştir:

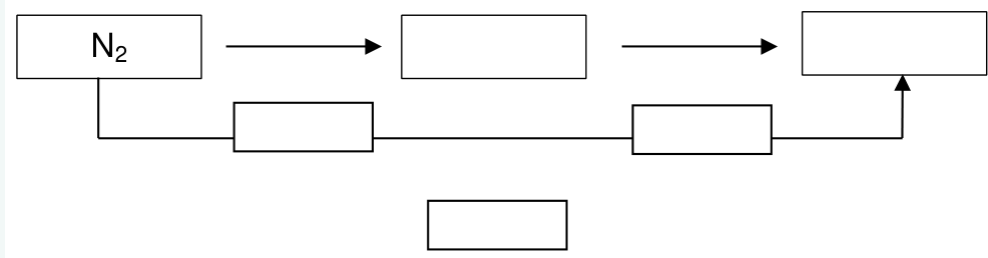


**3.7** Aşağıdaki Latimer diyagramlarını, verilen koşullarda baskın olan hidrazin ve amonyak türleriyle doldurunuz ve elektrokimyasal yarı tepkimeyi temsil eden her ok için redoks potansiyelini yazınız. Gerekli tüm hesaplamaları gösteriniz.

a) Asidik ortam (pH = 0)



b) Bazik ortam (pH = 14)



Toksitesitesi, kokusu ve çevresel etkisi nedeniyle yakıt hücrelerinde amonyak üretilmesi son derece istenmeyen bir durumdur.

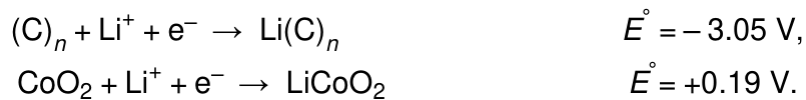
**3.8** Hidrazinin bazik koşullarda aşağıdaki ürünlere bozunmasının net tepkimelerini yazınız:

(i) amonyak ve azot,

(ii) azot ve hidrojen.

$T = 298.15 \text{ K}$  için ilgili denge sabitlerini hesaplayınız.

Şarj edilebilir lityum esaslı piller, yakıt hücrelerine bir alternatiftir. Lityum iyon pillerde elektrotlardan biri için yaygın olarak grafit kullanılır; lityum kümeleri grafit tabakalarının arasına interkale olur. Diğer elektrot, şarj ve deşarj süreçlerinde bir elektrottan diğerine hareket eden lityum iyonlarını tersinir olarak bünyesine alabilen lityum kobalt oksitten yapılır. Sistemle ilgili yarı tepkimeler biçimsel olarak şöyle yazılabilir:



**3.9** Yukarıda verilen biçimsel gösterimi kullanarak pilde **deşarj** sürecinde gerçekleşen toplam kimyasal tepkimeyi yazınız. Kobalt atomunun yükseltgenme basamaklarını belirtiniz.

**3.10** 3.9'da açıklanan lityum esaslı pilin **deşarjı** için geçerli doğru ifadeleri elde etmek üzere kutuları işaretleyiniz:

|                              |                                   |                                                                     |
|------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| Li(C) <sub>n</sub> elektrodu | <input type="checkbox"/> katottur | <input type="checkbox"/> çünkü lityum iyonları burada indirgenir.   |
|                              | <input type="checkbox"/> anottur  | <input type="checkbox"/> çünkü lityum atomları burada yükseltgenir. |
| LiCoO <sub>2</sub> elektrodu | <input type="checkbox"/> katottur | <input type="checkbox"/> çünkü kobalt iyonları burada indirgenir.   |
|                              | <input type="checkbox"/> anottur  | <input type="checkbox"/> çünkü kobalt iyonları burada yükseltgenir. |

**3.11** Bir C<sub>6</sub> biriminin, bir CoO<sub>2</sub> biriminin ve bir Li atomunun, elektrotlar arasında bir elektron aktarımı için gereken aktif pil kütlesini oluşturduğunu varsayınız. İlgili standart EMK'yi kullanarak böyle bir model lityum iyon pilin tüm aktif pil kütlesine göre teorik özgül tersinir yük kapasitesini (mAh g<sup>-1</sup> cinsinden) ve enerji yoğunluğunu (kWh kg<sup>-1</sup> cinsinden) hesaplayınız.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

## Cevaplar

- 3.1: Yanma sıcaklığının artırılması ve gazın çalışma basıncının artırılması** seçeneklerini işaretleyiniz; ikincisi, sıkıştırmanın artırılması yoluyla etki eder.
- 3.2:** Verilen **323.15 K** verileri kullanıldığında izooktan:  $-44.34 \text{ MJ kg}^{-1}$ ; hidrojen:  $-141.8 \text{ MJ kg}^{-1}$ . Metinde basılı olan **232.15 K** sıcaklığındaki kesin değerler, verilen bilgilerden belirlenemez.
- 3.3:**  $E^\circ = 1.207 \text{ V} \approx 1.21 \text{ V}$ .
- 3.4:**  $\eta = 80.2\%$ .
- 3.5:** Teorik hidrojen kütlesi =  $1.504 \times 10^3 \text{ kg}$ ; elektroliz verimi =  $72.5\%$ .
- 3.6:**  $m(\text{H}_2) = 6.92 \text{ kg}$ .
- 3.7(a):** Ortadaki kutu: hidrazinyum,  $\text{N}_2\text{H}_5^+$ ,  $\text{N}[\text{NH}_3^+]$ ; sağdaki kutu: amonyum,  $\text{NH}_4^+$ ,  $[\text{NH}_4^+]$ . Ardışık okların potansiyelleri:  $-0.23 \text{ V}$ ,  $+1.28 \text{ V}$ ; toplam tepkime oku:  $+0.273 \text{ V}$ .
- 3.7(b):** Ortadaki kutu: hidrazin,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{NN}$ ; sağdaki kutu: amonyak,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}$ . Ardışık okların potansiyelleri:  $-1.16 \text{ V}$ ,  $+0.10 \text{ V}$ ; toplam tepkime oku:  $-0.740 \text{ V}$ .
- 3.8(i):**  $3 \text{ N}_2\text{H}_4(\text{aq}) \rightarrow 4 \text{ NH}_3(\text{aq}) + \text{N}_2(\text{g})$ ,  $K \approx 1.6 \times 10^{85}$ .
- 3.8(ii):**  $\text{N}_2\text{H}_4(\text{aq}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 2 \text{ H}_2(\text{g})$ ,  $K \approx 2.1 \times 10^{22}$ .
- 3.9:**  $\text{Li}(\text{C})_n + \text{CoO}_2 \rightarrow (\text{C})_n + \text{LiCoO}_2$ . Kobalt,  $\text{CoO}_2$  içinde +4 iken  $\text{LiCoO}_2$  içinde +3 olur.
- 3.10:**  $\text{Li}(\text{C})_n$ : **anot**, çünkü verilen biçimsel gösterimde lityum atomları yükseltgenir.  $\text{LiCoO}_2$ : **katot**, çünkü kobalt iyonları indirgenir.

- **3.11:**  $E^\circ = 3.24 \text{ V}$ ; teorik özgül yük kapasitesi  $157.7 \text{ mAh g}^{-1} \approx 158 \text{ mAh g}^{-1}$ ; enerji yoğunluğu  $0.511 \text{ kWh kg}^{-1}$ .

## Çözüm

$F = 96485.3 \text{ C mol}^{-1}$ ,  $R = 8.31446 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  ve yaygın olarak kullanılan atomik molar kütleleri kullanıyorum.

Çözümde kullanılan moleküler ve iyonik türler aşağıda tanımlanmıştır. Bu SMILES gösterimleri bağlanma düzenini ve yükü belirtir; fiziksel hâller ve elektron aktarımı denklemlerde ayrıca belirtilmiştir.

| Tür                       | Adı                                                         | SMILES                      |
|---------------------------|-------------------------------------------------------------|-----------------------------|
| $\text{C}_8\text{H}_{18}$ | İzooktan, 2,2,4-trimetilpentan                              | <chem>CC(C)(C)CC(C)C</chem> |
| $\text{H}_2$              | Hidrojen                                                    | <chem>[H][H]</chem>         |
| $\text{O}_2$              | Oksijen                                                     | <chem>O=O</chem>            |
| $\text{H}_2\text{O}$      | Su                                                          | <chem>O</chem>              |
| $\text{CO}_2$             | Karbon dioksit                                              | <chem>O=C=O</chem>          |
| $\text{N}_2$              | Azot                                                        | <chem>N\#N</chem>           |
| $\text{N}_2\text{H}_4$    | Hidrazin                                                    | <chem>NN</chem>             |
| $\text{N}_2\text{H}_5^+$  | Hidrazinyum iyonu                                           | <chem>N[NH3+]</chem>        |
| $\text{NH}_3$             | Amonyak                                                     | <chem>N</chem>              |
| $\text{NH}_4^+$           | Amonyum iyonu                                               | <chem>[NH4+]</chem>         |
| $\text{H}^+$              | Hidrojen iyonu, proton                                      | <chem>[H+]</chem>           |
| $\text{OH}^-$             | Hidroksit iyonu                                             | <chem>[OH-]</chem>          |
| $\text{Li}^+$             | Lityum iyonu                                                | <chem>[Li+]</chem>          |
| $\text{Li}$               | Lityum atomu                                                | <chem>[Li]</chem>           |
| $\text{Co}^{4+}$          | Kobalt(IV) iyonu, biçimsel yükseltgenme basamağı gösterimi  | <chem>[Co+4]</chem>         |
| $\text{Co}^{3+}$          | Kobalt(III) iyonu, biçimsel yükseltgenme basamağı gösterimi | <chem>[Co+3]</chem>         |

Grafit,  $(\text{C})_n$ ; lityumlanmış grafit,  $\text{Li}(\text{C})_n$ ; kobalt(IV) oksit,  $\text{CoO}_2$ ; ve lityum kobalt(III) oksit,  $\text{LiCoO}_2$ , sürekli örgü yapısına sahip katılardır. Sonlu bir moleküler SMILES gösterimi, bunların tüm kristal örgülerini veya lityum interkalasyonunu tanımlayamaz. Yukarıdaki kobalt iyonu gösterimleri, katı hâldeki koordinasyon geometrisini tanımlamaz veya çözültide serbest kobalt iyonlarının bulunduğu anlamına gelmez.

### 3.1 — Isı makinesinin verimini etkileyen etkenler

Sıcak ve soğuk ısı depoları arasında çalışan tersinir bir ısı makinesi için

$$\eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_c}{T_h},$$

burada her iki sıcaklık da kelvin cinsindendir.

| Seçenek                 | Seçim           | Gerekçe                                          |
|-------------------------|-----------------|--------------------------------------------------|
| Sürtünmenin artırılması | İşaretlemeyiniz | Sürtünme, yararlı mekanik işin kaybına yol açar. |

| Seçenek                                   | Seçim                | Gerekçe                                                                                                 |
|-------------------------------------------|----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Yanma sıcaklığının artırılması            | <b>İşaretleyiniz</b> | Sıcak tarafın sıcaklığını yükseltmek, ulaşılabilir verimi artırabilir.                                  |
| alışma sıcaklığı aralığının daraltılması | İşaretlemeyiniz      | Sıcak ve soğuk sıcaklık değerlerinin birbirine yaklaştırılması, ulaşılabilir verimi düşürür.            |
| alışma basıncının artırılması            | <b>İşaretleyiniz</b> | Sıkıştırmanın artırılması, çalışma gazının basıncını yükseltir ve yanmalı motorun verimini artırabilir. |

Sıkıştırmanın etkisi, ideal Otto evrimi bağıntısıyla gösterilebilir:

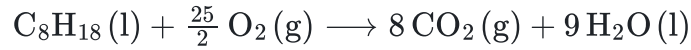
$$\eta_{\text{Otto}} = 1 - \frac{1}{r^{\gamma-1}},$$

burada  $r = V_{\text{max}}/V_{\text{min}}$  sıkıştırma oranıdır ve  $\gamma = C_p/C_v > 1$  olur.  $r$ 'nin artırılması verimi artırır. Dolayısıyla basınç seçeneği, çalışma gazının daha fazla sıkıştırılması anlamında seçilir.

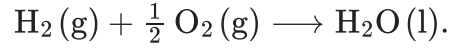
### 3.2 – Özgöl yanma entalpileri

Metinde basılı sıcaklıklar birbiriyle çelişmektedir: entalpiler 323.15 K için verilmiştir, ancak istenen sıcaklık 232.15 K'dir. Aşağıdaki sayısal hesaplamada, verilen 323.15 K verileri kullanılmıştır.

Ürün olarak sıvı suyun olduğu denkleştirilmiş yanma denklemleri



ve



şeklinde-dir. İkinci tepkime, aynı zamanda bir mol sıvı suyun elementlerinden oluşum tepkimesidir. Dolayısıyla,

$$\Delta_c H^\circ(\text{H}_2) = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.84 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Özgöl yanma entalpisi, molar yanma entalpisinin molar kütleyle bölünmesiyle bulunur.

İzooktan için,

$$M(\text{C}_8\text{H}_{18}) = 8(12.011) + 18(1.008) = 114.232 \text{ g mol}^{-1},$$

$$h_c^\circ = \frac{-5065.08}{114.232} = -44.3403 \text{ kJ g}^{-1} = \boxed{-44.34 \text{ MJ kg}^{-1}}.$$

Hidrojen için,

$$M(\text{H}_2) = 2.016 \text{ g mol}^{-1},$$

$$h_c^\circ = \frac{-285.84}{2.016} = -141.786 \text{ kJ g}^{-1} = \boxed{-141.8 \text{ MJ kg}^{-1}}.$$

Eksi işaretleri, yanmanın ekzotermik olduğunu gösterir; açığa çıkan enerjilerin karşılık gelen büyüklükleri pozitifdir.

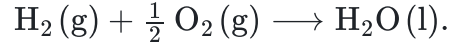
Kesin bir sıcaklık düzeltmesi için Kirchhoff yasası,

$$\Delta_c H^\circ(232.15) = \Delta_c H^\circ(323.15) + \int_{323.15}^{232.15} \Delta_r C_p^\circ(T) dT,$$

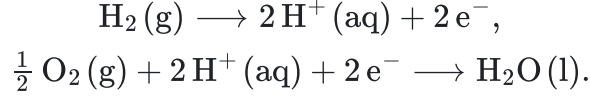
ve gerekli olabilecek faz değişimi düzeltmeleri gerekir. Bu veriler verilmemiştir.

### 3.3 — Hidrojen–oksijen yakıt hücresinin standart EMK'si

Bir mol hidrojen için net tepkime şöyledir:



Örneğin bu tepkime, aşağıdaki denkleştirilmiş yarı tepkimelere ayrılabilir:



Dolayısıyla hidrojenin molü başına  $n = 2$  mol elektron aktarılır.

Tepkime entropisi şöyledir:

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

Buna göre,

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \\ &= -285.84 - (323.15)(-0.1635) \\ &= -233.005 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

$\Delta_r G^\circ = -nFE^\circ$  kullanılarak,

$$E^\circ = \frac{233005 \text{ J mol}^{-1}}{2(96485.3 \text{ C mol}^{-1})} = \boxed{1.207 \text{ V}}.$$

Her gaz 100 kPa standart basınçtır ve saf sıvı suyun aktivitesi birdir; bu nedenle Nernst düzeltmesi gerekmez.

### 3.4 — Yakıt hücresinin ideal termodinamik verimi

Maksimum elektriksel iş  $-\Delta_r G^\circ$  iken, belirtilen sıvı su esasına göre yanma enerjisi girdisi  $-\Delta_r H^\circ$  olur. Dolayısıyla,

$$\eta = \frac{-\Delta_r G^\circ}{-\Delta_r H^\circ} = \frac{225.85}{281.64} = 0.80191.$$

Böylece,

$$\boxed{\eta = 80.2\%}.$$

### 3.5 — Elektroliz verimi

Net elektroliz tepkimesi şöyledir:



Bir mol hidrojen üretmek için iki mol elektron gerekir.

Çalışma süresi şöyledir:

$$t = 8.00 \text{ h} = 28800 \text{ s}.$$

Sağlanan elektrik enerjisi şöyledir:

$$W_{\text{el}} = Pt = (10.0 \times 10^6 \text{ W})(28800 \text{ s}) = 2.88 \times 10^{11} \text{ J}.$$

$W_{\text{el}} = UQ$  olduğundan,

$$Q = \frac{W_{\text{el}}}{U} = \frac{2.88 \times 10^{11}}{2.00} = 1.44 \times 10^{11} \text{ C.}$$

Teorik hidrojen miktarı şöyledir:

$$n_{\text{theor}}(\text{H}_2) = \frac{Q}{2F} = \frac{1.44 \times 10^{11}}{2(96485.3)} = 7.4623 \times 10^5 \text{ mol.}$$

Böylece,

$$m_{\text{theor}} = (7.4623 \times 10^5)(2.016 \times 10^{-3}) = 1504.4 \text{ kg.}$$

İstenen kütleli verim

$$Y = \frac{m_{\text{actual}}}{m_{\text{theor}}} = \frac{1090}{1504.4} = 0.72454,$$

veya

$$\boxed{Y = 72.5\%}.$$

### 3.6 — Yolculuk için gereken hidrojen

Yolculuk süresi şöyledir:

$$t = \frac{330 \text{ km}}{100 \text{ km h}^{-1}} = 3.30 \text{ h} = 11880 \text{ s.}$$

Ortalama mekanik çıkış gücü şöyledir:

$$P_{\text{mech}} = 0.15(310) = 46.5 \text{ kW.}$$

Dolayısıyla gereken mekanik iş şöyledir:

$$W_{\text{mech}} = (46.5 \text{ kJ s}^{-1})(11880 \text{ s}) = 552420 \text{ kJ.}$$

Verilen Gibbs enerjisi, mol başına tersinir elektrik enerjisi olarak kullanıldığında, hidrojenin molü başına elde edilen yararlı mekanik enerji şöyledir:

$$w_{\text{mech,m}} = \eta_{\text{cell}}\eta_{\text{motor}} |\Delta_r G| = (0.75)(0.95)(226) = 161.025 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Böylece,

$$n(\text{H}_2) = \frac{552420}{161.025} = 3430.65 \text{ mol,}$$

$$m(\text{H}_2) = (3430.65)(2.016 \times 10^{-3}) = \boxed{6.92 \text{ kg}}.$$

Gibbs enerjisi değeri zaten tersinir elektriksel işi temsil eder; 3.4'teki termodinamik çarpan tekrar uygulanmaz.

### 3.7 — Latimer diyagramları

Ardışık indirgenme yarı tepkimeleri toplandığında Gibbs enerjileri de toplanır.

$$\Delta G_i^\circ = -n_i F E_i^\circ,$$

olduğundan, birleşik potansiyel şöyledir:

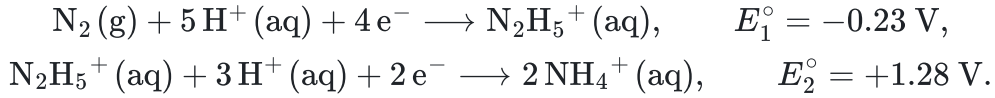
$$E_{\text{overall}}^\circ = \frac{n_1 E_1^\circ + n_2 E_2^\circ}{n_1 + n_2}.$$

Bu nedenle potansiyeller, elektron sayılarıyla ağırlıklandırılmalıdır.

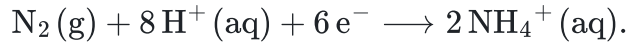
**(a) Asidik ortam, pH = 0**

Verilen asidik yarı tepkimelerin temsil ettiği baskın türler hidrazinyum,  $\text{N}_2\text{H}_5^+$ , ve amonyum,  $\text{NH}_4^+$ , iyonlarıdır. Kuvvetli asidik çözeltide protonlanmış türler tercih edilir.

Yarı tepkimeler şöyledir:



Toplandığında,



Böylece,

$$E_{\text{overall}}^\circ = \frac{4(-0.23) + 2(+1.28)}{6} = \boxed{+0.273 \text{ V}}.$$

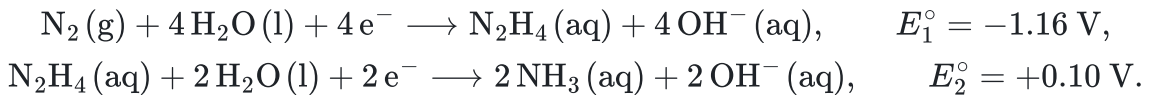
Diyagramı tam olarak aşağıdaki gibi doldurunuz:

- Soldaki kutu: azot,  $\text{N}_2$ , zaten yazılıdır.
- Ortadaki kutu:  $\text{N}_2\text{H}_5^+$ .
- Sağdaki kutu:  $\text{NH}_4^+$ .
- Birinci yatay ok:  $-0.23 \text{ V}$ .
- İkinci yatay ok:  $+1.28 \text{ V}$ .
- Soldaki kutudan sağdaki kutuya doğrudan uzanan alttaki ok:  $+0.273 \text{ V}$ .

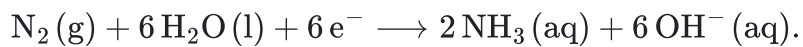
**(b) Bazik ortam, pH = 14**

Kuvvetli bazik koşullarda karşılık gelen baskın türler nötr hidrazin,  $\text{N}_2\text{H}_4$ , ve amonyak,  $\text{NH}_3$ , molekülleridir.

Yarı tepkimeler şöyledir:



Toplandığında,



Dolayısıyla,

$$E_{\text{overall}}^\circ = \frac{4(-1.16) + 2(+0.10)}{6} = \boxed{-0.740 \text{ V}}.$$

Diyagramı aşağıdaki gibi doldurunuz:

- Soldaki kutu: azot,  $\text{N}_2$ , zaten yazılıdır.
- Ortadaki kutu:  $\text{N}_2\text{H}_4$ .
- Sağdaki kutu:  $\text{NH}_3$ .
- Birinci yatay ok:  $-1.16 \text{ V}$ .
- İkinci yatay ok:  $+0.10 \text{ V}$ .
- Doğrudan bağlantı sağlayan alttaki ok:  $-0.740 \text{ V}$ .

### 3.8 — Hidrazinin bozunması ve denge sabitleri

Yükseltgenme ve indirgenme yarı tepkimelerinden oluşturulan bir tepkime için,

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{cathode,red}}^{\circ} - E_{\text{anode,red}}^{\circ} \\ \Delta_r G^{\circ} = -nFE_{\text{cell}}^{\circ}$$

ile

$$\Delta_r G^{\circ} = -RT \ln K$$

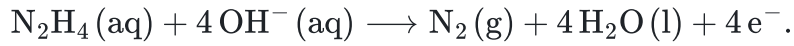
birleştirildiğinde,

$$\boxed{\ln K = \frac{nFE_{\text{cell}}^{\circ}}{RT}}$$

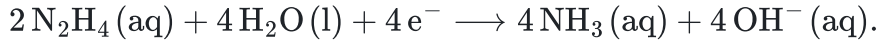
$n$  değeri ve dolayısıyla  $K$ , denkleştirilmiş tepkimenin tam olarak yazıldığı hâline aittir.

#### (i) Amonyak ve azota bozunma

Azotun hidrazine indirgenmesi yarı tepkimesini ters çeviriniz:



Hidrazinin amonyağa indirgenmesi yarı tepkimesini ikiyle çarpınız:



Ortak terimler sadeleştirildikten sonra,



Bu bir disproporsiyonlaşmadır: hidrazindeki azotun bir kısmı  $-2$  yükseltgenme basamağından  $0$ 'a yükseltgenirken, kalanı  $-2$ 'den  $-3$ 'e indirgenir.

Yukarıdaki tam sayı katsayılarıyla denkleştirilmiş tepkime için  $n = 4$  olur ve

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.10 - (-1.16) = 1.26 \text{ V}.$$

298.15 K'de,

$$\ln K = \frac{4(96485.3)(1.26)}{(8.31446)(298.15)} = 196.166.$$

Eşdeğer olarak,

$$\log_{10} K = 85.194,$$

dolayısıyla

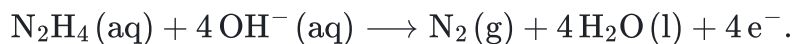
$$\boxed{K \approx 1.6 \times 10^{85}}.$$

İdeal gazlar için boyutsuz aktivite ifadesi şöyledir:

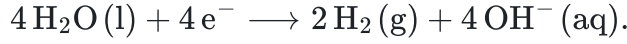
$$K = \frac{a_{\text{NH}_3}^4(p_{\text{N}_2}/p^{\circ})}{a_{\text{N}_2\text{H}_4}^3}.$$

#### (ii) Azot ve hidrojene bozunma

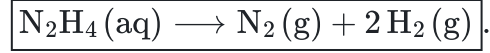
Aynı hidrazin yükseltgenme yarı tepkimesini kullanınız:



Verilen suyun hidrojene indirgenmesi yarı tepkimesini ikiyle çarpınız:



Net tepkime şöyledir:



Yine  $n = 4$  olur; hücre potansiyeli ise

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = -0.83 - (-1.16) = 0.33 \text{ V}.$$

Dolayısıyla,

$$\ln K = \frac{4(96485.3)(0.33)}{(8.31446)(298.15)} = 51.3767,$$

$$\log_{10} K = 22.3126,$$

ve

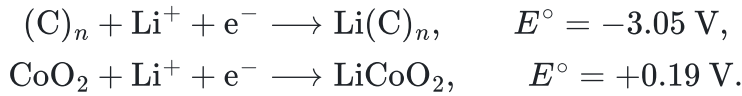
$$\boxed{K \approx 2.1 \times 10^{22}}.$$

Karşılık gelen boyutsuz aktivite ifadesi şöyledir:

$$K = \frac{(p_{\text{N}_2}/p^{\circ})(p_{\text{H}_2}/p^{\circ})^2}{a_{\text{N}_2\text{H}_4}}.$$

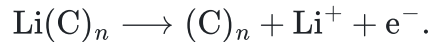
### 3.9 — Pilin deşarj tepkimesi ve kobaltın yükseltgenme basamakları

Verilen indirgenme potansiyelleri şöyledir:

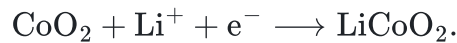


Kendiliğinden gerçekleşen deşarj sırasında, indirgenme potansiyeli daha yüksek olan yarı tepkime indirgenme yönünde ilerler. Grafit yarı tepkimesi ters çevrilir.

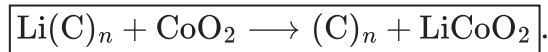
Yükseltgenme:



İndirgenme:



Tepkimeler toplanıp lityum iyonu ve elektron sadeleştirildiğinde,



$\text{CoO}_2$  içindeki kobalt için,

$$x + 2(-2) = 0 \implies x = +4.$$

$\text{LiCoO}_2$  içindeki kobalt için,

$$(+1) + x + 2(-2) = 0 \implies x = +3.$$

Dolayısıyla deşarj sırasında kobalt, **kobalt(IV)'ten kobalt(III)'e** indirgenir.

### 3.10 — Elektrotların belirlenmesi

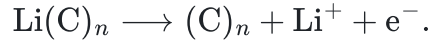
Yükseltgenme anotta, indirgenme ise katotta gerçekleşir.

$\text{Li}(\text{C})_n$  **elektrodu** için şunları işaretleyiniz:

- **anot;**

- **çünkü lityum atomları burada yükseltgenir.**

Bu seçimler, soruda verilen biçimsel gösterime dayanır:



$\text{LiCoO}_2$  **elektrodu** için şunları işaretleyiniz:

- **katot;**
- **çünkü kobalt iyonları burada indirgenir.**

Lityum, kobalt oksit elektroduna yerleşirken kobaltın yükseltgenme basamağı +4'ten +3'e değişir. Elektronlar dış devre üzerinden lityumlanmış grafit elektrottan kobalt oksit elektroda akar.

### 3.11 — Özgül yük kapasitesi ve enerji yoğunluğu

Standart deşarj EMK'si şöyledir:

$$E^\circ = E^\circ_{\text{cathode,red}} - E^\circ_{\text{anode,red}} = 0.19 - (-3.05) = \boxed{3.24 \text{ V}}.$$

Bir mol elektronun aktarılmasına karşılık gelen aktif kütle;  $\text{C}_6$ ,  $\text{CoO}_2$  ve lityum atomlarının her birinden birer mol içerir:

$$\begin{aligned} M_{\text{active}} &= 6(12.011) + 58.933 + 2(15.999) + 6.94 \\ &= 169.937 \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Lityum kütlesi bir kez sayılır ve her iki elektrodun aktif maddeleri hesaba katılır.

Bir mol elektron  $F$  kadar yük taşır.

$$1 \text{ mAh} = 3.6 \text{ C},$$

olduğundan, teorik özgül tersinir yük kapasitesi şöyledir:

$$\begin{aligned} q_{\text{sp}} &= \frac{F}{M_{\text{active}}} \frac{1 \text{ mAh}}{3.6 \text{ C}} \\ &= \frac{96485.3}{3.6(169.937)} \\ &= \boxed{157.7 \text{ mAh g}^{-1}}. \end{aligned}$$

Sayısal olarak bu değer aynı zamanda  $157.7 \text{ Ah kg}^{-1}$ 'dir. Dolayısıyla özgül tersinir enerji şöyledir:

$$\begin{aligned} w_{\text{sp}} &= E^\circ q_{\text{sp}} \\ &= (3.24 \text{ V})(157.7 \text{ Ah kg}^{-1}) \\ &= 511.0 \text{ Wh kg}^{-1} \\ &= \boxed{0.511 \text{ kWh kg}^{-1}}. \end{aligned}$$

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

## Soru 4: Radyoaktif bakırın kolon kromatografisi

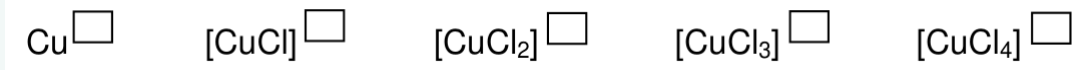
Pozitron emisyon tomografisi için kullanılan  $^{64}\text{Cu}$ , bir çinko hedefin döteryum çekirdekleriyle bombardıman edilmesiyle hazırlanır (bu hedef bundan sonra aktiveleştirilmiş hedef olarak anılacaktır).

**4.1**  $^{64}\text{Zn}$  çekirdeğinin döteryum çekirdekleriyle bombardıman edilerek  $^{64}\text{Cu}$  elde edilmesine ilişkin denkleştirilmiş denklemi yazınız. Tüm türlerin atom ve kütle numaralarını belirtiniz. Yükleri dikkate almayınız.

Aktifleştirilmiş hedef, derişik hidroklorik asitte ( $\text{HCl}(\text{aq})$ ) çözülerek  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Zn}^{2+}$  iyonlarını ve bunların klorido komplekslerini içeren bir karışım elde edilir.

**4.2** Negatif yüklü bakır türlerinin, çinko hedefin aktifleştirilmesiyle hazırlanan bakır miktarına göre mol kesrini hesaplayınız.  $[\text{Cl}^-] = 4 \text{ mol dm}^{-3}$  olduğunu varsayınız. Toplam kompleks oluşum sabitleri  $\beta$  için Tablo 1'e bakınız.

Hesaplamaya başlamadan önce sağ üstteki kutulara yükleri yazınız:



Tablo 1. Cu türlerinin toplam kompleks oluşum sabitleri  $\beta$  (formülde yükler gösterilmemiştir).

$$\beta_i = \frac{[\text{CuCl}_i]}{[\text{Cu}] \times [\text{Cl}]^i}$$

| $[\text{CuCl}_i]$ içindeki $i$ | 1    | 2    | 3     | 4     |
|--------------------------------|------|------|-------|-------|
| $\beta_i$                      | 2.36 | 1.49 | 0.690 | 0.055 |

$\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Zn}^{2+}$  iyonlarını ve bunların klorido komplekslerini içeren karışım, bir anyon değıştirici reçine kullanılarak ayrıldı.  $\text{OH}^-$  formundaki kuru reçine suda dağıtıldı ve süspansiyon bir kolona aktarıldı. Tüm değışim merkezlerini  $\text{Cl}^-$  iyonlarıyla doldurmak (yani reçineyi  $\text{Cl}^-$  formuna dönüştürmek) için reçine önce hidroklorik asitle, ardından bağlanmamış tüm  $\text{Cl}^-$  iyonlarını uzaklaştırmak üzere deiyonize suyla yıkandı.

**4.3** Hidroklorik asitle yıkama öncesinde başlangıçta her şey laboratuvar sıcaklığındaydı. Hidroklorik asitle yıkama sırasında kolonun sıcaklığı değışir mi?

- ☐ Hayır.
- ☐ Evet, sıcaklık azalır.
- ☐ Evet, sıcaklık artar.

$\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Zn}^{2+}$  iyonlarını ve bunların klorido komplekslerini içeren karışım, reçineyle doldurulmuş kolona aktarıldı. Elüent olarak hidroklorik asit çözeltisi kullanıldı.

Aşağıdaki basit deneysel formülü kullanarak hem bakır türlerinin hem de çinko türlerinin kolondaki ortalama elüsyon özelliklerini belirleyen nicelikleri hesaplayabilirsiniz.

Alıkonma hacmi  $V_R$  (bileşğin %50'sinin kolondan elüe edildiği hareketli faz hacmi) aşağıdaki gibi hesaplanabilir:

$$V_R = D_g \times m_{\text{resin,dry,OH form}} + V_0$$

**4.4** Ortalama kütle dağılım katsayılarını  $D_g$  ( $D_g(\text{Cu türleri}) = 17.4 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ,  $D_g(\text{Zn türleri}) = 78.5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) kullanarak hem bakır türlerinin hem de çinko türlerinin alıkonma hacimlerini  $V_R$ ,  $\text{cm}^3$  cinsinden hesaplayınız.  $\text{OH}^-$  formundaki kuru reçinenin kütlesi  $m_{\text{resin,dry,OH form}} = 3.72 \text{ g}$ , kolonun boşluk hacmi ise  $V_0 = 4.93 \text{ cm}^3$  değerindedir.

(Yanıtı bulamazsanız sonraki hesaplamalarda  $V_R(\text{Cu türleri}) = 49.9 \text{ cm}^3$  ve  $V_R(\text{Zn türleri}) = 324 \text{ cm}^3$  değerlerini kullanınız.)

Basit deneysel formüle göre, **A** ve **B** olmak üzere iki tür grubunun ayrılması, aşağıdaki koşul sağlanıyorsa tam kabul edilebilir:

$$V_{0.001}(\mathbf{A}) - V_{0.999}(\mathbf{B}) > 10V_c$$

Burada  $V_{0.001}$ , **A**'nın %0.1'inin kolondan elüe edildiği hareketli faz hacmi;  $V_{0.999}$  ise **B**'nin %99.9'unun kolondan elüe edildiği hareketli faz hacmidir.

$$V_{0.001}(\mathbf{A}) = V_R(\mathbf{A}) \times \left(1 - 6.91\sqrt{d_p/L_c}\right)$$

$$V_{0.001}(\mathbf{B}) = V_R(\mathbf{B}) \times \left(1 - 6.91\sqrt{d_p/L_c}\right)$$

$$V_{0.999}(\mathbf{B}) = 2V_R(\mathbf{B}) - V_{0.001}(\mathbf{B})$$

**4.5** Hesaplama yaparak bakır türlerinin çinko türlerinden tamamen ayrılıp ayrılmadığına karar veriniz. Şişmiş reçineyle dolu kolonun hacmi  $V_c = 10.21 \text{ cm}^3$ , reçine taneciklerinin çapı  $d_p = 0.125 \text{ mm}$  ve kolondaki şişmiş durumdaki ıslak reçinenin yüksekliği  $L_c = 13.0 \text{ cm}$  değerindedir.

**4.6** Bu soruda kullanılan kuru reçinenin toplam iyon değiştirme kütle kapasitesinin teorik değerini,  $Q_{m,\text{theor}}$ ,  $\text{mmol g}^{-1}$  cinsinden hesaplayınız. Reçinenin iyon değiştirmesinden yalnızca tetraalkilamonyum gruplarının sorumlu olduğunu kabul ediniz. Azot içeren başka hiçbir grup bulunmamaktadır. Kuru reçinedeki azotun kütle kesri %4.83'tür.

(Yanıtı bulamazsanız sonraki hesaplamalarda  $Q_{m,\text{theor}} = 4.83 \text{ mmol g}^{-1}$  değerini kullanınız.)

Gerçekte, tetraalkilamonyum gruplarının tümü iyon değişimine katılmaz. Toplam iyon değiştirme hacim kapasitesini,  $Q_v$ , belirlemek için  $\text{Cl}^-$  formuna dönüştürülmüş 3.72 g kuru reçineyle doldurulmuş kolon, aşırı miktarda sodyum sülfat çözeltisiyle yıkandı. Kolondan çıkan sıvı  $500 \text{ cm}^3$  hacimli bir balonjojede toplandı ve ardından balonjoje suyla işaret çizgisine kadar tamamlandı. Bu çözeltiden alınan  $100 \text{ cm}^3$  hacimli bir kısım,  $0.1027 \text{ mol dm}^{-3}$  gümüş nitrat çözeltisiyle potansiyometrik olarak titre edildi. Eşdeğerlik noktasında harcanan gümüş nitrat çözeltisinin hacmi  $22.20 \text{ cm}^3$  idi. Şişmiş reçineyle dolu kolonun hacmi,  $V_c$ ,  $10.21 \text{ cm}^3$  idi.

**4.7** Şişmiş reçinenin  $Q_v$  değerini, şişmiş reçinenin  $\text{cm}^3$  başına aktif tetraalkilamonyum gruplarının mmol miktarı cinsinden hesaplayınız.

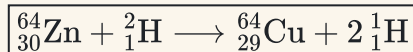
(Yanıtı bulamazsanız sonraki hesaplamalarda  $Q_v = 1.00 \text{ mmol cm}^{-3}$  değerini kullanınız.)

**4.8** İyon değişimine aktif olarak katılan tetraalkilamonyum gruplarının mol kesrini ( $x$ ) hesaplayınız.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

## Cevaplar

### • 4.1



İki proton yayımlanır.

- **4.2** Kutuları soldan sağa 2+, +, 0, –, 2– ile doldurunuz. Negatif yüklü bakır türlerinin mol kesri

$$x_- = 0.629 \quad (62.9\%).$$

- **4.3** "Evet, sıcaklık artar." seçeneğini işaretleyiniz.

- **4.4**

$$V_R(\text{Cu}) = 69.7 \text{ cm}^3, \quad V_R(\text{Zn}) = 297 \text{ cm}^3.$$

- **4.5** Evet, verilen ölçüte göre ayrılma tamdır:

$$V_{0.001}(\text{Zn}) - V_{0.999}(\text{Cu}) = 148.7 \text{ cm}^3 > 102.1 \text{ cm}^3.$$

- **4.6**

$$Q_{m,\text{theor}} = 3.45 \text{ mmol g}^{-1}.$$

- **4.7**

$$Q_v = 1.117 \text{ mmol cm}^{-3}.$$

- **4.8**

$$x = 0.889 \quad (88.9\%).$$

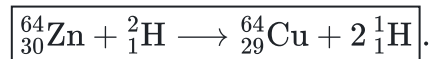
## Çözüm

### 4.1

Hem kütle numarası  $A$  hem de atom numarası  $Z$  korunmalıdır. Girenler için

$$A_{\text{total}} = 64 + 2 = 66, \quad Z_{\text{total}} = 30 + 1 = 31.$$

Dolayısıyla  ${}^{64}_{29}\text{Cu}$  oluştuktan sonra geriye kalan parçacıkların toplam kütle numarası 2, toplam atom numarası ise 2 olmalıdır. Bunlar iki protondur:



| Tür                     | Adı                | Atom numarası $Z$ | Kütle numarası $A$ |
|-------------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
| ${}^{64}_{30}\text{Zn}$ | Çinko-64 çekirdeği | 30                | 64                 |
| ${}^2_1\text{H}$        | Döteron            | 1                 | 2                  |
| ${}^{64}_{29}\text{Cu}$ | Bakır-64 çekirdeği | 29                | 64                 |
| ${}^1_1\text{H}$        | Proton             | 1                 | 1                  |

İzotop atomlarının SMILES gösterimleri çinko-64 için  $[{}^{64}\text{Zn}]$ , bakır-64 için  $[{}^{64}\text{Cu}]$  şeklindedir; döteron ve proton,  $[2\text{H}+]$  ve  $[1\text{H}+]$  olarak gösterilebilir. Metal SMILES gösterimleri izotopları atom olarak tanımlar; çıplak çekirdekleri temsil etmez veya çekirdek tepkimesini kodlamaz.

### 4.2

Bakırın yükseltgenme basamağı +2 olarak kalır. Her klorido ligandı –1 yük katkısında bulunduğundan,  $i$  tane klorido ligandı içeren bir kompleksin yükü  $2 - i$  olur.

Dolayısıyla kutulara soldan sağa şu yükler yazılmalıdır:

$$2+, +, 0, -, 2-.$$

Türler ve bağıl derişimleri şöyledir:

| Tür                                | Adı                          | SMILES                                   | [Cu <sup>2+</sup> ]'ye göre bağıl derişim |
|------------------------------------|------------------------------|------------------------------------------|-------------------------------------------|
| Cu <sup>2+</sup>                   | Bakır(II) iyonu              | [Cu+2]                                   | 1                                         |
| [CuCl] <sup>+</sup>                | Kloridobakır(II) iyonu       | [Cu+2]<-[Cl-]                            | 2.36(4) = 9.44                            |
| [CuCl <sub>2</sub> ]               | Dikloridobakır(II)           | [Cu+2](<-[Cl-])<-[Cl-]                   | 1.49(4) <sup>2</sup> = 23.84              |
| [CuCl <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>  | Trikloridokuprat(II) iyonu   | [Cu+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-]          | 0.690(4) <sup>3</sup> = 44.16             |
| [CuCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> | Tetrakloridokuprat(II) iyonu | [Cu+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-] | 0.055(4) <sup>4</sup> = 14.08             |

Burada klorür, Cl<sup>-</sup>, SMILES [Cl-] şeklindedir. Bu genişletilmiş SMILES gösterimlerindeki oklar, liganddan metale doğru koordinatif bağları belirtir. Soruda olduğu gibi çözücü ligandları gösterilmemiştir; bu gösterimler koordinasyon geometrilerini belirlemez. Karışımındaki diğer kompleksleşmemiş metal iyonu çinko(II), Zn<sup>2+</sup>, SMILES [zn+2] şeklindedir.

Verilen sabitler **toplam** kompleks oluşum sabitleri olduğundan,

$$c_{\text{Cu,total}} = [\text{Cu}^{2+}] \left( 1 + \sum_{i=1}^4 \beta_i [\text{Cl}^-]^i \right).$$

Her tür bir bakır atomu içerir. Bu nedenle istenen mol kesri, iki anyonik kompleksin derişimleri toplamının toplam bakır derişimine bölünmesiyle bulunur:

$$\begin{aligned}
 x_- &= \frac{[[\text{CuCl}_3]^-] + [[\text{CuCl}_4]^{2-}]}{c_{\text{Cu,total}}} \\
 &= \frac{0.690(4)^3 + 0.055(4)^4}{1 + 2.36(4) + 1.49(4)^2 + 0.690(4)^3 + 0.055(4)^4} \\
 &= \frac{44.16 + 14.08}{1 + 9.44 + 23.84 + 44.16 + 14.08} \\
 &= \frac{58.24}{92.52} = 0.6294855.
 \end{aligned}$$

Dolayısıyla,

$$x_- = 0.629 \approx 62.9\%.$$

### 4.3

Reçine klorür formuna dönüştürülürken klorür, değişim merkezlerindeki karşı iyon hâline gelir. Hidroklorik asitten gelen hidrojen iyonları, hidroksit karşı iyonlarını nötrleştirir:



Bu nötrleşme ekzotermik olduğundan kolonun sıcaklığı artar.

İlgili türler hidrojen iyonu [H<sup>+</sup>], hidroksit iyonu [OH<sup>-</sup>] ve su O şeklindedir. Sulu hidroklorik asit, ayrıışmış iyonlarıyla, [H<sup>+</sup>] · [Cl<sup>-</sup>], gösterilir.

**"Evet, sıcaklık artar."** seçeneğini işaretleyiniz.

#### 4.4

Verilen bağıntıyı bakır ve çinko türlerine ayrı ayrı uygulayınız:

$$V_R = D_g m_{\text{resin,dry,OH form}} + V_0.$$

Bakır için,

$$\begin{aligned} V_R(\text{Cu}) &= (17.4 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1})(3.72 \text{ g}) + 4.93 \text{ cm}^3 \\ &= 69.658 \text{ cm}^3 \\ &\approx \boxed{69.7 \text{ cm}^3}. \end{aligned}$$

Çinko için,

$$\begin{aligned} V_R(\text{Zn}) &= (78.5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1})(3.72 \text{ g}) + 4.93 \text{ cm}^3 \\ &= 296.95 \text{ cm}^3 \\ &\approx \boxed{297 \text{ cm}^3}. \end{aligned}$$

Böylece bakır daha önce, çinko ise daha sonra elüe olur.

#### 4.5

Daha sonra elüe olan türler **A** olarak tanımlanmalıdır; dolayısıyla

$$\mathbf{A} = \text{çinko türleri}, \quad \mathbf{B} = \text{bakır türleri}.$$

Önce tanecik çapını ve kolon yüksekliğini aynı birimlerle ifade ediniz:

$$d_p = 0.125 \text{ mm} = 0.0125 \text{ cm}, \quad L_c = 13.0 \text{ cm}.$$

Boyutsuz çarpanı şöyle tanımlayınız:

$$f = 6.91 \sqrt{\frac{d_p}{L_c}} = 6.91 \sqrt{\frac{0.0125}{13.0}} = 0.214270.$$

4.4'teki yuvarlanmamış alıkonma hacimleri kullanılarak,

$$\begin{aligned} V_{0.001}(\text{Zn}) &= 296.95(1 - 0.214270) \text{ cm}^3 \\ &= 233.3225 \text{ cm}^3, \end{aligned}$$

ve

$$\begin{aligned} V_{0.001}(\text{Cu}) &= 69.658(1 - 0.214270) \text{ cm}^3 \\ &= 54.7324 \text{ cm}^3. \end{aligned}$$

Dolayısıyla,

$$\begin{aligned} V_{0.999}(\text{Cu}) &= 2V_R(\text{Cu}) - V_{0.001}(\text{Cu}) \\ &= 2(69.658) - 54.7324 \\ &= 84.5836 \text{ cm}^3. \end{aligned}$$

Ayrılma aralığı

$$V_{0.001}(\text{Zn}) - V_{0.999}(\text{Cu}) = 233.3225 - 84.5836 = 148.7389 \text{ cm}^3.$$

Gerekli en küçük değer

$$10V_c = 10(10.21) = 102.1 \text{ cm}^3.$$

Şu eşitsizlik sağlandığından,

$$148.7 \text{ cm}^3 > 102.1 \text{ cm}^3,$$

**verilen deneysel ölçüte göre ayrılma tamdır.**

#### 4.6

Bir tetraalkilamonyum değişim merkezi,  $R_4N^+$ , bir azot atomu içerir ve bir pozitif yük taşır. Genel yapısal SMILES gösterimi  $[*][N+]([*])([*])([*])$  şeklindedir; burada her joker karakter, belirtilmemiş bir alkil sübstütüentini temsil eder; sübstütüentler reçineye bağlantıyı da içerir. Polimerin tam yapısı verilmemiştir.

Azotun tamamı bu gruplara ait olduğundan bir mol azot, teorik olarak bir mol değişim merkezine karşılık gelir.

Azotun standart molar kütlesi  $M(N) = 14.01 \text{ g mol}^{-1}$  kullanılarak,

$$\begin{aligned} Q_{m,theor} &= \frac{w_N}{M(N)} \\ &= \frac{0.0483}{14.01 \text{ g mol}^{-1}} \\ &= 0.00344754 \text{ mol g}^{-1} \\ &= \boxed{3.45 \text{ mmol g}^{-1}}. \end{aligned}$$

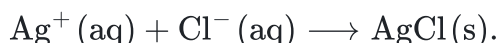
Bu, her tetraalkilamonyum grubunun iyon değişimine katılması durumundaki kapasitedir.

#### 4.7

Aşırı miktardaki sülfat, değişebilir klorür karşı iyonlarının yerini alır. Her aktif tetraalkilamonyum grubu başlangıçta bir klorür iyonu tuttuğundan,

$$n_{\text{active groups}} = n_{\text{displaced chloride}}.$$

Klorür, gümüş(I) ile çöktürülerek belirlenir:



Stokiyometrik oran 1 : 1'dir.

İlgili türler sülfat iyonu  $[O-]S(=O)(=O)[O-]$ , gümüş(I) iyonu  $[Ag+]$  ve gümüş klorür  $[Ag+] \cdot [Cl-]$  şeklindedir. Kullanılan reaktifler sodyum sülfat  $[Na+] \cdot [Na+] \cdot [O-]S(=O)(=O)[O-]$  ve gümüş nitrat  $[Ag+] \cdot [O-][N+](=O)[O-]$  şeklindedir. Noktayla ayrılmış bu SMILES gösterimleri iyonik bileşenleri tanımlar; gümüş klorür, sürekli bir katı kristal örgüsü oluşturur.

Alınan  $100 \text{ cm}^3$  hacimli kısımdaki klorür miktarı

$$\begin{aligned} n_{\text{aliquot}}(Cl^-) &= c(AgNO_3)V_{eq} \\ &= (0.1027 \text{ mol dm}^{-3})(22.20 \times 10^{-3} \text{ dm}^3) \\ &= 2.27994 \times 10^{-3} \text{ mol} \\ &= 2.27994 \text{ mmol}. \end{aligned}$$

$500 \text{ cm}^3$  hacimli çözeltinin tamamı bu miktarın beş katını içerir:

$$n_{\text{active groups}} = \frac{500}{100}(2.27994) = 11.3997 \text{ mmol}.$$

Buna göre şişmiş reçinenin birim hacmi başına kapasite

$$\begin{aligned}
 Q_v &= \frac{n_{\text{active groups}}}{V_c} \\
 &= \frac{11.3997 \text{ mmol}}{10.21 \text{ cm}^3} \\
 &= \boxed{1.117 \text{ mmol cm}^{-3}}.
 \end{aligned}$$

#### 4.8

Başlangıçtaki 3.72 g kuru reçinede bulunan toplam tetraalkilamonyum grubu miktarı

$$\begin{aligned}
 n_{\text{total groups}} &= m_{\text{resin}} Q_{m,\text{theor}} \\
 &= (3.72 \text{ g})(3.447537 \text{ mmol g}^{-1}) \\
 &= 12.82484 \text{ mmol}.
 \end{aligned}$$

Dolayısıyla aktif grupların kesri

$$\begin{aligned}
 x &= \frac{n_{\text{active groups}}}{n_{\text{total groups}}} \\
 &= \frac{Q_v V_c}{Q_{m,\text{theor}} m_{\text{resin}}} \\
 &= \frac{11.3997}{12.82484} \\
 &= 0.8888766.
 \end{aligned}$$

Böylece,

$$x = 0.889, \quad \text{veya } 88.9\%.$$

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

## Soru 5: Bohemya granatı

5.4'te atıfta bulunulan dodekahedral yarılma diyagramı ve 5.13'te  $x, y$ 'yi tanımlayan formül, sorunun bu sürümünde basılmamıştır.

### SORU 5

#### Bohemya granatı

Bohemya granatı (pirop), Çekya'nın kan rengindeki ünlü yarı değerli taşıdır. Doğal granatların kimyasal bileşimi,  $A_3B_2(\text{SiO}_4)_3$  genel stokiometrik formülüyle ifade edilir; burada  $A^{\text{II}}$  iki değerlikli bir katyon,  $B^{\text{III}}$  ise üç değerlikli bir katyondur. Granatlar, 8 formül birimi içeren kübik birim hücreye sahiptir. Yapı 3 tür çokyüzlüden oluşur:  $A^{\text{II}}$  katyonu dodekahedral bir konumda bulunur (sekiz O atomuyla çevrilidir),  $B^{\text{III}}$  katyonu oktahedral bir konumda bulunur (altı O atomuyla çevrilidir) ve  $\text{Si}^{\text{IV}}$ , bir tetrahedron oluşturacak biçimde düzenlenmiş dört O atomuyla çevrilidir.

En yaygın granat minerali,  $\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$  formülüne sahip almandindir. Birim hücre parametresi  $a = 11.50 \text{ Å}$ 'dür.

**5.1** Almandinin teorik yoğunluğunu hesaplayınız.

Bohemya granatı  $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$  bileşimine sahiptir. Saf bileşik renksizdir ve doğal granatların rengi, ana malzemenin katyonlarının yerini alan geçiş metali katyonları olan kromoforlardan kaynaklanır. Bohemya granatının kırmızı rengi, oktahedral konumlardaki eser miktarda  $\text{Cr}^{\text{III}}$  iyonlarından ve dodekahedral konumlardaki  $\text{Fe}^{\text{II}}$  iyonlarından kaynaklanır.

**5.2**  $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{O}_6]^{\text{oct}}$  d orbitallerinin yarılma diyagramını çizin ve elektronları yerleştiriniz.

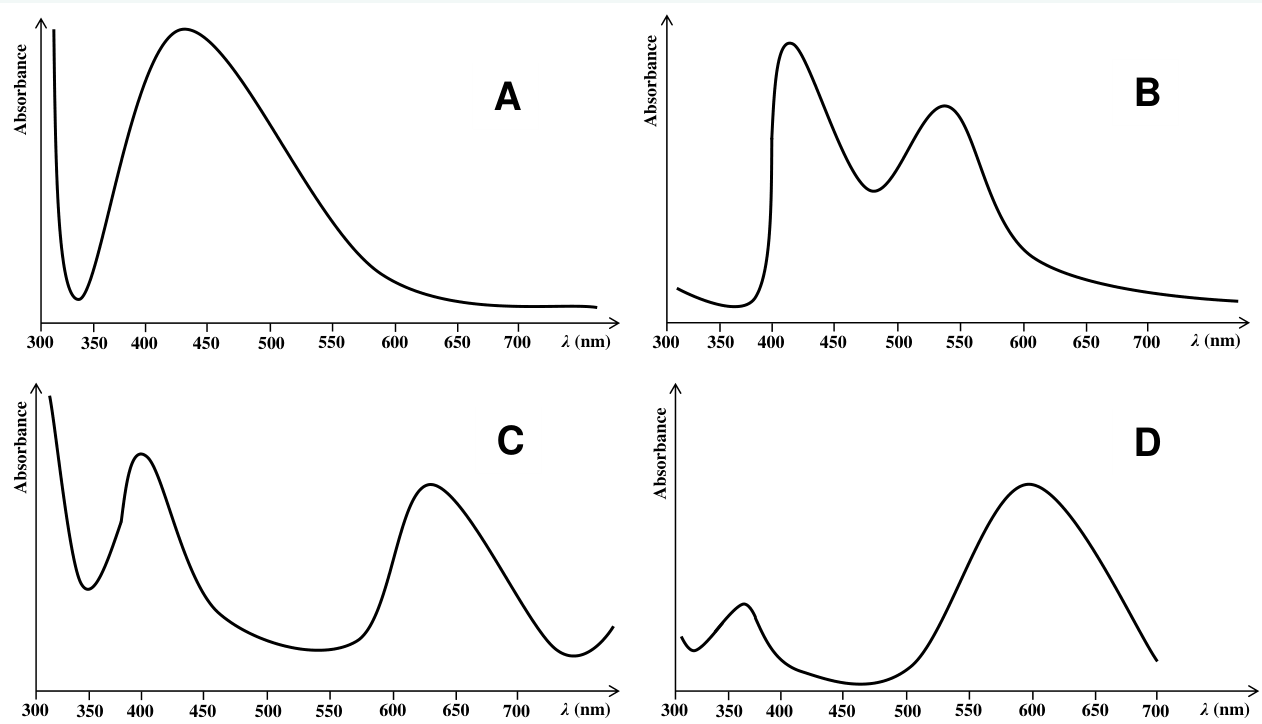
**5.3** Üç değerlikli  $\text{M}^{\text{III}}$  katyonu **oktahedral** bir konuma yerleştirildiğinde düşük spinli düzenlenmede diyamanyetik, yüksek spinli düzenlenmede ise paramanyetik olan birinci geçiş serisi elementini/elementlerini belirleyiniz.

**5.4** Aşağıdaki şekil, d orbitallerinin dodekahedral kristal alanda yarılmasını göstermektedir.  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_8]^{\text{dod}}$  kromoforu için mevcut her iki düzenlenmede de elektronları yerleştiriniz.

**5.5** Her iki düzenlenme için eşleşme enerjisinin ( $P$ ) büyüklüğünü  $E_1$ ,  $E_2$  ve  $E_3$  enerjileriyle ilişkilendiren eşitsizlikleri (örneğin  $P < E_1 + E_2 + E_3$ ) türetiniz.

**5.6**  $P > E_3$  olduğunu varsayarak, iki değerlikli  $\text{M}^{\text{II}}$  katyonu dodekahedral bir konuma yerleştirildiğinde düşük spinli düzenlenmede diyamanyetik, yüksek spinli düzenlenmede ise paramanyetik olan birinci geçiş serisi elementini/elementlerini belirleyiniz.

Aşağıdaki şekiller dört renkli mineralin basitleştirilmiş soğurma spektrumlarını göstermektedir: kan rengindeki Bohemya granatı, yeşil uvarovit, mavi safir ve sarı-turuncu sitrin.



**5.7** Spektrumları minerallerle eşleştiriniz.

**5.8** Bohemya granatı tek renkli mavi-yeşil ışıkla aydınlatılırsa nasıl görünür?

- ☐ Kırmızı    ☐ Mavi    ☐ Sarı-turuncu    ☐ Siyah  
☐ Sarı    ☐ Mavi-yeşil    ☐ Mor    ☐ Beyaz

Andradit, bir diğer granat mineralidir; kimyasal bileşimi  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$ 'tür. İki katyonun birlikte yer değiştirmesi — oktahedral konumdaki  $\text{Fe}^{\text{III}}$  yerine  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  ve tetrahedral konumdaki  $\text{Si}^{\text{IV}}$  yerine  $\text{Fe}^{\text{III}}$  geçmesi — siyah şorlomitin oluşmasına yol açar. Kimyasal bileşimi  $\text{Ca}_3[\text{Fe}, \text{Ti}]_2^{\text{oct}}([\text{Si}, \text{Fe}]^{\text{tet}}\text{O}_4)_3$  olarak ifade edilebilir.

**5.9** Oktahedral konumdaki  $\text{Fe}^{\text{III}}$  iyonlarının %5'inin yerini  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  iyonlarının aldığını bildiğimize göre, bir şorlomit örneğinde  $\text{Si}^{\text{IV}}$  iyonlarının yüzde kaçının yerini  $\text{Fe}^{\text{III}}$  iyonlarının alması gerektiğini hesaplayınız.

Mineralin rengi iki kromofordan kaynaklanır:  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_6]^{\text{oct}}$  ve  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_4]^{\text{tet}}$ . Her iki kromoforun merkez iyonları eşit sayıda eşleşmemiş elektrona sahiptir.

**5.10** Her iki kromofor için d orbitallerinin yarılma diyagramlarını çizin ve elektronları yerleştiriniz.

Tetrahedral alan, oktahedral alana göre daha küçük bir yarılmaya neden olur ( $\Delta_{\text{tet}} = \frac{4}{9} \Delta_{\text{oct}}$ ). Şaşırtıcı biçimde,  $\text{Fe}^{\text{III}}$  iyonu için ilk d–d geçişinin enerjisi (geçiş çok zayıf olsa da) oktahedral kromoforda ( $11\,000\text{ cm}^{-1}$ ), tetrahedral kromofordakinden ( $22\,000\text{ cm}^{-1}$ ) daha küçüktür.

**5.11** Eşleşme enerjisinin ( $P$ ) büyüklüğünü ve  $\Delta_{\text{oct}}$  ile  $\Delta_{\text{tet}}$  yarılmalarının büyüklüklerini hesaplayınız. Eşleşme enerjisinin her iki kromoforda da eşit olduğunu varsayınız.

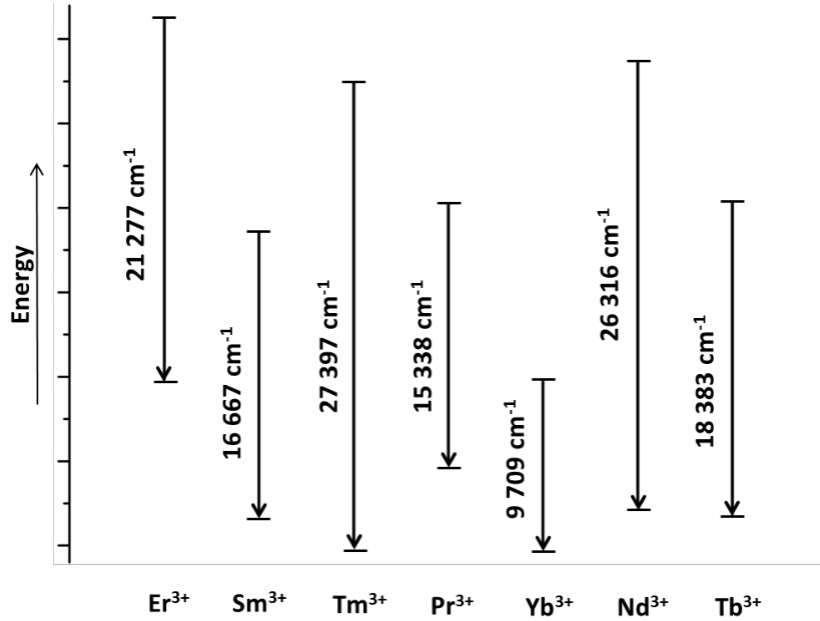
Optoelektronikte kullanılan sentetik granat YAG (İtriyum Alüminyum Granatı),  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  bileşimine sahiptir. Yapısı,  $\text{Y}^{\text{III}}$  ve  $\text{Al}^{\text{III}}$  iyonlarının A, B ve Si konumlarına yerleştirilmesiyle genel granat yapısı  $\text{A}_3\text{B}_2(\text{SiO}_4)_3$ 'ten türetilir.

**5.12** İyon yarıçaplarının görelî büyüklüklerine ilişkin bilginize dayanarak hangi katyonun hangi konumda bulunduğunu belirleyiniz.

**5.13** LED teknolojisinde kullanılmak üzere YAG,  $\text{Ce}^{\text{III}}$  ile katılır. İtriyum atomlarının %5'inin yerini seryumun aldığı YAG formülündeki  $x$  ve  $y$  değerlerini belirleyiniz. (Sonuç bulamazsanız  $x = 2.25$  ve  $y = 0.75$  değerlerini kullanınız.)

**5.14**  $\text{Ce}^{\text{III}}$  katılı YAG,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve  $\text{CeO}_2$  karışımının  $\text{H}_2$  atmosferinde tavllanmasıyla hazırlanır. 5.13'teki formülü kullanarak bu tepkimenin denkleştirilmiş denklemini en küçük tam sayı stokiometrik katsayılarla yazınız.

YAG yapısının nadir toprak iyonlarıyla katılanması, UV bölgesinden orta IR bölgesine kadar uzanan emisyon dalga boylarına sahip lazerlerin üretilmesini sağlar. Aşağıdaki şemada, seçilmiş nadir toprak iyonlarının basitleştirilmiş f–f enerji geçişleri gösterilmektedir.



**5.15** Hangi katyonun mavi ışık emisyonuna karşılık gelen bir geçişi vardır?

- ☐ Er³⁺    ☐ Sm³⁺    ☐ Tm³⁺    ☐ Pr³⁺  
☐ Yb³⁺    ☐ Nd³⁺    ☐ Tb³⁺

**5.16** Bu ışığın emisyon dalga boyunu hesaplayınız.

**5.17** Bir efsaneye göre Nuh, yolculuğu sırasında aydınlatma için ucunda granat taşı bulunan bir asa kullanmıştır. Yalnızca fotoluminesans etkisini göz önünde bulundurarak, taşın kan rengindeki Bohemya granatı olması durumunda asası yayılan lazer ışığının rengini belirleyiniz.

- ☐ Kırmızı    ☐ Mavi    ☐ Sarı-turuncu    ☐ Siyah  
☐ Sarı    ☐ Mavi-yeşil    ☐ Mor    ☐ Beyaz

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

## Cevaplar

**5.4–5.6** için olağan dodekahedral enerji düzeyi sıralamasını kullanınız:

$$\varepsilon_a < \varepsilon_b < \varepsilon_c = \varepsilon_d < \varepsilon_e,$$

burada komşu düzeyler arasındaki enerji farkları aşağıdan yukarıya doğru  $g_L, g_M, g_H$ 'dir.

Diyagramın eksik olması, bunların  $E_1, E_2, E_3$  ile nasıl eşleştiğinin doğrulanmasını engellemektedir.

- 5.1:**  $\rho = 4.348 \text{ g cm}^{-3}$ .
- 5.2:** Krom(III), Cr³⁺, [Cr+3]:  $d^3$ , elektron dizilimi  $t_{2g}^3 e_g^0$ , üç eşleşmemiş elektron içerir.
- 5.3:** Kobalt(III), Co³⁺, [Co+3], iyonuyla **kobalt**: düşük spinli  $t_{2g}^6$ , yüksek spinli  $t_{2g}^4 e_g^2$ .
- 5.4:** Demir(II), Fe²⁺, [Fe+2],  $d^6$  dizilimindedir. Daha düşük spinli:  $a^2 b^2 c^1 d^1 e^0$ , iki eşleşmemiş elektron. Yüksek spinli:  $a^2 b^1 c^1 d^1 e^1$ , dört eşleşmemiş elektron.

- **5.5:**  $P < g_M + g_H$  olduğunda daha düşük spinli;  $P > g_M + g_H$  olduğunda yüksek spinlidir.  $E_1, E_2, E_3$  aşağıdan yukarıya doğru sıralanıyorsa eşik  $E_2 + E_3$ ; yukarıdan aşağıya doğru sıralanıyorsa  $E_1 + E_2$ 'dir.
- **5.6:** Daha düşük spinli hâli diyamanyetik olabilecek iyonlar titanyum(II),  $[Ti^{+2}]$ , krom(II),  $[Cr^{+2}]$  ve nikel(II),  $[Ni^{+2}]$ , olup sırasıyla  $P < g_L$ ,  $P < g_M$  ve  $P < g_H$  koşullarını gerektirir.  $P > E_3$  koşulu, bu enerji farkıyla ilişkili iyonu dışlar. **Aşağıdan yukarıya doğru  $E_1, E_2, E_3$  sıralaması için cevap titanyum ve krom; yukarıdan aşağıya doğru numaralandırma için ise krom ve nikeldir.**
- **5.7:** A: sitrin; B: Bohemya granatı; C: uvarovit; D: safir.
- **5.8:** Esas alınan soğurma modelinde **Siyah**.
- **5.9:** Silisyum(IV) konumlarının **3.33%**'ü.
- **5.10:** Demir(III),  $Fe^{3+}$ ,  $[Fe^{+3}]$ , her iki konumda da yüksek spinli  $d^5$  dizilimindedir: oktahedral  $t_{2g}^3 e_g^2$ , tetrahedral  $e^2 t_2^3$ . Her ikisinde de beş eşleşmemiş elektron vardır.
- **5.11:** Spektroskopik birimlerle,  

$$\frac{P}{hc} = 30\,800\,cm^{-1}, \quad \frac{\Delta_{oct}}{hc} = 19\,800\,cm^{-1}, \quad \frac{\Delta_{tet}}{hc} = 8\,800\,cm^{-1}.$$
- **5.12:** İtiryum(III),  $[Y^{+3}]$ , sekiz koordinasyonlu A konumlarında bulunur. Alüminyum(III),  $[Al^{+3}]$ , hem altı koordinasyonlu B konumlarında hem de dört koordinasyonlu Si konumlarında bulunur.
- **5.13:** Formül  $Y_x Ce_y Al_5 O_{12}$  olarak alındığında,  **$x = 2.85, y = 0.15$** . Yerine geçen iyon seryum(III),  $[Ce^{+3}]$ , iyonudur.
- **5.14:**  

$$57 Y_2 O_3 + 100 Al_2 O_3 + 6 CeO_2 + 3 H_2 \longrightarrow 40 Y_2 \cdot 85 Ce_0 \cdot 15 Al_5 O_{12} + 3 H_2 O.$$

Moleküler reaktan ve ürün, hidrojen  $[H]$  ve su  $O$ 'dur.
- **5.15:**  **$Er^{3+}$** , erbiyum(III),  $[Er^{+3}]$ .
- **5.16:**  **$\lambda = 470.0\,nm$** .
- **5.17:** Yayılan ışığın, granatın soğurduğu ışıkla aynı elektronik geçişe karşılık geldiği kabul edildiğinde **Mavi-yeşil**.

## Çözüm

Granatlar ve metal oksitler, kristal örgü boyunca uzanan katılardır; dolayısıyla moleküler bir SMILES gösterimi yapılarını tanımlamaz. Yukarıdaki atomik iyon SMILES gösterimleri ilgili iyonları tanımlar, ancak koordinasyon geometrilerini veya ortak oksijen örgüsünü kodlamaz. Oksijen konumları biçimsel olarak oksit iyonlarıdır:  $O^{2-}$ ,  $[O^{-2}]$ .

### 5.1 — Almandinin yoğunluğu

Standart atom kütleleri kullanıldığında,

$$\begin{aligned} M(Fe_3 Al_2 (SiO_4)_3) &= 3M(Fe) + 2M(Al) + 3M(Si) + 12M(O) \\ &= 497.74\,g\,mol^{-1}. \end{aligned}$$

Her birim hücre sekiz formül birimi içerdiğinden,

$$m_{\text{cell}} = \frac{8M}{N_A}.$$

Hücre hacmi şöyledir:

$$V_{\text{cell}} = a^3 = (11.50 \times 10^{-8} \text{ cm})^3 = 1.520875 \times 10^{-21} \text{ cm}^3.$$

Dolayısıyla,

$$\rho = \frac{8(497.74 \text{ g mol}^{-1})}{(6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})(1.520875 \times 10^{-21} \text{ cm}^3)} = \boxed{4.348 \text{ g cm}^{-3}}.$$

## 5.2 — Oktahedral krom(III)

Krom(III) üç  $d$  elektronuna sahiptir. Oktahedral bir alanda üç  $t_{2g}$  orbitali, iki  $e_g$  orbitalinden daha düşük enerjilidir. Hund kuralına göre düşük enerjili orbitallerin her birine bir elektron yerleşir.

İstenen çizim şu şekildedir:

| Düzey        | Orbitaller               | Elektron yerleşimi             |
|--------------|--------------------------|--------------------------------|
| Üst $e_g$    | $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$   | İkisi de boş                   |
| Alt $t_{2g}$ | $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$ | $\uparrow, \uparrow, \uparrow$ |

Böylece,

$$\boxed{t_{2g}^3 e_g^0}, \quad S = \frac{3}{2}.$$

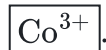
Altı komşu oksijen atomu, birbirine dik üç koordinasyon eksenini boyunca yer alır. Bu geometri, merkez iyonun SMILES gösteriminde temsil edilmez.

## 5.3 — Düşük spinli hâli diyamanyetik olan oktahedral üç değerlikli iyon

Gerekli elektron dizilimi  $d^6$ 'dır:

- Düşük spinli: Altı elektronun tamamı  $t_{2g}$  orbitallerine yerleşerek üç çift oluşturur.
- Yüksek spinli:  $t_{2g}^4 e_g^2$ , dört eşleşmemiş elektron içerir.

Birinci geçiş serisindeki üç değerlikli bir iyon için  $d^6$ , kobalt(III)'e karşılık gelir:



Bir  $d^0$  iyonu her iki düzenlenmede de diyamanyetik olacağından sorudaki koşulu sağlamaz.

## 5.4 — Dodekahedral demir(II)

Demir(II) altı  $d$  elektronuna sahiptir.

Cevap kâğıdındaki diyagram eksik olduğundan, olağan dodekahedral şemayı enerji sırasına göre tanımlayalım: en düşük enerjili tekli düzey  $a$ , ikinci tekli düzey  $b$ , dejenere çift  $c$ ,  $d$  ve en yüksek enerjili tekli düzey  $e$ .

İstenen elektron yerleşimleri şöyledir:

| Düzey, en yüksekten başlayarak | Daha düşük spinli düzenlenme | Yüksek spinli düzenlenme |
|--------------------------------|------------------------------|--------------------------|
| $e$                            | Boş                          | $\uparrow$               |

| Düzey, en yüksekte başlayarak | Daha düşük spinli düzenlenme | Yüksek spinli düzenlenme |
|-------------------------------|------------------------------|--------------------------|
| $c, d$                        | $\uparrow, \uparrow$         | $\uparrow, \uparrow$     |
| $b$                           | $\uparrow\downarrow$         | $\uparrow$               |
| $a$                           | $\uparrow\downarrow$         | $\uparrow\downarrow$     |

Buna göre,

$$\begin{aligned} \text{Daha düşük spinli: } a^2b^2c^1d^1, \quad S &= 1, \\ \text{Yüksek spinli: } a^2b^1c^1d^1e^1, \quad S &= 2. \end{aligned}$$

Her ikisi de paramanyetiktir. İki elektronun dejenere  $c, d$  orbitallerinden yalnızca birinde eşleşmesi, orbital enerjilerini düşürmeden eşleşme enerjisi ekleyeceğinden elverişli değildir.

### 5.5 — Eşleşme enerjisi eşitsizlikleri

Şu tanımları yapalım:

$$g_L = \varepsilon_b - \varepsilon_a, \quad g_M = \varepsilon_c - \varepsilon_b, \quad g_H = \varepsilon_e - \varepsilon_c.$$

İki elektron içeren her orbital için bir  $P$  eşleşme enerjisi bedeli hesaba katıldığında,

$$U_{LS} = 2\varepsilon_a + 2\varepsilon_b + 2\varepsilon_c + 2P$$

ve

$$U_{HS} = 2\varepsilon_a + \varepsilon_b + 2\varepsilon_c + \varepsilon_e + P.$$

Aralarındaki fark şöyledir:

$$U_{HS} - U_{LS} = \varepsilon_e - \varepsilon_b - P = g_M + g_H - P.$$

Böylece,

$$\begin{aligned} P < g_M + g_H &: \text{daha düşük spinli düzenlenme,} \\ P > g_M + g_H &: \text{yüksek spinli düzenlenme.} \end{aligned}$$

Eşitlik durumunda, bu modelde iki düzenlenmenin enerjileri eşittir.

Dolayısıyla fiziksel eşik, **en yüksek enerjili orbital ile enerjisi en düşük ikinci orbital arasındaki enerji farkıdır**. Eksik diyagramın sembolleriyle ifadesi şöyledir:

| Enerji farklarının aşağıdan yukarıya doğru etiketlenmesi | Daha düşük spinli olma koşulu | Yüksek spinli olma koşulu |
|----------------------------------------------------------|-------------------------------|---------------------------|
| $E_1, E_2, E_3$                                          | $P < E_2 + E_3$               | $P > E_2 + E_3$           |
| $E_3, E_2, E_1$                                          | $P < E_1 + E_2$               | $P > E_1 + E_2$           |

### 5.6 — Dodekahedral alanda diyamanyetik iki değerlikli iyonlar

Tek sayıda elektron içeren bir iyon diyamanyetik olamaz. Çift elektron sayıları için alt düzeylerin tamamen dolduğu olası durumlar şunlardır:

| İyon                    | $d$ elektron sayısı | Diyamanyetik elektron yerleşimi | Bu yerleşimin koşulu |
|-------------------------|---------------------|---------------------------------|----------------------|
| Titanyum(II), $Ti^{2+}$ | $d^2$               | $a^2$                           | $P < g_L$            |
| Krom(II), $Cr^{2+}$     | $d^4$               | $a^2b^2$                        | $P < g_M$            |
| Nikel(II), $Ni^{2+}$    | $d^8$               | $a^2b^2c^2d^2$                  | $P < g_H$            |

Her birinin yüksek spinli düzenlenmesi paramanyetiktir. 5.4'te gösterildiği gibi,  $d^6$  iyonu daha düşük spinli düzenlenmesinde de paramanyetik kalır;  $d^{10}$  iyonu ise diyamanyetik kalır.

Verilen  $P > E_3$  koşulu,  $P < E_3$  gerektiren kapalı kabuk düzenlenmesini dışlar:

- $E_3 = g_H$  ise cevap **titanyum ve kromdur**.
- $E_3 = g_L$  ise cevap **krom ve nikeldir**.
- $E_3 = g_M$  ise cevap **titanyum ve nikeldir**.

Etiketler hakkında varsayımda bulunmadan kastedilen durumu seçebilmek için özgün diyagram gereklidir.

### 5.7 — Soğurma spektrumlarının eşleştirilmesi

Gözlenen renk, görünür bölgede görece zayıf soğurulan dalga boylarından kaynaklanır.

| Spektrum | Mineral                | Gerekçe                                                                                         |
|----------|------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| A        | <b>Sitrin</b>          | Mor–mavi bölgedeki güçlü soğurma sonucunda geriye ağırlıklı olarak sarı-turuncu ışık kalır.     |
| B        | <b>Bohemya granatı</b> | Mavi ve yeşilin güçlü, kırmızının ise çok daha zayıf soğurulması kırmızı bir görünüm oluşturur. |
| C        | <b>Uvarovit</b>        | Mor/mavi ve kırmızı bölgelerdeki soğurma, yeşil bölgede bir geçirgenlik penceresi bırakır.      |
| D        | <b>Safir</b>           | Sarı–turuncu/kırmızı bölge civarındaki güçlü soğurma sonucunda mavi ışık görece az soğurulur.   |

### 5.8 — Tek renkli mavi-yeşil ışık altında granat

Mavi-yeşil ışık, granat spektrumunun güçlü soğurma gösteren bir bölgesine düşer. Esas alınan olağan renk modelinde dışarıya çok az ışık çıkar ve gelen ışıkta alışılmış kırmızı görünümü sağlayacak kırmızı bir bileşen bulunmaz.

Dolayısıyla cevap

Siyah.

### 5.9 — Şorlomitte eşlenik yer değiştirme

Demir(III),  $Fe^{3+}$ , yerine titanyum(IV),  $Ti^{4+}$ ,  $[Ti_{+4}]$ , geçmesi, her yer değiştirmede pozitif yükü bir artırır.

Silisyum(IV),  $Si^{4+}$ ,  $[Si_{+4}]$ , yerine demir(III) geçmesi ise pozitif yükü bir azaltır. Bu nedenle yük nötrlüğü, bu iki yer değiştirmenin **sayılarının** eşit olmasını gerektirir.

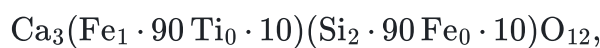
Her formül biriminde iki oktahedral demir konumu ve üç tetrahedral silisyum konumu vardır. Böylece,

$$n(\text{oktahedral yer değiştirmeler}) = 0.05 \times 2 = 0.10.$$

Aynı sayıda, yani 0.10 tetrahedral konumda da yer değiştirme olmalıdır; buradan

$$\frac{0.10}{3} \times 100\% = 3.33\%.$$

Buna karşılık gelen konum bileşimi



şeklinde yazılabilir; burada ilk parantez oktahedral konumları, ikinci parantez ise tetrahedral konumları tanımlar.

### 5.10 — Oktahedral ve tetrahedral konumlarda demir(III)

Demir(III),  $d^5$  dizilimindedir. Özellikle tetrahedral koordinasyonda zayıf olan oksijen ligand alanı, yüksek spinli düzenlenmeye yol açar. Dolayısıyla her iki kromofor da soru metniyle uyumlu olarak beş eşleşmemiş elektrona sahiptir.

**Oktahedral** kromofor için şu yerleşimi çiziniz:

| Düzy                      | Elektron yerleşimi             |
|---------------------------|--------------------------------|
| Üst $e_g$ , iki orbital   | $\uparrow, \uparrow$           |
| Alt $t_{2g}$ , üç orbital | $\uparrow, \uparrow, \uparrow$ |

Buradan,

$$t_{2g}^3 e_g^2.$$

**Tetrahedral** kromoforda sıralama tersine döner: iki  $e$  orbitali daha düşük, üç  $t_2$  orbitali ise daha yüksek enerjilidir.

| Düzy                   | Elektron yerleşimi             |
|------------------------|--------------------------------|
| Üst $t_2$ , üç orbital | $\uparrow, \uparrow, \uparrow$ |
| Alt $e$ , iki orbital  | $\uparrow, \uparrow$           |

Buradan,

$$e^2 t_2^3.$$

Her ikisi için de  $S = 5/2$ 'dir. Tetrahedral çizim, bir tetrahedronun köşelerindeki dört komşu oksijen atomunu; oktahedral çizim ise koordinasyon eksenleri boyunca yer alan altı komşu atomu temsil eder.

### 5.11 — Eşleşme enerjisi ve kristal alan yarılmaları

Her yüksek spinli  $d^5$  temel hâlde, her orbital bir elektron içerir. İlgili uyarılma, bir elektronu üstteki bir orbitalden alttaki bir orbitale aktarır; elektron burada bir çift oluşturmak zorundadır.

Bu, tek elektronun orbital enerjisini  $\Delta$  kadar düşürür, ancak  $P$  eşleşme enerjisi gerektirir. Dolayısıyla net enerji şöyledir:

$$E_{\text{transition}} = P - \Delta.$$

Oktahedral iyon için elektron dizilimi şu şekilde değişir:

$$t_{2g}^3 e_g^2 \longrightarrow t_{2g}^4 e_g^1.$$

Tetrahedral iyon için,

$$e^2 t_2^3 \longrightarrow e^3 t_2^2.$$

Uyarılmış dizilimlerin her birinde beş yerine üç eşleşmemiş elektron vardır. Toplam spindeki değişim, bu geçişlerin neden zayıf olduğunu açıklar.

Spektroskopik enerjileri şöyle tanımlayalım:

$$\tilde{P} = \frac{P}{hc}, \quad \tilde{\Delta} = \frac{\Delta}{hc}.$$

Verilen geçişler şu eşitlikleri gerektirir:

$$\begin{aligned}\tilde{P} - \tilde{\Delta}_{\text{oct}} &= 11\,000\text{ cm}^{-1}, \\ \tilde{P} - \tilde{\Delta}_{\text{tet}} &= 22\,000\text{ cm}^{-1},\end{aligned}$$

ayrıca

$$\tilde{\Delta}_{\text{tet}} = \frac{4}{9}\tilde{\Delta}_{\text{oct}}.$$

Birinci denklem ikinciden çıkarıldığında,

$$\left(1 - \frac{4}{9}\right)\tilde{\Delta}_{\text{oct}} = 11\,000\text{ cm}^{-1}.$$

Dolayısıyla,

$$\begin{aligned}\tilde{\Delta}_{\text{oct}} &= 19\,800\text{ cm}^{-1}, \\ \tilde{\Delta}_{\text{tet}} &= 8\,800\text{ cm}^{-1},\end{aligned}$$

ve

$$\tilde{P} = 11\,000 + 19\,800 = 30\,800\text{ cm}^{-1}.$$

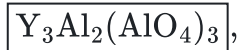
$P$  her iki yarılmadan da büyük olduğundan, varsayılan yüksek spinli temel hâller tutarlıdır.

### 5.12 — YAG'da katyon konumları

İtriyum(III), alüminyum(III)'ten belirgin biçimde daha büyüktür. Bu nedenle daha büyük, sekiz koordinasyonlu dodekahedral A konumlarında bulunur.

Alüminyum(III), hem altı koordinasyonlu oktahedral B konumlarında hem de normalde silisyumun bulunduğu dört koordinasyonlu tetrahedral konumlarda bulunur.

Konumlara yerleşim



şeklinde ve  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  ile eşdeğerdir.

### 5.13 — Yüzde beş seryum ile yer değiştirme

Eksik formül  $\text{Y}_x\text{Ce}_y\text{Al}_5\text{O}_{12}$  olarak yorumlandığında, her formül biriminde itriyum türü üç konum vardır:

$$x + y = 3.$$

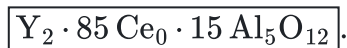
Bunların %5'inin yerine seryum(III) geçmesiyle,

$$y = 0.05(3) = 0.15, \quad x = 3 - 0.15 = 2.85.$$

Böylece,

$$x = 2.85, \quad y = 0.15,$$

ve bileşim şöyledir:



Yer değiştiren iyonlar eş değerlikli olduğundan, yükü dengeleyici bir kusur gerekmez.

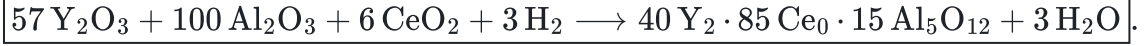
#### 5.14 — Seryum katkılı YAG'ın hazırlanması

Reaktanlar itriyum(III) oksit, alüminyum oksit, seryum(IV) oksit ve hidrojenidir. Seryum,  $\text{CeO}_2$ 'deki +4 yükseltgenme basamağından granattaki +3 basamağına indirgenirken hidrojen su oluşturur.

Bir formül birimi için denkleştirme şöyledir:



40 ile çarpıldığında,



Her iki tarafta da 114 Y, 200 Al, 6 Ce, 483 O ve 6 H atomu bulunur. Katsayıların ortak böleni yoktur. Özellikle itriyum oksidin katsayısı, ürün katsayısının  $57/40$  katıdır; dolayısıyla ürünün alabileceği en küçük pozitif tam sayı katsayı 40'tır.

Moleküler türler hidrojen,  $\text{H}_2$ ,  $[\text{H}] [\text{H}]$  ve su,  $\text{H}_2\text{O}$ , o'dur.

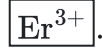
#### 5.15 — Mavi ışık yayan katyon

450–495 nm civarındaki mavi ışık, yaklaşık olarak

$$20\,200\text{--}22\,200 \text{ cm}^{-1}$$

aralığına karşılık gelir.

Diyagramdaki  $21\,277 \text{ cm}^{-1}$  geçişi bu aralıkta yer alır ve şu iyonla aittir:



#### 5.16 — Emisyon dalga boyu

Dalga boyu ile dalga sayısı birbirinin çarpmaya göre tersidir:

$$\lambda = \frac{1}{\tilde{\nu}}.$$

Böylece,

$$\lambda = \frac{1}{21\,277 \text{ cm}^{-1}} = 4.69991 \times 10^{-5} \text{ cm} = 469.991 \text{ nm}.$$

Dolayısıyla,

$$\lambda \approx 470.0 \text{ nm}.$$

#### 5.17 — Fotolüminesans rengi

Esas alınan yorumda emisyon, soğurmadan sorumlu elektronik geçişin tersidir.

Granat, tamamlayıcı mavi-yeşil bileşeni güçlü biçimde soğurduğu için beyaz ışık altında kan kırmızısı görünür. Bu soğurma geçişinin tersine dönmesi, karşılık gelen mavi-yeşil enerjiye sahip fotonların yayılmasına yol açar.

Dolayısıyla beklenen cevap

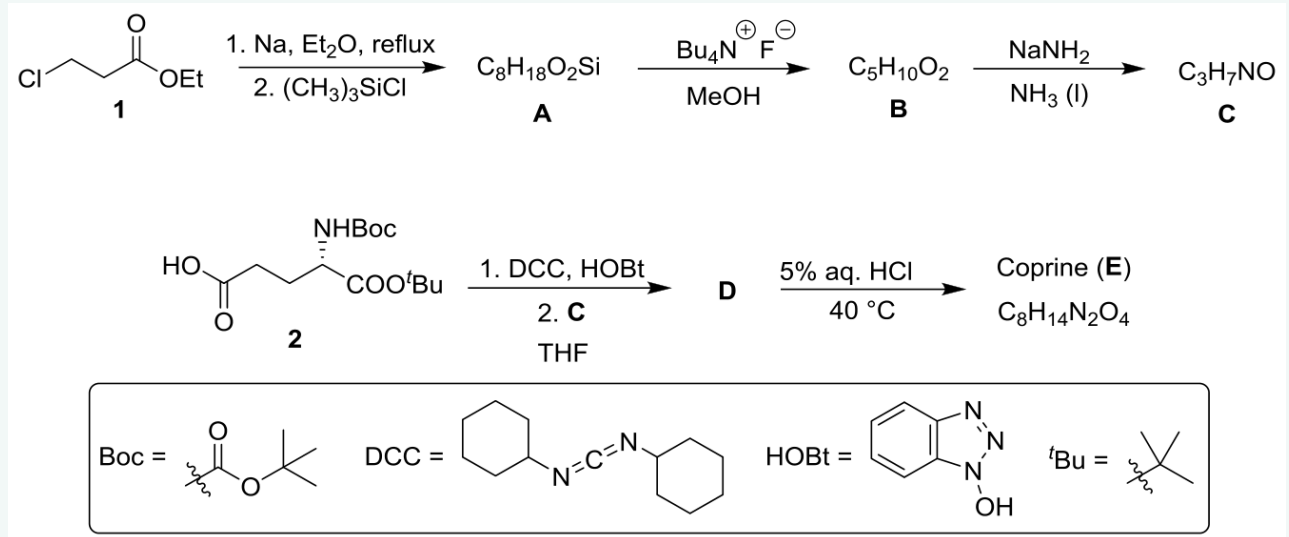


Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

## Soru 6: Haydi mantar toplamaya

Mantar toplamak, Çek ve Slovakların geleneksel boş zaman etkinliklerinden biridir. Mantar türlerimizden bazıları yenilebilirken bazıları yenmez, hatta zehirlidir.

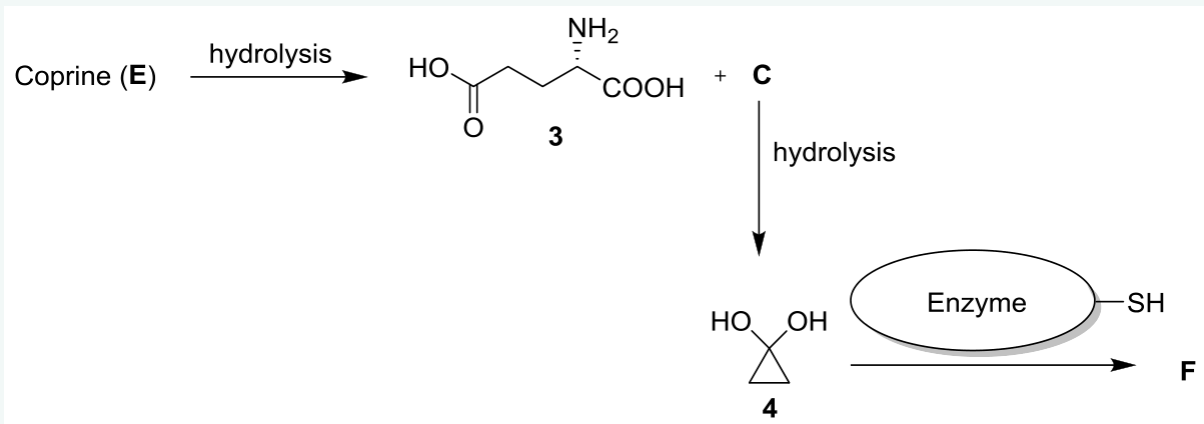
Mürekkep mantarı (*Coprinopsis atramentaria*) yenilebilir ve lezzetli olarak kabul edilir. Etil 3-kloropropanoattan (**1**) kolayca sentezlenebilen, koprin (**E**) adlı doğal bir bileşik içerir.



**6.1** Gerektiğinde stereokimiyayı da göstererek **A–E** bileşiklerinin formüllerini çiziniz.

İpucu: **A** bileşiğini veren ilk tepkime, daha sonra halkalaşan bir organometalik bileşik üzerinden ilerler.

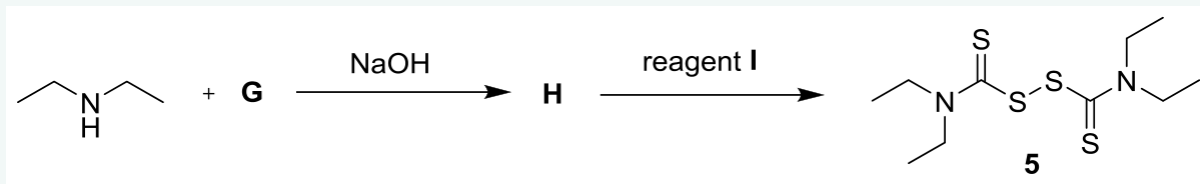
İnsan vücudunda koprin, hidroliz yoluyla L-glutamik aside (**3**) ve koprinin olumsuz yan etkilerinden sorumlu olan **C** ve **4** bileşiklerine dönüşür. Bu bileşikler, alkol metabolizmasında görev alan asetaldehit dehidrogenaz enzimini inhibe eder. Enzim inhibe edildiğinde, alkol dehidrogenazın oluşturduğu asetaldehit vücutta birikerek şiddetli akşamdan kalma belirtilerine yol açar (antabus etkisi olarak adlandırılır). Enzimin aktif bölgesi, **C** veya **4** bileşiği tarafından bloke edilen bir sistein SH grubu içerir.



Enzim = asetaldehit dehidrogenaz

**6.2** Yukarıdaki asetaldehit dehidrogenaz piktogramını kullanarak, **4** bileşiği tarafından inhibe edilmiş enzimin **F** yapısını çiziniz.

Antabus etkisi, adını alkol bağımlılığı tedavisinde kullanılan en bilinen ilaç olan antabustan (**5**) alır. Bu ilaç aşağıdaki şemaya göre sentezlenebilir.



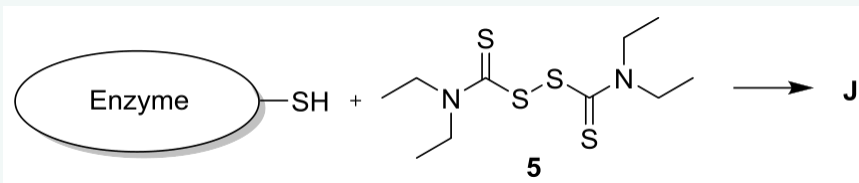
**6.3** **G** ve **H** bileşiklerinin formüllerini çiziniz.

*İpucu: H bileşiği beş karbon atomu içerir.*

**6.4** Aşağıdaki listeden **I** için kullanılacak tüm reaktifleri işaretleyiniz.

|                                                                 |                                                  |
|-----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| <input type="checkbox"/> <i>m</i> -kloroperbenzoik asit (mCPBA) | <input type="checkbox"/> seyreltik $H_2O_2$      |
| <input type="checkbox"/> $Zn / CH_3COOH$                        | <input type="checkbox"/> $NaBH_4$                |
| <input type="checkbox"/> $I_2$                                  | <input type="checkbox"/> sıcak derişik $H_2SO_4$ |
| <input type="checkbox"/> $K_2CO_3, H_2O$                        | <input type="checkbox"/> $AlCl_3$                |

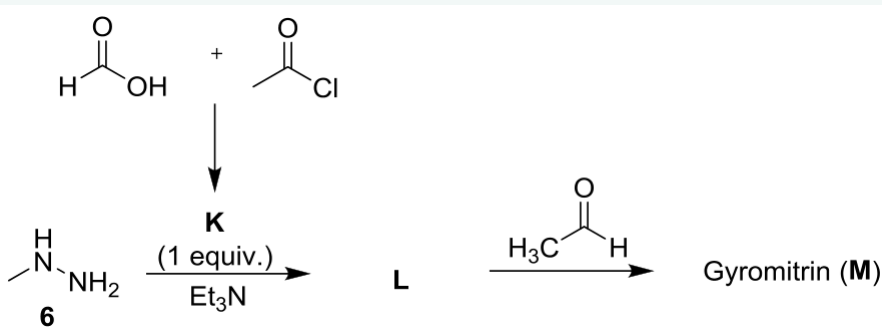
Antabusun asetaldehit dehidrogenazı inhibe etme biçimi, **C** ve **4** bileşiklerinin etkisine benzer.



Enzim = asetaldehit dehidrogenaz

**6.5** Yukarıdaki asetaldehit dehidrogenaz piktogramını kullanarak, antabus (**5**) tarafından inhibe edilmiş enzimin **J** yapısını çiziniz. *İpucu: Yapıda üç kükürt atomu bulunmalıdır.*

Yalancı kuzugöbeği (*Gyromitra esculenta*) bir başka ilginç mantardır. Geçmişte yenilebilir olarak kabul edilmiş olsa da (*esculentus* Latinceye yenilebilir anlamına gelir), içerdği giromitrin (**M**) nedeniyle bu mantarın zehirli olduğuna dair açık kanıtlar vardır. Bu doğal bileşik, *N*-metilhidrazinden (**6**) hazırlanabilir:



**6.6** **K – M** bileşiklerinin formüllerini çiziniz.

İnsan vücudunda giromitrin (**M**) hidrolize uğrayarak güçlü hepatotoksik etkiye sahip *N*-metilhidrazini (**6**) oluşturur. Giromitrin (**M**), insan midesindeki asidik ortama girer girmez hidrolize uğrar; burada hem amit hem de imin grupları hidroliz olur.

Giromitrin molekülündeki amit kısmının hidrolizine odaklanalım. İlgili C—N bağının gerilme titreşimi modunun dalga sayısı  $1\,293.0\text{ cm}^{-1}$  olup potansiyel enerji yüzeyinin şekli izotop değişimi etkisiyle önemli ölçüde değişmez.

**6.7** İlgili azot ve karbon atomlarının her ikisinin de eş zamanlı olarak,  $^{14}\text{N}$  atomunun  $^{15}\text{N}$  izotopuyla ve  $^{12}\text{C}$  atomunun  $^{13}\text{C}$  izotopuyla değiştirildiğini varsayarak, verilen hidroliz tepkimesi için insan vücudu sıcaklığında,  $37^\circ\text{C}$ , mümkün olan en yüksek varsayımsal kinetik izotop etkisini hesaplayınız. Hız sabitlerini yalnızca sıfır noktası titreşim enerjisinin etkilediğini kabul ediniz. Tüm izotopların molar kütlelerinin tam sayı olduğunu varsayınız. Tüm adımlarda beş anlamlı basamak kullanınız.

**6.8** Bu izotop değişimleri yapıldıktan sonra hidroliz hızları önemli ölçüde farklılık göstermemektedir. Aşağıdakilerden hangisi *en olası* hız belirleyici basamaktır?

- ☐ Suyun protonlanmış amit kısmına nükleofilik saldırısı
- ☐ C—N bağının kırılması
- ☐ Giromitrin molekülünün protonlanması

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

## Cevaplar

Enzim katılma ürünlerinin SMILES gösterimlerinde \*, aktif bölgedeki sistemin kükürt atomuna bağlı olan enzimin geri kalanını temsil eder.

### • 6.1

| Bileşik | Tanımlama                                                                          | SMILES                                                             |
|---------|------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| A       | 1-Etoksi-1-(trimetilsililoksi)siklopropan                                          | <chem>CCOC1(O[Si](C)(C)C)CC1</chem>                                |
| B       | 1-Etoksisiklopropan-1-ol                                                           | <chem>CCOC1(O)CC1</chem>                                           |
| C       | 1-Aminosiklopropan-1-ol                                                            | <chem>NC1(O)CC1</chem>                                             |
| D       | $N^\alpha$ -Boc korumalı koprin $\alpha$ -tert-bütil ester; amino asit merkezi $S$ | <chem>CC(C)(C)OC(=O)N[C@@H](CCC(=O)NC1(O)CC1)C(=O)OC(C)(C)C</chem> |
| E       | Koprin, $N^5$ -(1-hidroksisiklopropil)-L-glutamin; amino asit merkezi $S$          | <chem>N[C@@H](CCC(=O)NC1(O)CC1)C(=O)O</chem>                       |

- **6.2 F**, enzime bağlı siklopropanon hemitiyoketalidir, \*SC1(O)CC1. Aynı siklopropan karbonu OH ve S—Enzyme gruplarını taşır.
- **6.3 G**, karbon disülfürdür, S=C=S. **H**, sodyum  $N$ ,  $N$ -dietilditiyokarbamattır, CCN(CC)C(=S)[S-].[Na+].
- **6.4** Seçiniz:
  - $m$ -kloroperbenzoik asit, O=C(O)c1cccc(Cl)c1;
  - seyreltik hidrojen peroksit, OO;
  - iyot, I.

**Sıcak derişik sülfürik asidi seçmeyiniz:** ditiyokarbamatın bozunmasını kolaylaştırır.

- **6.5 J**, enzim–dietilditiyokarbamat karışık disülfürüdür, \*SSC(=S)N(CC)CC.  
Enzyme–S–S–C(=S)–N(Et)<sub>2</sub> yapısını çiziniz.

- **6.6**

| Bileşik  | Tanımlama                                                            | SMILES      |
|----------|----------------------------------------------------------------------|-------------|
| <b>K</b> | Asetik formik anhidrit, asetik ve formik asitlerin karışık anhidriti | CC(=O)OC=O  |
| <b>L</b> | <i>N</i> -Amino- <i>N</i> -metilformamit                             | CN(N)C=O    |
| <b>M</b> | Giromitrin, asetaldehit <i>N</i> -metil- <i>N</i> -formilhidrazon    | CC=NN(C)C=O |

Verilen şema, hidrazonun *E/Z* geometrisini belirtmez.

- **6.7**

$$\left( \frac{k_{\text{light}}}{k_{\text{heavy}}} \right)_{\text{max}} \approx 1.12$$

Ara değerlerin beş anlamlı basamağa yuvarlanması **1.1165** sonucunu verir; ek basamakların korunması ise **1.1166** sonucunu verir.

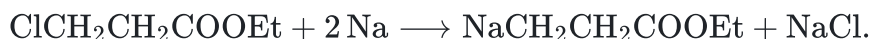
- **6.8 Suyun protonlanmış amit kısmına nükleofilik saldırısını** seçiniz.

## Çözüm

Denklemler boyunca Et etili, Enz ise aktif bölgedeki kükürt atomuna bağlı enzim kalıntısını gösterir. Hidroliz ve koruyucu grupların uzaklaştırılmasına ilişkin denkliklerde nötr organik yapılar kullanılmıştır; asidik çözeltideki protonlanma, belirlenen atomların bağlanma düzenini değiştirmez.

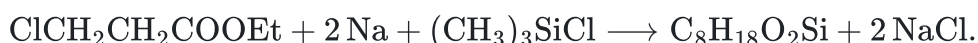
### 6.1 — Koprın sentezi

**A'nın oluşumu.** Başlangıç maddesi **1**, etil 3-kloropropanoattır, CCOC(=O)CCC1. Sodyum, bu bileşiğin organosodyum türevini oluşturur:



Ara ürün olan etil 3-sodyopropanoatın iyonik SMILES gösterimi CCOC(=O)C[CH2-].[Na+] şeklindedir. Uçtaki karbanyon, ester karboniline molekül içi saldırıda bulunur. Karbonilin  $\pi$  elektronları oksijene kayarak üç üyeli bir halka oluşturur: sodyum 1-etoksisiklopropan-1-olat, CCOC1([O-])CC1.[Na+].

Klorotrimetilsilan, C[Si](C)(C)Cl, bu alkoksiti oksijen üzerinden yakalayarak **A'yı** verir. Toplam denklik şöyledir:



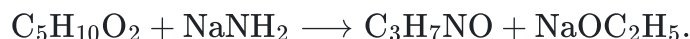
Sodyum klorürün gösterimi [Na+].[Cl-] şeklindedir. **A'nın** yapısı gereken sekiz karbonu içerir: halkada üç, etoksi grubunda iki ve silisyuma bağlı üç karbon.

**B'nin oluşumu.** Florür, [F-], silisyuma saldırır ve trimetilsilil koruyucu grubunu uzaklaştırır. Metanol, CO, serbestleşen oksijen için protonu sağlar. Denkleştirilmiş net iyonik gösterim şöyledir:



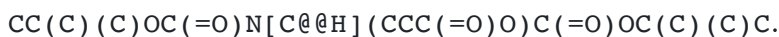
Silisyum içeren ürün florotrimetilsilandır,  $C[Si](C)(C)F$ ; metoksitin gösterimi  $C[O-]$  şeklindedir. Dolayısıyla **B**, aynı halka karbonunda  $OH$  ve  $OEt$  grupları bulunan siklopropanonun etil hemiketalidir.

**C'nin oluşumu.** Sıvı amonyak,  $N$ , içindeki sodyum amit,  $[Na+].[NH_2-]$ , etoksi grubunu bir amino grubuyla değiştirir. Biçimsel toplam denklik şöyledir:



Sodyum etoksitin gösterimi  $CC[O-].[Na+]$  şeklindedir. Dönüşüm, siklopropanon,  $O=C1CC1$ , üzerinden ve ardından azot katılması ve proton aktarımıyla ilerleyebilir. Sonuç olarak **C**, karşılık gelen hemiaminal olan 1-aminosiklopropan-1-oldür.

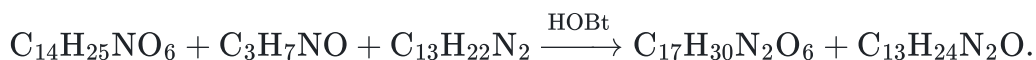
**D'nin oluşumu.** 2 bileşiği, *N*-Boc-L-glutamik asit  $\alpha$ -tert-bütil esteridir:



Yan zincirindeki karboksil grubu serbestken  $\alpha$ -amino ve  $\alpha$ -karboksil grupları korunmuştur. Bu nedenle kenetlenme, yan zincirdeki karboksil grubunu **C**'nin amino grubuna bağlayarak **D**'yi verir.

Disikloheksilkarbodiimit, DCC,  $C1CCCCC1N=C=NC1CCCCC1$ , 1,3-disikloheksilüreye,  $O=C(NC1CCCCC1)NC1CCCCC1$ , dönüşür. HOBt, 1-hidroksibenzotriazol,  $O=C1NC2=CC=CC=C2N1$ , açıl aktivasyonuna yardımcı olur; tetrahidrofuran,  $C1CCOC1$ , çözücüdür.

Molekül formülleriyle yazılmış, denkleştirilmiş toplam kenetlenme tepkimesi şöyledir:



Tepkimeye girenler **2**, **C** ve DCC; ürünler ise **D** ve disikloheksilüredir. DCC, amit oluşumu sırasında açığa çıkan suyun atomlarını biçimsel olarak alır.

**E'nin oluşumu.** Sulu hidrojen klorür,  $C1$ , aside duyarlı her iki koruyucu grubu da uzaklaştırır. Boc grubu karbon dioksit,  $O=C=O$ , açığa çıkarır; tert-bütil grubunun kopması, 2-metilpropen,  $C=C(C)C$ , kullanılarak denkleştirilebilir:

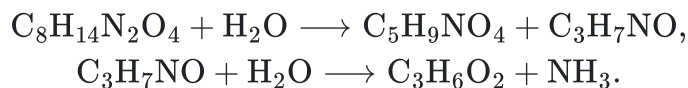


Böylece serbest  $\alpha$ -amino ve  $\alpha$ -karboksil gruplarına sahip koprin **E** elde edilir.

Amino asidin stereomerkezi, **2**'de verilen *S* konfigürasyonunu korur. Bu adımların hiçbirisi söz konusu stereomerkezde bir bağın kırılmasını gerektirmez. Sübstitüe siklopropan karbonu, halkada iki yönde izlenen yollar özdeş olduğundan stereojenik değildir.

## 6.2 — 4 bileşiğiyle inhibisyon

Belirtilen hidrolizler aşağıdaki gibi denkleştirilir:



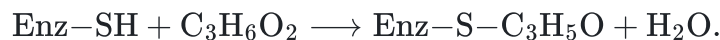
İlk denklemin ürünleri L-glutamik asit **3**,  $N[C@@H](CCC(=O)O)C(=O)O$ , ve **C**'dir. İkinci denklemde siklopropan-1,1-diol **4**,  $OC1(O)CC1$ , ve amonyak oluşur. Suyun gösterimi  $O$  şeklindedir.

**4** bileşiği, siklopropanonun hidratıdır:



\*S ile gösterilen enzim tiyolü, siklopropanona katılır. Kükürt, karbonil karbonuyla bir bağ oluşturur; karbonilin  $\pi$  bağı oksijene doğru açılır ve proton aktarımı sonucunda hemitiyoketal **F** oluşur.

Hidrattan başlayan net denklik şöyledir:

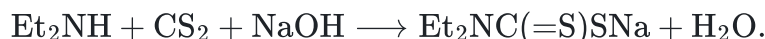


Burada ürün formülü **F**'yi, \*SC1(O)CC1, gösterir. İstenen çizim için enzimi temsil eden ovali koruyunuz ve onu kükürt üzerinden bir siklopropan üçgeninin bir köşesine bağlayınız. Aynı köşeye bir OH grubu bağlayınız. Siklopropan halkası bozulmadan kalır.

### 6.3 — G ve H'nin belirlenmesi

Dietilamin, CCNCC, zaten dört karbon içerir. Karbon disülfür **G**, **H**'de gereken beşinci karbonu sağlar.

Amin, karbon disülfürün elektrofilik karbonuna saldırır ve sodyum hidroksit, [Na+] . [OH-], azota bağlı protonu uzaklaştırır:



Dolayısıyla **H**, sodyum *N*, *N*-dietilditiyokarbamatıdır. Etil gruplarındaki dört karbonu ve bir tiyokarbonil karbonu, beş karbon içerdiği ipucunu açıklar.

### 6.4 — Uygun yükseltgenler

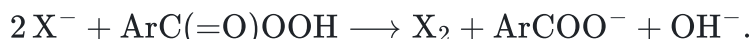
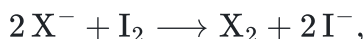
Antabus **5**, tetraetiltiyuram disülfür olan disülfiramdır:



$\text{X}^-$ , *N*, *N*-dietilditiyokarbamat anyonunu, CCN(CC)C(=S) [S-], ve  $\text{X}_2$ , iki birimi bir S—S bağıyla birleşmiş olan disülfiramı gösterebilir. Gereken yükseltgenme yarı tepkimesi şöyledir:

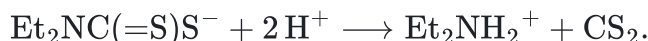


Üç uygun reaktif, aşağıdaki denkleştirilmiş net iyonik denklemleri verir:



Son denklemde Ar, 3-klorofenildir; dolayısıyla yükseltgen mCPBA'dır. İyonik yan ürünler iyodür, [I-]; hidroksit, [OH-]; ve 3-klorobenzoattır, O=C([O-])c1cccc(Cl)c1.

**Sıcak derişik sülfürik asit uygun değildir.** Sülfürik asit, OS(=O)(=O)O, ditiyokarbamat ortamını kuvvetle asitleştirir. Oluşan *N*, *N*-dietilditiyokarbamik asit, CCN(CC)C(=S)S, dietilamin ve karbon disülfüre parçalanmaya yatkındır; ısıtma bu bozunmayı kolaylaştırır. Açığa çıkan aminin protonlanması da hesaba katıldığında şu denklem elde edilir:



Protonlanmış amin, dietilamonyumdur, CC[NH2+]CC. Bu nedenle sülfürik asidin yükseltgen özelliği, sıcak derişik sülfürik asidi bu substratı koruyarak kenetlemek için uygun bir reaktif hâline getirmez.

Seçilmeyen diğer reaktifler de gereken yükseltgenmeyi gerçekleştirmez:

| Reaktif                                           | Adı ve SMILES gösterimi                             | Gerekçe                                                |
|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| Zn / CH <sub>3</sub> COOH                         | Çinko [zn]; asetik asit CC(=O)O                     | İndirgen bir sistemdir                                 |
| NaBH <sub>4</sub>                                 | Sodyum borohidrür [Na+] . [BH4-]                    | İndirgen bir maddedir                                  |
| K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O | Potasyum karbonat [K+] . [K+] . [O-]C(=O)[O-]; su O | Bazik koşullar sağlar, gereken yükseltgenmeyi sağlamaz |

| Reaktif           | Adı ve SMILES gösterimi       | Gerekçe                                         |
|-------------------|-------------------------------|-------------------------------------------------|
| AlCl <sub>3</sub> | Alüminyum klorür C1[Al](Cl)Cl | Bir Lewis asididir, gereken yükseltgen değildir |

### 6.5 — Disülfiramla inhibisyon

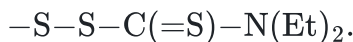
Enzimin sistein kükürdü, disülfiramın disülfür bağındaki kükürt atomlarından birine saldırır. Bu bağı kırılması bir dietilditiyokarbamat birimini serbest bırakır ve enzim bir karışık disülfür hâlinde kalır.

Nötr biçimler kullanılarak yazılmış denkleştirilmiş denklem şöyledir:



İkinci ürün, yukarıda tanımlanan ditiyokarbamik asittir.

**J** için enzimi temsil eden ovali çiziniz ve ardından şu grubu ekleyiniz:



Yapıdaki üç kükürt atomu; başlangıçtaki sistein kükürdü, onu tiyokarbonil karbonuna bağlayan kükürt ve tiyokarbonil kükürdüdür. Bu yapı \*SSC(=S)N(CC)CC gösterimine karşılık gelir.

### 6.6 — Giromitrin sentezi

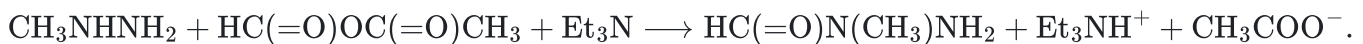
**K'nın oluşumu.** Formik asit, O=CO, asetil klorürle, CC(=O)Cl, tepkimeye girerek karışık anhidrit **K**'yı oluşturur:



Bu karışık anhidrit, etkinleştirilmiş bir formil grubu sağlar.

**L'nin oluşumu.** *N*-Metilhidrazin **6**, CNN, metil taşıyan azot üzerinden formillenerek **L**'yi verir. Uçtaki NH<sub>2</sub> grubu, sonraki aldehit kondenzasyonu için kullanılabilir durumda kalmalıdır.

Trietilamin, CCN(CC)CC, oluşan asidi tutar. Birleştirilmiş denklik şöyledir:



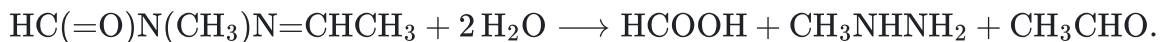
Yan ürün olan tuz, trietilamonyum asetattır, CC[NH+](CC)CC.CC(=O)[O-].

**M'nin oluşumu.** Kalan uç amino grubu, etanal olarak da adlandırılan asetaldehitte, CC=O, su ayrılarak kondenzasyona uğrar:



Ürün, giromitrin **M**'dir. Hem formamit grubunu hem de metinde belirtilen hidrazon C=N grubunu içerir. Tepkime şeması atomların bağlanma düzenini belirtir, ancak *E/Z* konfigürasyonunu belirlemez.

Her iki grubun hidrolizi için toplam denklik şöyledir:



Dolayısıyla ürünler formik asit, *N*-metilhidrazin ve asetaldehittir.

### 6.7 — En yüksek varsayımsal kinetik izotop etkisi

Harmonik bir bağ gerilme titreşimi için,

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f}{\mu}},$$

burada  $f$  kuvvet sabiti,  $\mu$  ise indirgenmiş kütledir. Potansiyel enerji yüzeyinin değişmemesi, izotop değişimiyle  $f$ 'nin değişmediği anlamına gelir.

İndirgenmiş kütleler şöyledir:

$$\mu_{\text{light}} = \frac{12 \times 14}{12 + 14} \text{ u} = 6.4615 \text{ u},$$

$$\mu_{\text{heavy}} = \frac{13 \times 15}{13 + 15} \text{ u} = 6.9643 \text{ u}.$$

Dolayısıyla,

$$\frac{\tilde{\nu}_{\text{heavy}}}{\tilde{\nu}_{\text{light}}} = \sqrt{\frac{\mu_{\text{light}}}{\mu_{\text{heavy}}}} = 0.96323,$$

ve

$$\tilde{\nu}_{\text{heavy}} = (1293.0)(0.96323) = 1245.5 \text{ cm}^{-1}.$$

Bu modun molar sıfır noktası enerjisi şöyledir:

$$E_0 = \frac{1}{2} N_A h c \tilde{\nu}.$$

**En yüksek** etki, ilgili gerilme titreşimi geçiş hâlinde tamamen ortadan kalktığına ortaya çıkar. Bu durumda izotopa bağlı sıfır noktası enerjisi farkı, aktivasyon enerjileri arasındaki farka bütünüyle katkıda bulunur:

$$\Delta E_{\text{heavy}}^{\ddagger} - \Delta E_{\text{light}}^{\ddagger} = E_{0,\text{light}} - E_{0,\text{heavy}}.$$

Standart sabitler beş anlamlı basamakla kullanıldığında,

$$h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J s},$$

$$c = 2.9979 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1},$$

$$N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1},$$

$$R = 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1},$$

yuvarlanmış ara dalga sayısı değeri kullanılarak elde edilen fark şöyledir:

$$\Delta E_0 = \frac{1}{2} N_A h c (1293.0 - 1245.5) \text{ cm}^{-1}$$

$$= 284.11 \text{ J mol}^{-1}.$$

Sıcaklık şöyledir:

$$T = 37 + 273.15 = 310.15 \text{ K},$$

dolayısıyla

$$RT = 2578.7 \text{ J mol}^{-1}.$$

Hız sabitlerini yalnızca sıfır noktası enerjileri etkileyeceğinden,

$$\left( \frac{k_{\text{light}}}{k_{\text{heavy}}} \right)_{\text{max}} = \exp \left( \frac{\Delta E_0}{RT} \right)$$

$$= \exp(0.11018)$$

$$= \boxed{1.1165}.$$

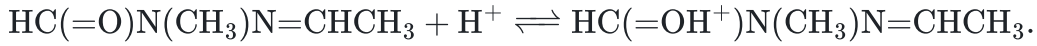
Dolayısıyla bu sınır modelde hafif molekül yaklaşık **%12 daha hızlı** hidrolize uğrayabilir.

Bunun yerine tüm hesaplama boyunca ek basamakların korunması,  $\Delta E_0 = 284.38 \text{ J mol}^{-1}$  ve beş anlamlı basamakla 1.1166 oranını verir. Fark, yalnızca ara değerlerin yuvarlanmasından kaynaklanır.

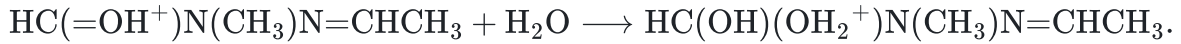
### 6.8 — En olası hız belirleyici basamak

En uygun seçenek, **suyun protonlanmış amide nükleofilik saldırısıdır**.

Karbonilin protonlanması normalde hızlı bir ön denge basamağıdır. İlgili protonlanmış tür, O-protonlanmış giromitrindir,  $\text{CC}=\text{NN}(\text{C})\text{C}=[\text{OH}^+]$ :



Ardından su, etkinleştirilmiş karbonil karbonuna saldırır:



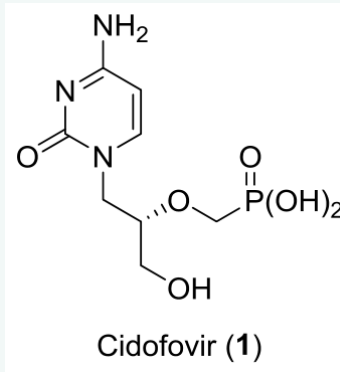
Bu katılmanın ürünü, protonlanmış tetrahedral ara üründür,  $\text{CC}=\text{NN}(\text{C})\text{C}(\text{O})[\text{OH}_2^+]$ .

Bu katılma sırasında amitin C—N bağı bozulmadan kalır. Bu nedenle küçük bir izotop etkisi, katılmanın hız belirleyici olmasıyla tutarlıdır. Hız belirleyici basamakta C—N bağının önemli ölçüde kırılmasının daha belirgin bir birincil izotop etkisi oluşturması beklenirdi. Dolayısıyla seçenekler arasında en olası yavaş basamak su katılmasıdır.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

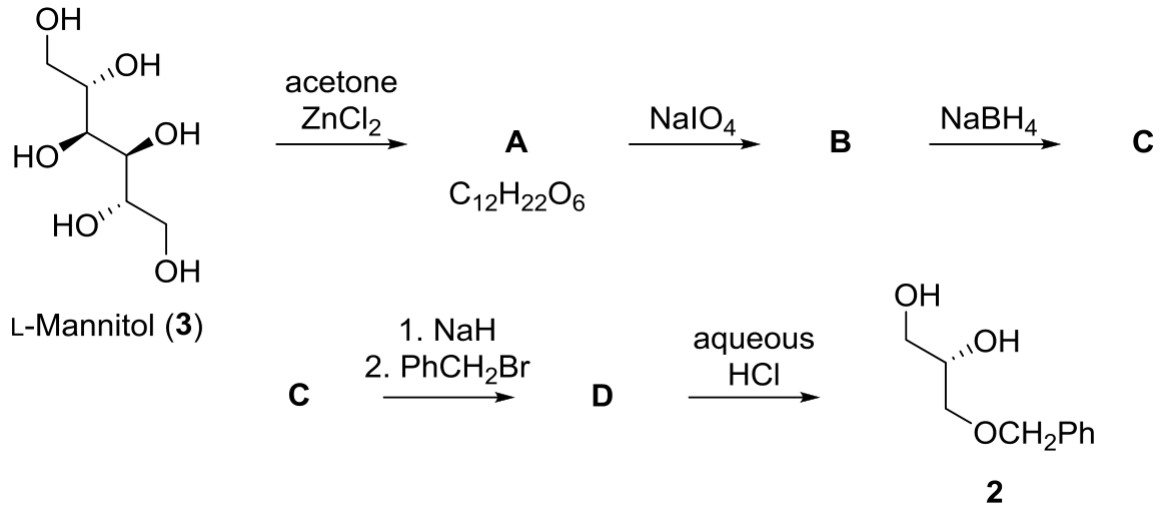
## Soru 7: Sidofovir

İlk olarak eski Çekoslovakya'da Profesör Holy'nin grubu tarafından tasarlanıp sentezlenen sidofovir (1), antiviral etkinliğe sahip bir nükleotit analogudur. Çoğunlukla AIDS hastalarında olmak üzere viral enfeksiyonların tedavisinde kullanılır.



Sidofovir (1)

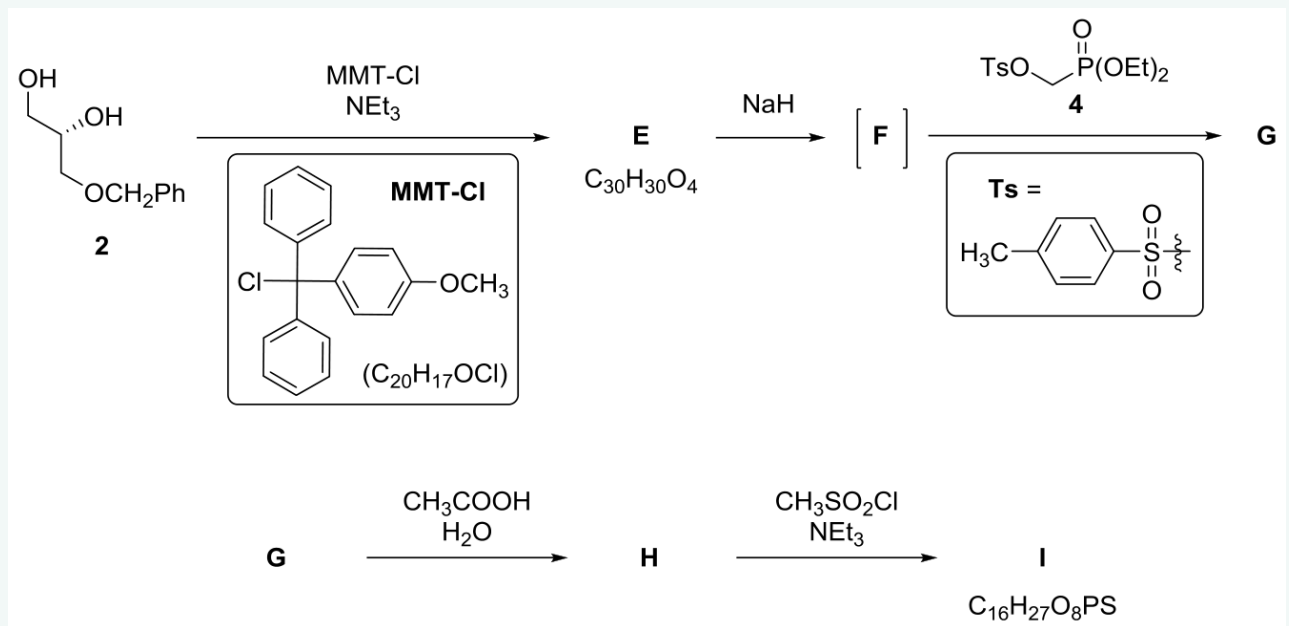
Sidofovir sentezindeki temel ara ürün, L-mannitolden (3) hazırlanabilen optikçe saf diol 2'dir.



**7.1** **A–D** bileşiklerinin yapılarını stereokimyalarını da içerecek şekilde çiziniz. Bir **A** molekülünden iki **B** molekülü oluşur.

**7.2** Aynı tepkime dizisinde kullanıldığında yalnızca aynı **2** ürününü verebilecek, **3** bileşiğinin diğer tüm stereoizomerlerinin yapı formüllerini çiziniz.

Diol **2**, sonraki dönüşümlerle **I** bileşiğine dönüştürülür. **F** bileşiğini **G**'ye dönüştürmek için kullanılan fosfonat **4**'ün sentezi daha sonra ele alınacaktır.



**7.3** **E–I** bileşiklerinin yapılarını stereokimyalarını da içerecek şekilde çiziniz. (4-Metoksifenil)difenilmetil grubu için MMT kısaltmasını kullanınız.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

## Cevaplar

- 7.1.** Dört bileşik şunlardır:

| Bileşik | Adı                                                            | Stereokimyasal SMILES                                             |
|---------|----------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| A       | 1,2:5,6-Di-O-izopropiliden-L-mannitol                          | <chem>CC1(C)OC[C@H]([C@H](O)[C@@H](O)[C@@H]2COC(C)(C)O2)O1</chem> |
| B       | (4S)-2,2-Dimetil-1,3-dioksolan-4-karbaldehit                   | <chem>CC1(C)OC[C@H](C=O)O1</chem>                                 |
| C       | [(4R)-2,2-Dimetil-1,3-dioksolan-4-il]metanol veya (R)-solketal | <chem>CC1(C)OC[C@H](CO)O1</chem>                                  |
| D       | (4R)-4-[(Benziloksi)metil]-2,2-dimetil-1,3-dioksolan           | <chem>CC1(C)OC[C@H](COCc2ccccc2)O1</chem>                         |

- 7.2. İki farklı alternatif stereoizomer vardır:

| Adı        | Heksitol zinciri boyunca mutlak konfigürasyon | Stereokimyasal SMILES                               |
|------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| L-Altritol | (2S, 3R, 4S, 5S)                              | <chem>OC[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)CO</chem> |
| L-İditol   | (2S, 3R, 4R, 5S)                              | <chem>OC[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)CO</chem> |

Fischer izdüşümlerini çizmek için dikey bir zincirin her iki ucuna  $\text{CH}_2\text{OH}$  yerleştiriniz. C2'den C5'e doğru hidroksil gruplarını L-altritol için **sağ-sol-sol-sol**, L-İditol için **sağ-sol-sağ-sol** yönünde yerleştiriniz. Her hidroksil grubunun karşısına hidrojen yerleştiriniz.

- 7.3. MMT, (4-metoksifenil)difenilmetil grubunu belirtir. Dizelerin kimyasal olarak geçerli kalması için bu grup SMILES gösterimlerinde açık biçimde yazılmıştır.

| Bileşik | Adı                                                                               | Stereokimyasal SMILES                                                             |
|---------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| E       | (2R)-3-(Benziloksi)-1-(MMT-oksi)propan-2-ol                                       | <chem>COC1CCC(C(OC[C@H](O)COCc2ccccc2)(c2ccccc2)c2ccccc2)CC1</chem>               |
| F       | Sodyum (2R)-3-(benziloksi)-1-(MMT-oksi)propan-2-olat                              | <chem>COC1CCC(C(OC[C@H]([O-])COCc2ccccc2)(c2ccccc2)c2ccccc2)CC1.[Na+]</chem>      |
| G       | Dietil {[ (2R)-3-(benziloksi)-1-(MMT-oksi)propan-2-il]oksimetil}fosfonat          | <chem>COC1CCC(C(OC[C@H](OCP(=O)(OCC)OCC)COCc2ccccc2)(c2ccccc2)c2ccccc2)CC1</chem> |
| H       | Dietil {[ (2S)-3-(benziloksi)-1-hidroksi]propan-2-il]oksimetil}fosfonat           | <chem>OC[C@H](OCP(=O)(OCC)OCC)COCc1ccccc1</chem>                                  |
| I       | Dietil {[ (2R)-3-(benziloksi)-1-(metansülfoniloksi)propan-2-il]oksimetil}fosfonat | <chem>CS(=O)(=O)OC[C@H](OCP(=O)(OCC)OCC)COCc1ccccc1</chem>                        |

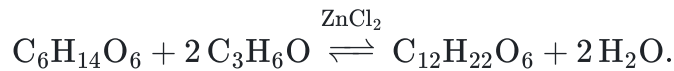
## Çözüm

### 7.1. A–D'nin belirlenmesi

Başlangıçtaki heksitol zincirini C1–C6 olarak numaralandırınız. L-Mannitol (**3**), (2S, 3S, 4S, 5S)-heksan-1,2,3,4,5,6-heksoldür; SMILES gösterimi OC[C@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H](O)CO şeklindedir.

### A'nın oluşumu: uçlardaki iki diolün korunması.

Aseton,  $\text{CC}(=\text{O})\text{C}$ , komşu diollerle halkalı ketaller oluşturur. **A**'nın molekül formülü, iki su molekülünün ayrılmasıyla iki aseton molekülünün yapıya katılmasına karşılık gelir:



Merkezde parçalanabilir bir diol bırakmak ve ardından birbirinin aynı iki üç karbonlu parça oluşturmak için korunan çiftler **01/02 ve 05/06** olmalıdır. Dolayısıyla **A**, her birinde bir  $\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{O}$  köprüsü bulunan iki beş üyeli asetonid halkası içerir. C3 ve C4'teki hidroksil grupları serbest kalır.

Hiçbir stereojenik karbon, yer değiştirme tepkimesine veya epimerleşmeye uğramaz. Başlangıçtaki uzaysal konfigürasyonlar korunur.

### B'nin oluşumu: periyodatla parçalanma.

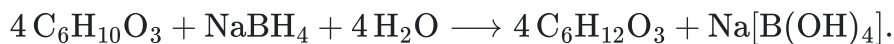
Serbest C3–C4 komşu diolü bir periyodat esteri oluşturur ve C3–C4 bağı yükseltgenerek parçalanır. Bu karbonların her biri bir aldehit karbonuna dönüşür:



İki yarı aynı mutlak konfigürasyona sahip olduğundan, bir **A** molekülü yukarıda verilen **(S)-gliseraldehit asetonid** olan **B**'den iki molekül verir. Başlangıçtaki uç  $\text{CH}_2\text{OH}$  grubu ve ona komşu oksijen, asetonid halkasının içinde kalır.

### C'nin oluşumu: aldehidin indirgenmesi.

Sodyum borohidür, asetonidi bozmadan **B**'nin aldehit süstitüentini  $\text{CH}_2\text{OH}$  grubuna indirger. Sulu ortamda protonlanmayı ve tepkime sonrası işlemleri içeren denkleştirilmiş net denklem şöyledir:



Böylece **C**, yani (R)-solketal elde edilir. Yeni bir stereomerkez oluşmaz: aldehit karbonu bir metilen karbonuna dönüşür.

İndirgenme, iki karbon süstitüentinin CIP öncelik sırasını değiştirdiğinden, konfigürasyon belirteci **B**'de *S* iken **C**'de *R* olur. Bu, mevcut stereomerkezde bir ters dönme olduğu anlamına **gelmez**.

### D'nin oluşumu: serbest alkolün benzillenmesi.

Sodyum hidrür, **C**'nin tek serbest hidroksil grubunun protonunu uzaklaştırarak hidrojen açığa çıkarır. Oluşan alkoksit, benzil bromüre,  $\text{BrC}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$ , benzilik karbonundan bir  $\text{S}_{\text{N}}2$  tepkimesiyle saldırır.

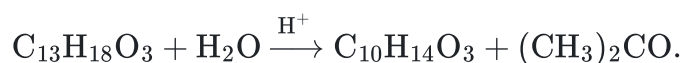
Korunmuş gliserol kalıntısı için R kullanıldığında, birleştirilmiş denkleştirilmiş denklem şöyledir:



Sonuç olarak **D**, **C**'nin halka dışındaki  $\text{CH}_2\text{OH}$  grubunun  $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{Ph}$  ile değiştirilmesiyle elde edilir. Asetonidi ve stereokimyasal düzeni korunur.

### Ürün 2'yi doğrulamak için D'nin hidrolizi.

Sulu hidroklorik asit, asetonidi hidroliz ederek birincil ve ikincil hidroksil gruplarını yeniden oluşturur:



Benzil eter grubu yerinde kalır. Ürün, SMILES gösterimi  $\text{OC}[\text{C@H}] (\text{O})\text{COCc1ccccc1}$  olan **(2S)-3-(benziloksi)propan-1,2-diol (2)**'dir ve soruda gösterilen stereoisomerin aynısıdır.

Verilen yönelimle uyumlu bir çizim için  $\text{CH}_2\text{OH}$  kolunu stereomerkezin üstüne,  $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{Ph}$  kolunu ise altına yerleştiriniz; merkezdeki hidroksil bağına sayfa düzleminin arkasına yönelen kesikli kama olarak çizin.

## 7.2. Alternatif başlangıç stereoizomerleri

Tepkime dizisi boyunca başlangıçtaki stereomerkezlere **yalnızca C2 ve C5'tekiler korunur**.

Periyodat C3 ve C4 karbonlarını aldehit gruplarına dönüştürdüğünde bu karbonlardaki stereomerkezler ortadan kalkar.

Dolayısıyla her iki yarının da yalnızca belirtilen **2** ürününü vermesi için C2 ve C5'in her ikisi de L-mannitoldeki konfigürasyonlarını, yani  $2S$  ve  $5S$ 'yi korumalıdır. C3 ve C4'teki konfigürasyonlar birbirinden bağımsız olarak seçilebilir:

| C2       | C3       | C4       | C5       | Bileşik                                       |
|----------|----------|----------|----------|-----------------------------------------------|
| <i>S</i> | <i>S</i> | <i>S</i> | <i>S</i> | Başlangıçtaki L-mannitol                      |
| <i>S</i> | <i>R</i> | <i>S</i> | <i>S</i> | L-Altritol                                    |
| <i>S</i> | <i>S</i> | <i>R</i> | <i>S</i> | Karşı uçtan numaralandırılmış aynı L-altritol |
| <i>S</i> | <i>R</i> | <i>R</i> | <i>S</i> | L-İditol                                      |

Ortak satırlarda yer alan iki karma konfigürasyon **aynı molekülü** tanımlar; çünkü uç gruplar aynıdır ve zincir her iki uçtan da numaralandırılabilir.

Dolayısıyla başlangıç maddesi olarak kullanılabilecek tam olarak **iki ek stereoizomer** vardır: L-altritol ve L-İditol. Parçalanmış iki karbonun konfigürasyonlarından bağımsız olarak, uçlardaki asetonidle korunmuş parçaları parçalanmadan sonra **B** ile aynı hâle gelir.

## 7.3. E-I'nin belirlenmesi

Bu tepkime dizisi boyunca karbon iskeleti ve stereomerkezindeki uzaysal düzen korunur. Her ara ürünü **2** için kullanılan yönelimde çizmek için üstteki birincil karbon kolunu ve alttaki benzille korunmuş karbon kolunu düzlemde tutunuz; merkez karbonundan oksijene uzanan bağı da düzlemin arkasına yönelmiş olarak koruyunuz.

**E'nin oluşumu: birincil hidroksil grubunun seçici olarak korunması.**

Hacimli MMT grubu, sterik engeli daha az olan **birincil hidroksil grubunu** korur. İkincil hidroksil grubu serbest kalır.

MMT klorür, SMILES gösterimi COc1ccc(C(C1)(c2ccccc2)c2ccccc2)cc1 olan (4-metoksifenil)difenilmetil klorürdür. Trietilamin, oluşan hidrojen klorürü tutar:



Dolayısıyla **E** şu bağlanma düzenine sahiptir:



Stereokimyası SMILES gösteriminde belirtilmiştir.

Formül kontrolü şöyledir:



Bu, **E** için belirtilen formülle uyumludur.

### F'nin oluşumu: ikincil alkoksit oluşumu.

Sodyum hidrür, geriye kalan ikincil hidroksil grubunun protonunu uzaklaştırır:

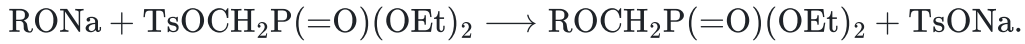


Böylece **F**, **E**'nin sodyum alkoksitidir. Merkezdeki sübstitüenti  $\text{O}^-$ , karşı iyonu ise  $\text{Na}^+$ 'dır. İyonik SMILES gösterimi, sodyum için belirli bir koordinasyon, solvasyon veya agregasyon durumu belirtmez.

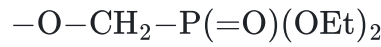
### G'nin oluşumu: oksijen üzerinde fosfometilleme.

**4** reaktifi, SMILES gösterimi CCOP(=O)(COS(=O)(=O)C1CCC(C)CC1)OCC olan **dietil (tosiloksimetil)fosfonattır**.

F'nin alkoksit oksijeni, ayrılan grup olan tosilatı taşıyan metilen karbonuna saldırır:



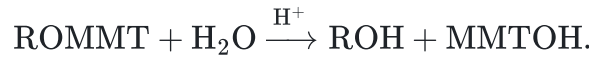
Bu işlem, merkezdeki



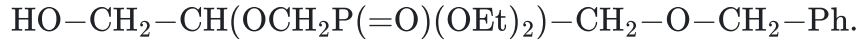
sübstitüentini oluşturur ve **G**'yi verir. Yeni bağ, alkoksit oksijeni ile reaktifin metilen karbonu arasında oluşur. Mevcut stereojenik karbondaki hiçbir bağ yer değiştirme tepkimesine uğramaz.

### H'nin oluşumu: MMT'nin uzaklaştırılması.

Sulu asetik asit, aside duyarlı MMT eterini parçalayarak birincil alkolü yeniden oluşturur:



Benzil eter ve dietil fosfonat grupları korunur. Dolayısıyla **H** şu bağlanma düzenine sahiptir:

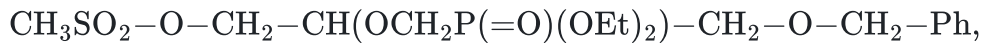


### I'nin oluşumu: birincil alkolün mesillenmesi.

Metansülfonil klorür, CS(=O)(=O)Cl, **H**'nin birincil hidroksil grubunu metansülfonat esterine dönüştürür. Trietilamin, hidrojen klorürü tutar:

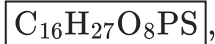


Dolayısıyla ürün şu bağlanma düzenine sahiptir:



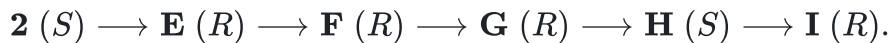
I'nın stereokimyası cevap tablosunda verilmiştir.

**H**'nin  $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{O}_6\text{P}$  formülünden hareketle, hidroksil hidrojeninin  $\text{SO}_2\text{CH}_3$  ile değiştirilmesi



formülünü verir; bu da verilen formülle örtüşür.

Bu tepkime dizisi boyunca mutlak konfigürasyon belirteçleri şöyledir:



*R/S* etiketlerindeki bu değişiklikler yalnızca CIP önceliklerindeki değişimlerden kaynaklanır. **Korunan stereomerkezde konfigürasyonun ters dönmesi veya kaybı söz konusu değildir.**

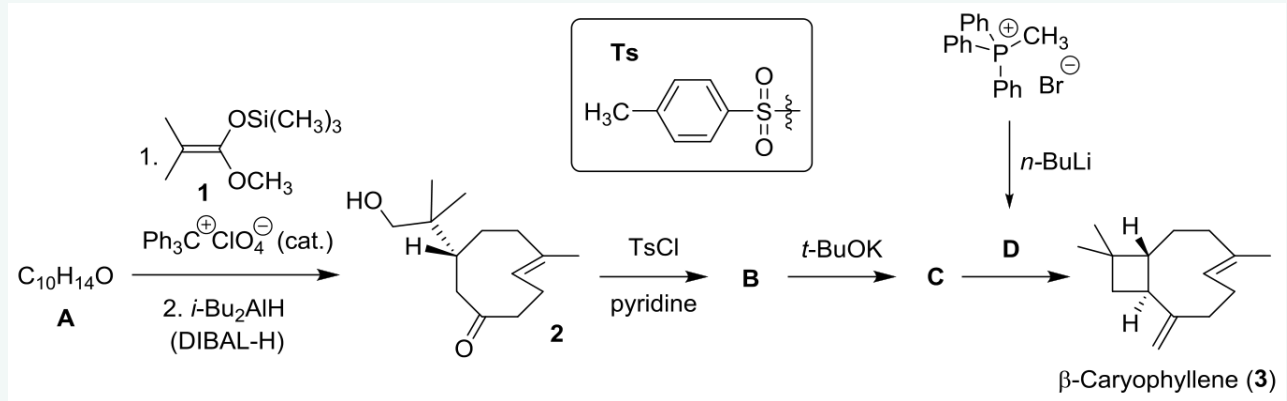
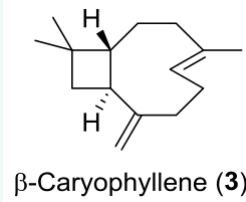
---

Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi.

## Soru 8: Karyofillen

$\beta$ -Karyofillen (**3**), karanfil ağacında ve şerbetçi otu ya da küçük yapraklı ıhlamur gibi bazı geleneksel Çek ve Slovak bitkilerinde bulunan, doğal olarak oluşan bir seskiterpendir.

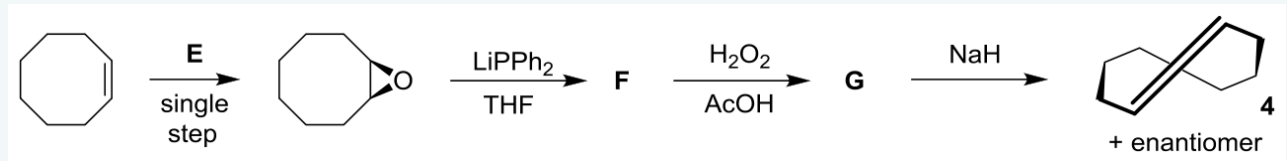
$\beta$ -Karyofillen sentezi, dienon **A**'nın tek bir enantiyomerinden başlar. **A**'nın silil keten asetalı **1** ile tepkimesini hemen indirgeme ve sulu ortamda son işleme tabi tutma adımlarının izlemesiyle keton **2** elde edilir. Bu ara ürün daha sonra tosil klorür ile tepkimeye girerek **B**'yi verir. Bu bileşiğin bazik ortamda halkalaşmasıyla **C** elde edilir. Son olarak, **C**'nin ilid **D** ile tepkimesi  $\beta$ -karyofilleni verir.



**8.1** Uygun stereokimyayı da göstererek **A–D** bileşiklerinin yapılarını çiziniz.

*İpucu: A  $\rightarrow$  2 dönüşümünde silil keten asetalı bir nükleofil olarak davranır.*

Halka boyutunun büyük olması nedeniyle, *trans* konfigürasyonunda bir çift bağ içermelerine rağmen hem **2** hem de **3** bileşikleri kararlıdır. *trans*-Siklookten (**4**), *trans* bir çift bağ barındırabilen en küçük halkadır. Aşağıdaki şemaya göre hazırlanabilir:

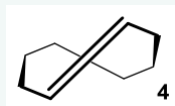


**8.2** Uygun stereokimyayı da göstererek **E** reaktifinin ve **F** ile **G** ara ürünlerinin yapılarını çiziniz. **F** ve **G** için stereokimyasal sonucu belirten kutucuğu işaretleyiniz.

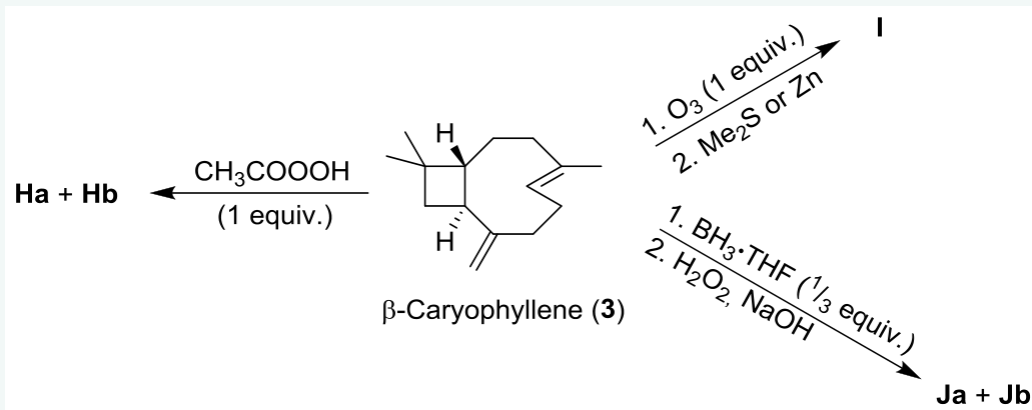
Doğru yanıtı işaretleyiniz:

☐ akiral, ☐ tek enantiyomer, ☐ rasemik karışım, ☐ diastereoizomer karışımı

**8.3** Sikloalken **4**'ün enantiyomerinin yapısını çiziniz.

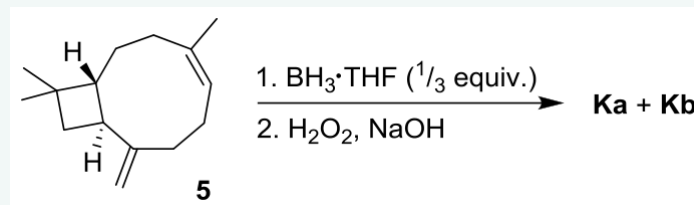


$\beta$ -Karyofillende iki çift bağ farklı tepkime etkinlikleri gösterir: halkadaki (endosiklik) çift bağ, halka gerilimi nedeniyle diğer (ekzosiklik) çift bağdan daha reaktiftir.



**8.4** Uygun stereokimiyayı da göstererek **Ha + Hb**, **I** ve **Ja + Jb** bileşiklerinin yapılarını çiziniz. *İpucu: Ha + Hb ve Ja + Jb birer diastereomer çiftidir.*

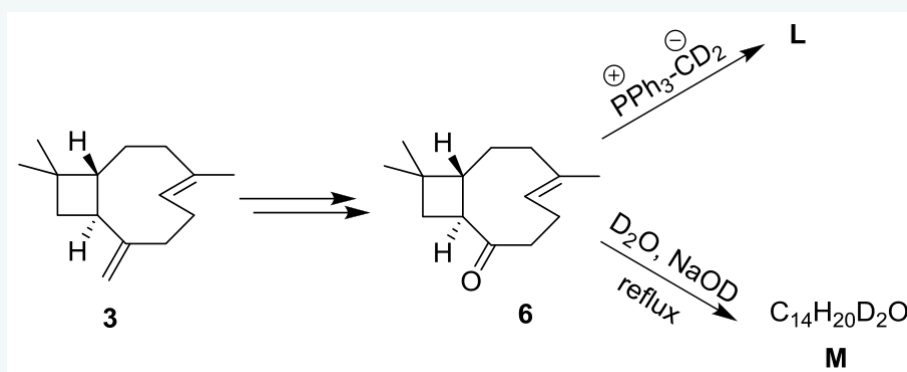
İlginç bir şekilde,  $\beta$ -karyofillen (**3**) yerine izokaryofillen (**5**) kullanıldığında çift bağların tepkime etkinliği sırası tersine döner.



**8.5** **Ka** ve **Kb** bileşiklerinin yapılarını çiziniz.

*İpucu: Ka + Kb bir diastereomer çiftidir.*

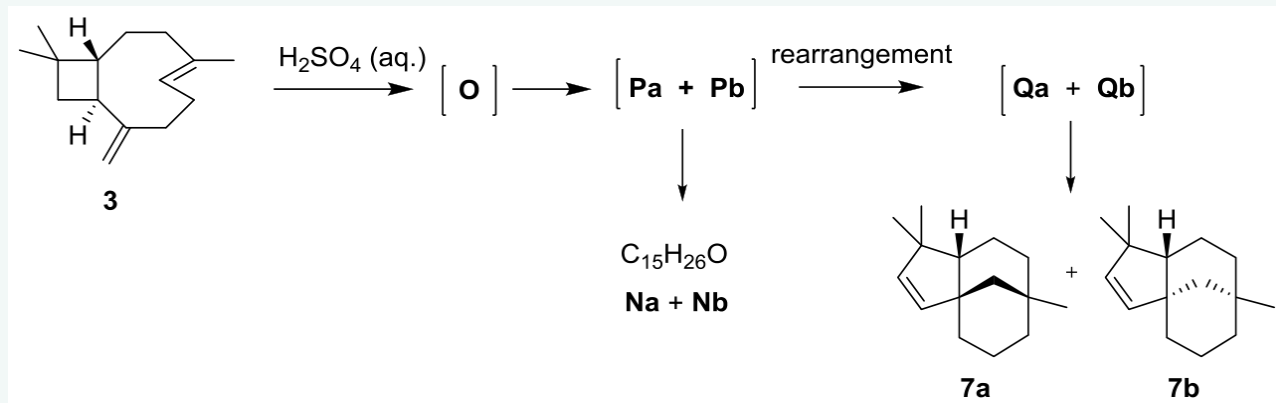
İzotopla işaretlenmiş bileşikler, tepkime mekanizmalarının araştırılması, yapı tayini ve kütle ya da NMR spektroskopisi çalışmaları için paha biçilmez araçlardır.  $\beta$ -Karyofillen'in işaretlenmiş bazı analoglarının sentezine göz atalım.



**8.6** Uygun stereokimiyayı da göstererek **L** ve **M** bileşiklerinin yapılarını çiziniz.

$\beta$ -Karyofillen (**3**), karmaşık bir ürün karışımına yol açan asit katalizli halkalaşmaya uğrar. Bunlar arasında, **Na + Nb** diastereomer çifti ve **7a + 7b** diastereomer çifti en bol bulunanlardır. Tepkime, daha reaktif olan iç çift bağın protonlanarak **O** katyonunu oluşturmasıyla başlar. Bu katyon, bir karbon-karbon tek bağı kopmadan halkalaşarak diastereomerik trisiklik **Pa** ve **Pb** katyonlarını

oluşturur; bu katyonlar hidratasyona uğrayarak hedef alkoller **Na** ve **Nb**'yi verir. Alternatif olarak, **Pa** ve **Pb** katyonları, bir karbon-karbon tek bağının kopmasıyla yeniden düzenlenerek **Qa** ve **Qb** katyonlarına dönüşür; bunlar proton kaybederek **7a** ve **7b** bileşiklerini oluşturur.



**8.7** Uygun stereokimyayı da göstererek, **7a** diastereomerine giden **üç** ara ürünün, **O**, **Pa**, **Qa**'nın yapılarını, uygun stereokimyayı da içerecek şekilde çiziniz.

**8.8** **Na + Nb** diastereomerlerinin yapılarını çiziniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

## Cevaplar

Kesin yapı tanımlamaları için, kalın yazılmış bileşik numaralarından bağımsız olarak şu **karbon etiketlerini** kullanınız:

- Dokuz üyeli halka  $C1 - C2 - C3 - C4 - C5 - C6 - C7 - C8 - C9 - C1$  şeklindedir.
- Siklobütan  $C1 - C9 - C10 - C11 - C1$  şeklindedir.
- $C12$ ,  $C4$  üzerindeki metildir;  $C13$ ,  $C8$  üzerindeki ekzosiklik metilen karbonudur;  $C14$ ,  $C15$ ,  $C11$  üzerindeki metillerdir.

Dolayısıyla **3**, yani  $\beta$ -karyofillen, ( $1R, 4E, 9S$ ) bileşiğidir:



Aşağıdaki adlar ve tanımlamalar, tam bir trisiklik sistematik ad verilmedikçe bu karbon etiketlerini korur. Epoksit ve hidroborasyon çiftlerindeki a/b etiketleri keyfidir.

### • 8.1

| Bileşik  | Tanımlama                                                                                                        | SMILES                                                                 |
|----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| <b>A</b> | ( $2Z, 6E$ )-6-Metilsiklonona-2,6-dien-1-on; gösterilen senteze karşılık gelen tek düzlemsel enantiyomer hâlinde | <chem>O=C1/C=C\CC/C(C)=C/CC1</chem>                                    |
| <b>B</b> | Mevcut stereokimyası korunmuş, <b>2'nin birincil O-tosilatı</b>                                                  | <chem>[C@@H]1(C(C)(C)C)C(=O)C(=O)c2ccc(C)cc2CC/C(C)=C/CCC(=O)C1</chem> |
| <b>C</b> | Karyofillen türevi $C8$ ketonu; <b>6</b> bileşiğiyle özdeş                                                       | <chem>[C@@H]12CC/C(C)=C/CCC(=O)[C@H]1CC2(C)C</chem>                    |

| Bileşik | Tanımlama                                           | SMILES                                              |
|---------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| D       | İlidi biçiminde gösterilmiş metilentrifenilfosforan | <chem>[CH2-][P+](c1ccccc1)(c1ccccc1)c1ccccc1</chem> |

Standart SMILES, **A**'nın iki alken geometrisini belirtir, ancak düzlemsel enantiyomerlerini ayırt etmez. İstenen çizim, Çözüm 8.1'de açıklanmıştır.

## • 8.2

**E:** Kabul edilebilir bir peroksiasit epoksitleme reaktifi olan perasetik asit: CC(=O)OO.

**F:** *trans*-2-(Difenilfosfanil)siklooktan-1-ol, **rasemik karışım:**

- (1*R*, 2*R*): O[C@H]1[C@H](P(c2ccccc2)c2ccccc2)CCCCC1
- (1*S*, 2*S*): O[C@@H]1[C@@H](P(c2ccccc2)c2ccccc2)CCCCC1

Susuz THF içinde, protonlanmadan önce **F**, lityum alkoksiti hâlinde; bkz. Çözüm 8.2.

**G:** *trans*-2-(Difenilfosforil)siklooktan-1-ol, **rasemik karışım:**

- (1*R*, 2*R*): O[C@H]1[C@H](P(=O)(c2ccccc2)c2ccccc2)CCCCC1
- (1*S*, 2*S*): O[C@@H]1[C@@H](P(=O)(c2ccccc2)c2ccccc2)CCCCC1

## • 8.3

Yanıt, perspektif bağları da dâhil olmak üzere **4**'ün tüm çiziminin soldan sağa yansıtılmasıyla elde edilen (*E*)-**siklooktenin karışık düzlemsel enantiyomeridir**.

SMILES: C1CC/C=C/CCC1

Her iki düzlemsel enantiyomer de bu standart SMILES gösterimine sahiptir. Halkalarının karışık ellilikleri geometrik olarak gösterilmelidir.

## • 8.4

| Bileşik | Tanımlama                                                                                                           | SMILES                                                        |
|---------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| Ha      | β-Karyofillenin C4, C5-epoksiti; yeni konfigürasyonlar 4 <i>S</i> , 5 <i>S</i>                                      | <chem>[C@@H]12CC[C@@]3(C)[C@H](CCC(=C)[C@H]1CC2(C)C)O3</chem> |
| Hb      | Diğer C4, C5-epoksiti; yeni konfigürasyonlar 4 <i>R</i> , 5 <i>R</i>                                                | <chem>[C@@H]12CC[C@]3(C)[C@@H](CCC(=C)[C@H]1CC2(C)C)O3</chem> |
| I       | Endosiklik ozonoliz ürünü olan 4-[(1 <i>S</i> , 2 <i>R</i> )-3,3-dimetil-2-(3-oksobütil)siklobütil]pent-4-enal      | <chem>[C@@H]1(CCC(C)=O)[C@@H](C(CCC=O)=C)CC1(C)C</chem>       |
| Ja      | İç çift bağın hidroborasyon-yükseltgenmesinden elde edilen C5-alkolü; yeni konfigürasyonlar 4 <i>R</i> , 5 <i>S</i> | <chem>[C@@H]12CC[C@@H](C)[C@@H](O)CCC(=C)[C@H]1CC2(C)C</chem> |
| Jb      | Diğer C5-alkolü; yeni konfigürasyonlar 4 <i>S</i> , 5 <i>R</i>                                                      | <chem>[C@@H]12CC[C@H](C)[C@H](O)CCC(=C)[C@H]1CC2(C)C</chem>   |

Hepsi C1, C9 üzerindeki başlangıç konfigürasyonlarını korur. Ekzosiklik metilen, üç tepkimede de değişmeden kalır.

## • 8.5

**Ka** ve **Kb**, izokaryofillenin ekzosiklik  $=CH_2$  grubunun  $-CH_2OH$  grubuna dönüştürülmesiyle elde edilen birincil alkolün iki *C8* epimeridir. İçteki *Z* alken değişmeden kalır.

| Bileşik                                             | Yeni konfigürasyon | SMILES                                                  |
|-----------------------------------------------------|--------------------|---------------------------------------------------------|
| <b>Ka</b> , izokaryofillen türevi <i>C13</i> alkolü | $C8 = S$           | <chem>[C@H]12CC/C(C)=C\CC[C@H](CO)[C@H]1CC2(C)C</chem>  |
| <b>Kb</b> , onun <i>C8</i> epimeri                  | $C8 = R$           | <chem>[C@H]12CC/C(C)=C\CC[C@@H](CO)[C@H]1CC2(C)C</chem> |

### • 8.6

| Bileşik  | Tanımlama                                                                          | SMILES                                                         |
|----------|------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| <b>L</b> | Ekzosiklik $=CD_2$ içeren $\beta$ -karyofillen, formülü $C_{15}H_{22}D_2$          | <chem>[C@H]12CC/C(C)=C/CCC(=C([2H])([2H]))[C@H]1CC2(C)C</chem> |
| <b>M</b> | <i>C7</i> , <i>C7</i> -dideuterolanmış keton <b>6</b> , formülü $C_{14}H_{20}D_2O$ | <chem>[C@H]12CC/C(C)=C/CC([2H])([2H])C(=O)[C@H]1CC2(C)C</chem> |

### • 8.7

| Ara ürün  | Tanımlama                                                                                                                                                                      | SMILES                                                 |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| <b>O</b>  | <i>C5</i> 'te protonlanmayla oluşan <i>C4</i> karbokatyonu: (1 <i>R</i> ,9 <i>S</i> )-4,11,11-trimetil-8-metilidenbisiklo[7.2.0]undekan-4-ilyum                                | <chem>[C@H]12CC[C+](C)CCCC(=C)[C@H]1CC2(C)C</chem>     |
| <b>Pa</b> | <i>C4</i> – <i>C13</i> bağı üzerinden halkalaşmış <i>C8</i> karbokatyonu: (2 <i>R</i> ,5 <i>R</i> ,8 <i>S</i> )-4,4,8-trimetiltrisiklo[6.3.1.0 <sup>2,5</sup> ]dodekan-1-ilyum | <chem>[C@H]12CC[C@]3(C)CCC[C+](C3)[C@H]1CC2(C)C</chem> |
| <b>Qa</b> | Yeniden düzenlenmiş <i>C9</i> karbokatyonu: (1 <i>S</i> ,5 <i>S</i> ,8 <i>S</i> )-4,4,8-trimetiltrisiklo[6.3.1.0 <sup>1,5</sup> ]dodekan-2-ilyum                               | <chem>[C@H]12CC[C@]3(C)CCC[C@]1(C3)[CH+]CC2(C)C</chem> |

### • 8.8

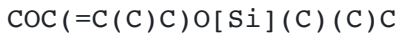
Her iki ürün de karyolan-1-ol iskeletine sahip **4,4,8-trimetiltrisiklo[6.3.1.0<sup>2,5</sup>]dodekan-1-ol** bileşiğinin stereoisomerleridir.

| Bileşik   | Bu trisiklik addaki konfigürasyonlar                 | SMILES                                                     |
|-----------|------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| <b>Na</b> | (1 <i>R</i> , 2 <i>S</i> , 5 <i>R</i> , 8 <i>S</i> ) | <chem>[C@H]12CC[C@]3(C)CCC[C@@](O)(C3)[C@H]1CC2(C)C</chem> |
| <b>Nb</b> | (1 <i>S</i> , 2 <i>S</i> , 5 <i>R</i> , 8 <i>R</i> ) | <chem>[C@H]12CC[C@]3(C)CCC[C@](O)(C3)[C@H]1CC2(C)C</chem>  |

## Çözüm

### 8.1 — Konjuge katılma, siklobütan oluşumu ve metilenleme

Silil keten asetalı **1**, metil izobütiratın trimetilsilil keten asetalidir:



İki metil grubunu taşıyan karbonu nükleofiliktir. **2**'de bu karbon,  $C1$ 'e, iki metil grubuna ve bir hidroksimetil grubuna bağlı  $C11$  hâline gelmiştir.

Dolayısıyla  $C1 - C11$  bağı geriye dönük olarak ayrıldığında, **A**'nın konjuge çift bağı  $C9 = C1$  olan bir  $\alpha,\beta$ -doymamış keton olduğu belirlenir. Diğer alken,  $C4 = C5$ , zaten mevcuttur.

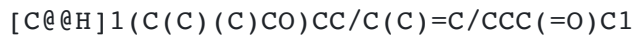
**A**'nın istenen çizimi için:

1. **2**'de çizilen dokuz üyeli halkayla başlayınız.
2.  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}$  sübstitüentinin tamamını  $C1$ 'den çıkarınız.
3.  $C1 - C9$  bağına **cis**, yani *Z*, bir çift bağla değiştiriniz.
4. İçteki *E* alkeni ve gösterilen enantiyomerik seriye karşılık gelen halka elliliğini koruyunuz.

Monosiklik ketonun karbonilinden başlayarak numaralandırılması (*2Z, 6E*)-6-metilsiklonona-2,6-dien-1-on adını verir. Formülü, beklendiği gibi  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ 'dur. Kirallığı, tetrahedral bir stereojenik karbondan ziyade katlanmış trans-sikloalken halkasıyla ilişkilidir.

İlk tepkime bir **Mukaiyama–Michael katılmasıdır**. Keten asetalı  $\beta$ -karbonu  $C1$ 'e saldırır; ketondan gelen oksijen başlangıçta silillenmiş bir enol ara üründe bulunur. Hemen uygulanan DIBAL-H indirgemesi, esterden gelen grubu  $-\text{CH}_2\text{OH}$  grubuna dönüştürür. Sulu ortamda son işlem ketonu yeniden oluşturur.

Oluşan hidroksi keton **2** şöyledir:

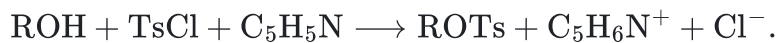


Biçimsel bir indirgeyici hidrojen eşdeğeri için  $[\text{H}]$  kullanıldığında, denkleştirilmiş net organik denklem şöyledir:



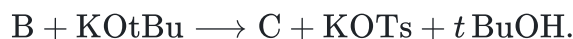
Dört indirgeyici hidrojen eşdeğeri, bir esteri birincil alkole indirmek için gereken iki hidrür aktarımına ve protonlanma adımlarına karşılık gelir.

Tosil klorür, birincil alkolü **B**'ye dönüştürür. Stereojenik bir karbona olan hiçbir bağ kopmadığından mevcut konfigürasyon korunur:



Burada  $\text{ROH}$ , **2**;  $\text{ROTs}$  ise **B**'dir.

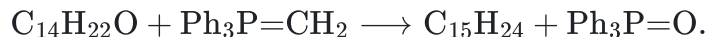
Ardından potasyum tert-bütoksit,  $C9$ 'dan bir  $\alpha$ -hidrojenini uzaklaştırır. Oluşan enolat, birincil karbon  $C10$ 'a molekül içi saldırıda bulunarak tosilatı uzaklaştırır ve  $C9 - C10$  bağına oluşturur. Böylece dört üyeli  $C1 - C9 - C10 - C11$  halkası kapanır ve son üründe gösterilen trans halka birleşimi stereokimyasına sahip **C** elde edilir:



Son olarak, metiltrifenilfosfonyum bromürün deprotonlanması **D**'yi verir:



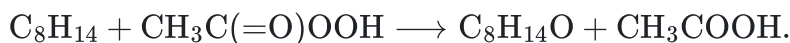
Wittig tepkimesi, C8 karbonil oksijeninin yerine CH<sub>2</sub> grubunu geçirir:



Fosfor içeren ürün trifenilfosfin oksittir, O=P(c1ccccc1)(c1ccccc1)c1ccccc1.

## 8.2 — Epoksit açılması ve stereospesifik eliminasyon

Başlangıç alkeni cis-siklooktendir, C1CC/C=C\CCC1. Perasetik asit **E** gibi bir peroksiasit, bunu tek adımda epoksitler:



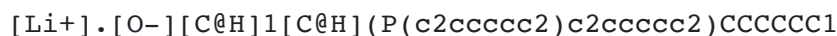
Ürün mezo-1,2-epoksisiklooktandır:



Lityum difenilfosfür, arkadan saldırıyla epoksiti açar. Saldırıya uğrayan karbondaki karbon–oksijen bağı kopar; dolayısıyla fosfor grubu ile kalan oksijen sübstitüenti **trans** konumundadır.

İki epoksit karbonu enantiyotopiktir. Bunlardan herhangi birine saldırı, (*R, R*)/(*S, S*) çiftinin bir üyesini verir. Reaktifler akiral olduğundan **F rasemiktir**.

Kesin olarak belirtmek gerekirse, susuz THF içindeki ilk ürün lityum trans-2-(difenilfosfanil)siklooktan-1-olatır. Enantiyomerlerden biri şöyledir:



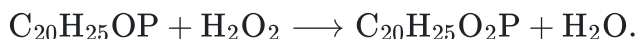
Diğerinde ise her iki @ simgesi @@ olarak değiştirilmiştir. Oluşumunun denkleştirilmiş denklemi şöyledir:



Sonraki asetik asit içeren ortamda gerçekleşebilen protonlanma, alkol **F**'yi verir:



Hidrojen peroksit, karbon konfigürasyonlarını değiştirmeden fosfini fosfin oksit **G**'ye yükseltir:

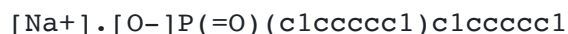


Dolayısıyla **G de rasemiktir**. Fosfor, iki fenil sübstitüenti özdeş olduğundan ek bir stereojenik merkez oluşturmaz.

Sodyum hidrür, alkolü deprotonlar. Alkoksit fosfora saldırır ve ortaya çıkan halkalı eliminasyon düzeni parçalanarak **E** alkeni oluşturur. Net denklem şöyledir:



Fosforlu ürün sodyum difenilfosfinattır:



**G**'nin iki enantiyomeri, trans-siklooktenin iki düzlemsel enantiyomerini verir.

## 8.3 — trans-Siklooktenin enantiyomeri

Çift bağ **E** olarak kalır. Değişen, bu çift bağın çevresinden dolaşan halkanın elliliğidir.

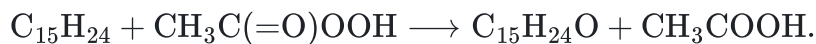
Çizimin tam tarifi, kalın perspektif bağları da dâhil olmak üzere **verilen çizimin her özelliğini düşey bir ayna doğrusuna göre yansıtmaktır**. Bu, karşıt düzlemsel enantiyomeri oluşturur.

Standart SMILES C1CC/C=C/CCC1, bağlanma düzenini ve *E* geometrisini kodlar, ancak bu konformasyonel elliliği kodlamaz.

## 8.4 — İç çift bağın seçici tepkimeleri

Soruda, gerilimli iç  $C4 = C5$  çift bağının öncelikli olarak tepkimeye girdiği belirtilmiştir.

**Epoksitleme.** Perasetik asit, eş zamanlı ve stereospesifik bir tepkimede alkene oksijen aktarır:



İki yüzden yaklaşım, **Ha** ve **Hb**'yi verir. Yeni eklenen oksijene olan iki bağ aynı yüzden oluşur. Bu nedenle başlangıçtaki *E*-alken ilişkisi epoksitte korunur: halkanın iki devamı epoksitin karşılıklı taraflarında trans olarak kalır.

Yeni konfigürasyonlar, listelenen **Ha**'da *4S*, *5S* ve **Hb**'de *4R*, *5R*'dir. Önceden var olan *C1*, *C9* konfigürasyonları sabit kaldığından ürünler diastereomerdir.

**Ozonoliz.**  $C4 = C5$  bağının parçalanması şunları verir:

- o alken karbonu bir metil grubu taşıdığı için *C4*'te bir keton;
- o alken karbonu hidrojen taşıdığı için *C5*'te bir aldehit.

Dokuz üyeli halka açılırken siklobütan ve ekzosiklik metilen değişmeden kalır. Böylece **I** oluşur. İndirgen olarak dimetil sülfür kullanıldığında denkleştirilmiş net denklem şöyledir:



**Hidroborasyon–yükseltgenme.** Bor, tercihen daha az süstitüe karbon *C5*'e, hidrojen ise *C4*'e bağlanır. Katılma syn'dir. Yükseltgenme, karbondaki konfigürasyonu koruyarak karbon–bor bağını bir karbon–oksijen bağıyla değiştirir.

Dolayısıyla eklenen *C4*-hidrojeni ile *C5*-OH syn konumundadır. İki alken yüzünden katılma, yukarıda listelenen konfigürasyonlara sahip **Ja** ve **Jb**'yi verir.

Bir boran molekülünün üç B–H bağı vardır; dolayısıyla  $\frac{1}{3}$  eşdeğer, substrat molekülü başına bir hidroborasyon sağlar. Bazik sulu çözeltide denkleştirilmiş net denklem şöyledir:



## 8.5 — İzokaryofillenin hidroborasyonu

İzokaryofillen **5**, içte *Z* alken içerir:



Burada ekzosiklik çift bağ öncelikli olarak tepkimeye girer. Bor, uçtaki *C13*'e; hidrojen ise *C8*'e katılır. Dolayısıyla yükseltgenme, *C8*'e bağlı **birincil bir hidroksimetil grubu**,  $-CH_2OH$ , verir.

Yalnızca *C8* yeni bir stereojenik merkez hâline gelir. İki yüzünden katılma, başlangıçtaki halka birleşimi konfigürasyonlarını ve *Z* iç alkene korurken karşıt *C8* konfigürasyonlarına sahip olan **Ka** ve **Kb**'yi verir.

Net denkleştirilmiş denklem yine şöyledir:



ancak bu kez substrat **5**, ürünler ise **Ka/Kb**'dir.

## 8.6 — Döteryumun yapıya katılması

**L'nin oluşumu.** Reaktif, dideuteriometilentrifenilfosforandır:



Bu reaktifin karbonu, Wittig ürününün ekzosiklik karbonu olur. Dolayısıyla her iki döteryum atomu da  $C13$  üzerinde yer alır:



Mevcut alken geometrisi ve halka birleşimi stereokimyası değişmeden kalır.

**M'nin oluşumu.** Baz katalizli enolleşme, metilen  $C7$  üzerindeki iki  $\alpha$ -hidrojeninin değişimini sağlar. Fazla miktarda ağır su içinde tekrarlanan deprotonlanma ve döteryumlanma,  $C7D_2$  grubunu verir.

Diğer  $\alpha$ -konumu,  $C9$ , geometrik olarak kısıtlanmış halka birleşimidir. Burada enolleşme, oldukça gerilimli bir birleşim geometrisi gerektirir; belirtilen üründe bu konumun hidrojeni korunur. Dolayısıyla iki döteryum, iki  $\alpha$ -karbonuna dağılmak yerine  $C7$  üzerinde bulunur.

Değişimin denkleştirilmiş denklemi şöyledir:



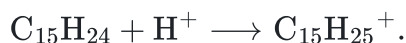
Bu, **M** için verilen formülü tam olarak sağlar.

---

## 8.7 — Karbokatyon halkalaşması ve yeniden düzenlenmesi

İstenen üç katyonun da formülü  $C_{15}H_{25}^+$ 'dir.

**O'nun oluşumu.** Protonlanma, iç alkenin  $C5$  karbonunda gerçekleşir ve pozitif yükü metil sübstitüentli  $C4$  üzerine yerleştirir. Böylece üçüncül karbokatyon **O** oluşur:



Ekzosiklik  $C8 = C13$  çift bağı, molekül içi saldırı için kullanılabilir durumda kalır.

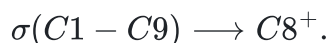
**Pa'nın oluşumu.** Ekzosiklik alken, uç karbonu  $C13$  üzerinden  $C4$  karbokatyonuna saldırır:

- yeni bağ  $C4 - C13$ 'tür;
- $C8 = C13$  bir tek bağa dönüşür;
- pozitif yük  $C8$ 'e geçer.

Bu adımda hiçbir karbon–karbon tek bağı kopmaz. Yeni oluşan metilen köprüsü, trisiklik karyolan iskeletini verir.

Yeni tetrahedral hâle gelen  $C4$ 'teki iki olası konfigürasyon **Pa** ve **Pb**'yi verir. **Pa**'nın konfigürasyonu, sonraki yeniden düzenlenmenin **7a**'da çizilen öne dönük köprüyü vermesi gerekliliğine göre seçilir.

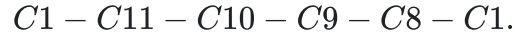
**Qa'nın oluşumu.** Komşu siklobütan, bir Wagner–Meerwein yeniden düzenlenmesine uğrar:



Ayrıntılı olarak:

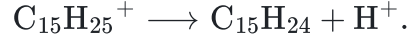
- $C1 - C9$  kopar;
- $C1 - C8$  oluşur;
- pozitif yük  $C8$ 'den  $C9$ 'a geçer.

Bu, siklobütanı şu beş üyeli halkaya genişletir:



Göç, göç eden uçtaki uzaysal konfigürasyonu korur. Korunan stereokimya tersinme olmaksızın, CIP öncelikleri değiştiği için bazı *R/S* tanımlayıcıları değişir.

Son olarak,  $C10$ 'dan bir proton kaybıyla  $C9 = C10$  oluşur; **7a** elde edilir ve asit yeniden oluşur:



Oluşan **7a**, (1*S*,5*S*,8*S*)-4,4,8-trimetiltrisiklo[6.3.1.0<sup>15</sup>]dodek-2-en, şöyledir:

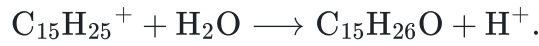


Bu yapı, verilen çizimdeki alken konumunu ve öne dönük metilen köprüsünü yeniden oluşturur.

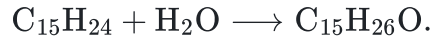
---

## 8.8 — Pa ve Pb'nin hidratasyonu

Su, **Pa** veya **Pb**'nin  $C8$  karbokatyonuna saldırır. Oluşan oksonyum iyonunun deprotonlanması **Na** veya **Nb**'yi verir:



Dolayısıyla toplam asit katalizli hidratasyon şöyledir:



Başlangıçtaki siklobütan değişmeden kalır. Her iki ürün de şunları içerir:

- yeni  $C4 - C13$  bağı;
- $C4 - C13 - C8$  metilen köprüsü;
- $C8$  üzerinde OH;
- $C1$ ,  $C9$ 'daki başlangıç stereokimyasal düzeni.

İstenen çiftte,  $C4$ ,  $C8$ 'deki iki yeni köprübaşı konfigürasyonu birlikte tersine çevrilir. Büyük halkanın şematik çiziminde metilen köprüsü bir yüzde yer alırken  $C4$ -metil ve  $C8$ -OH karşı yüze yönelir. Bu yeni stereokimyasal özelliklerin tersine çevrilmesi diğer diastereomeri verirken başlangıçtaki halka birleşimi stereokimyası korunur.

---

Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi.