

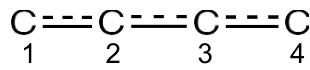
IChO 2019

Teorik sorular ve çözümler · Paris, Fransa · 9 teori sorusu, tam çözümleriyle

eulersolve.org/icho/2019/

Soru 1: Sonsuz kuyu ve bütadien

Büta-1,3-dien molekülü genellikle, tek ve çift bağların dönüşümlü olarak yer aldığı $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ biçiminde yazılır. Ancak kimyasal tepkime verme özelliği bu betimlemeyle uyumlu değildir ve π elektronları, üç bağ boyunca bir dağılımla daha iyi betimlenir:



Bu sistem, elektronların serbest olduğu bir boyutlu bir kutu (*yani* sonsuz kuyu) olarak modellenenir. Uzunluğu L olan sonsuz bir kuyudaki bir elektronun enerjisi şöyledir:

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2}$$

Burada n , sıfırdan farklı pozitif bir tam sayıdır.

1.1 İki farklı model incelenmektedir. Her model için en düşük enerjili en az üç E_n düzeyini ilgili diyagramlara çizerek, bağıl enerji düzeylerinin her bir modelin kendi içinde ve modeller arasında nasıl farklılık gösterdiğini belirtiniz.

1.2 Model 1 için π elektronlarını önceki diyagramlara yerleştiriniz ve model 1'deki π sisteminin toplam enerjisini h , m_e ve d 'nin bir fonksiyonu olarak ifade ediniz.

1.3 Model 2 için π elektronlarını önceki diyagramlara yerleştiriniz ve model 2'deki π sisteminin toplam enerjisini h , m_e ve d 'nin bir fonksiyonu olarak ifade ediniz.

Konjugasyon enerjisi, gerçek π sisteminin toplam enerjisinden, aynı sayıda elektron içeren etilen moleküllerinin enerjileri toplamının çıkarılmasıyla elde edilir.

1.4 Bütadienin konjugasyon enerjisini, ΔE_c , h , m_e ve d 'nin bir fonksiyonu olarak ifade ediniz.

Model 1 ve 2 aşırı basitleştirilmiştir. Aşağıda yeni bir model ayrıntılı olarak açıklanacaktır.

1.5 Lewis gösterimini kullanarak bütadienin diğer üç rezonans yapısını çizin.

Karbon atomlarının boyutunu hesaba katmak için model 2, aşağıdaki şekilde değiştirilerek model 3 elde edilmektedir:

- kuyunun yeni uzunluğu L 'dir ve kuyu, apsileri 0 ve L olan noktalar arasında yer alır;
- karbon atomları $L/8$; $3L/8$; $5L/8$ ve $7L/8$ apsilerinde bulunur.

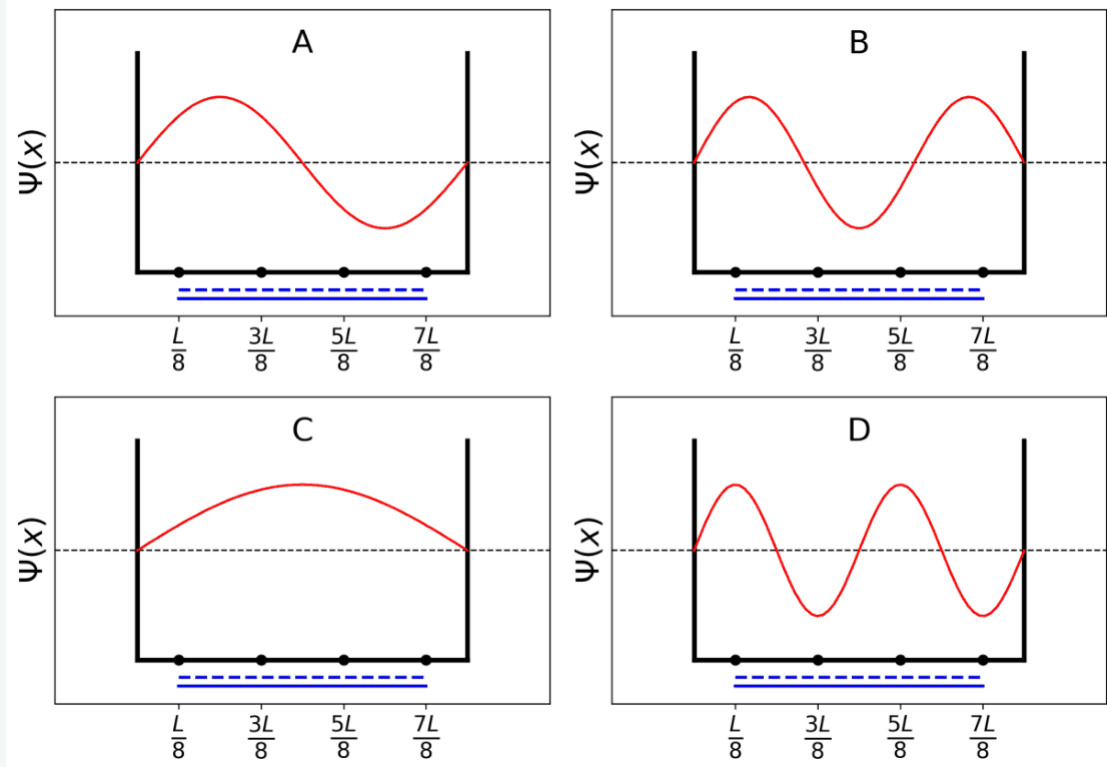
Her n düzeyi için π dalga fonksiyonu şöyledir:

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

N adet π elektronu içeren bir sistemin π elektron yoğunluğu ise şöyledir:

$$\rho(x) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\Psi_i(x)|^2$$

π sisteminin molekül orbitallerine karşılık gelen dört π dalga fonksiyonu aşağıda gösterilmiştir (rastgele sırada).



1.6 Dört π dalga fonksiyonunun enerjilerini (E_A , E_B , E_C ve E_D) sıralayınız.

1.7 Bütadiende elektronlarla dolu olan orbitallerin etiketlerini (A, B, C veya D) belirtiniz.

1.8 Model 3 kapsamında, dolu düzeyler için π dalga fonksiyonlarının ψ_n , 0, $L/4$ ve $L/2$ konumlarındaki değerlerini, $n = 1$ ve $n = 2$ için L 'nin bir fonksiyonu olarak veriniz.

1.9 Model 3 kapsamında, 0, $L/4$ ve $L/2$ konumlarındaki π elektron yoğunluğunun değerini veriniz.

1.10 0 ile L arasındaki π elektron yoğunluğunu çiziniz.

1.11 Aşağıdaki CC bağlarını (B1, B2, ..., B5), = veya < simgelerini kullanarak artan uzunluklarına göre sıralayınız:

B1: Bütadien molekülündeki C1–C2

B2: Bütadien molekülündeki C2–C3

B3: Bütadien molekülündeki C3–C4

B4: Eten molekülündeki C–C

B5: Eten molekülündeki C–C

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

1.1–1.4 için, model 1'in **her biri d uzunluğunda iki bağımsız kuyudan**, model 2'nin ise **$3d$ uzunluğunda tek bir kuyudan** oluştuğunu varsayınız. Sorunun basılı hâlinde bu modeller tanımlanmamıştır. Şu tanımlı yapalım:

$$\varepsilon = \frac{h^2}{8m_e d^2}.$$

- **1.1** Model 1'deki her kuyunun ilk üç düzeyi $\varepsilon, 4\varepsilon, 9\varepsilon$ enerjilerindedir. Model 2'nin ilk üç düzeyi $\varepsilon/9, 4\varepsilon/9, \varepsilon$ enerjilerindedir. Ortak bir enerji ölçeği kullanınız; model 2'nin üçüncü düzeyi, model 1'in birinci düzeyiyle çakışır.

- **1.2** Her bir ayrı kuyunun $n = 1$ düzeyine zıt spinli iki elektron yerleştiriniz:

$$E_{\pi,1} = \frac{h^2}{2m_e d^2}.$$

- **1.3** $n = 1$ düzeyine iki, $n = 2$ düzeyine de iki elektron yerleştiriniz:

$$E_{\pi,2} = \frac{5h^2}{36m_e d^2}.$$

- **1.4**

$$\Delta E_c = -\frac{13h^2}{36m_e d^2}.$$

- **1.5** Büta-1,3-dienin yük ayrışması gösteren üç geçerli rezonans katkı yapısı şunlardır: C1-negatif/C4-pozitif katkı yapısı, $[\text{CH}_2-]\text{C}=\text{C}[\text{CH}_2+]$; C1-pozitif/C4-negatif katkı yapısı, $[\text{CH}_2+]\text{C}=\text{C}[\text{CH}_2-]$; ve C1-negatif/C2-pozitif katkı yapısı, $[\text{CH}_2-][\text{CH}+]\text{C}=\text{C}$. Negatif yüklü her karbonun bir ortaklanmamış elektron çifti vardır.

- **1.6**

$$[E_C < E_A < E_B < E_D], \quad n_C = 1, n_A = 2, n_B = 3, n_D = 4.$$

- **1.7** $[C \text{ ve } A]$, her biri iki elektron içerir.

- **1.8** (ψ_1, ψ_2) çiftleri şöyledir:

$$\begin{aligned} x = 0 &: (0, 0), \\ x = L/4 &: \left(\frac{1}{\sqrt{L}}, \sqrt{\frac{2}{L}} \right), \\ x = L/2 &: \left(\sqrt{\frac{2}{L}}, 0 \right). \end{aligned}$$

- **1.9**

$$\rho(0) = 0, \quad \rho(L/4) = \frac{6}{L}, \quad \rho(L/2) = \frac{4}{L}.$$

• 1.10

$$\rho(x) = \frac{4}{L} \left[\sin^2 \left(\frac{\pi x}{L} \right) + \sin^2 \left(\frac{2\pi x}{L} \right) \right].$$

Eğri $L/2$ 'ye göre simetriktir, her iki duvarda sıfır olur, yaklaşık $0.290L$ ve $0.710L$ konumlarında $25/(4L)$ değerinde maksimumlara ve $L/2$ konumunda $4/L$ değerinde bir yerel minimuma sahiptir.

• 1.11

$$B5 < B1 = B3 < B2 < B4.$$

Çözüm

Yaygın adı bütadien olan büta-1,3-dienin SMILES gösterimi $C=CC=C$ şeklindedir. Dört sp^2 karbon atomu **dört π elektronu** sağlar. Her kuyuda, bir uzaysal enerji düzeyi zıt spinli iki elektron barındırabilir.

1.1

Herhangi bir sabit uzunluktaki kuyu için,

$$E_1 : E_2 : E_3 = 1 : 4 : 9.$$

Dolayısıyla n arttıkça enerji düzeyleri arasındaki aralıklar büyür.

Varsayılan d ve $3d$ uzunlukları kullanıldığında,

$$E_n^{(1)} = n^2 \epsilon, \quad E_n^{(2)} = \frac{n^2}{9} \epsilon.$$

Düzye	Model 1: her bir ayrı kuyu	Model 2: tek kuyu
$n = 1$	ϵ	$\epsilon/9$
$n = 2$	4ϵ	$4\epsilon/9$
$n = 3$	9ϵ	ϵ

Çizimde, her iki model için aynı düşey enerji ölçeğini ve aynı sıfır noktasını kullanınız. Model 1 için, her yerleşmiş elektron çiftine bir tane olmak üzere iki özdeş düzey merdiveni; model 2 için ise bir düzey merdiveni çiziniz.

Model 1'deki her düzey merdiveninin ilk iki enerji aralığı 3ϵ ve 5ϵ 'dur. Model 2'deki karşılık gelen aralıklar bunların dokuzda biridir. Özellikle,

$$E_3^{(2)} = E_1^{(1)}.$$

1.2

Her yerleşmiş kuyu iki elektron içerir. Her iki elektron da zıt spinlerle kuyunun en düşük düzeyini doldurur. Her kuyunun $n = 1$ düzeyine $\uparrow\downarrow$ çiziniz ve daha yüksek düzeyleri boş bırakınız.

Dört tek elektron enerjisi toplandığında,

$$E_{\pi,1} = 2E_1^{(1)} + 2E_1^{(1)} = 4 \frac{h^2}{8m_e d^2} = \boxed{\frac{h^2}{2m_e d^2}}.$$

1.3

Tek kuyuda $n = 1$ düzeyini yalnızca iki elektron doldurabilir; dolayısıyla kalan iki elektron $n = 2$ düzeyini doldurur. Bu düzeylerin her birine $\uparrow\downarrow$ çiziniz; $n = 3$ boştur.

Böylece,

$$\begin{aligned} E_{\pi,2} &= 2E_1^{(2)} + 2E_2^{(2)} \\ &= 2(1^2 + 2^2) \frac{h^2}{8m_e(3d)^2} \\ &= \boxed{\frac{5h^2}{36m_e d^2}}. \end{aligned}$$

1.4

Etilen olarak da adlandırılan etenin SMILES gösterimi $C=C$ şeklindedir ve eten iki π elektronu içerir. Dolayısıyla iki eten molekülü, model 1'in temsil ettiği dört elektronlu referansı sağlar.

Sorudaki tanım kullanıldığında,

$$\begin{aligned} \Delta E_c &= E_{\pi,2} - E_{\pi,1} \\ &= \frac{5h^2}{36m_e d^2} - \frac{h^2}{2m_e d^2} \\ &= \boxed{-\frac{13h^2}{36m_e d^2}}. \end{aligned}$$

Negatif işaret, bu model kapsamında π sisteminin delokalizasyon yoluyla kararlı hâle geldiğini gösterir.

h , m_e ve d SI birimleriyle ifade edildiğinde bu enerjilerin tümünün birimi joule olur.

Daha genel olarak, eksik diyagramlarda her yerleşmiş kuyunun uzunluğu ℓ_1 ve delokalize kuyunun uzunluğu ℓ_2 olarak verilmişse sonuçlar şöyledir:

$$E_{\pi,1} = \frac{h^2}{2m_e \ell_1^2}, \quad E_{\pi,2} = \frac{5h^2}{4m_e \ell_2^2},$$

ve

$$\Delta E_c = \frac{h^2}{8m_e} \left(\frac{10}{\ell_2^2} - \frac{4}{\ell_1^2} \right).$$

1.5

Karbon atomlarını soru metnindeki gibi soldan sağa numaralandırınız. Olası üç ek Lewis rezonans katkı yapısı şunlardır:

Büta-1,3-dienin katkı yapısı	Lewis iskeleti	SMILES
R_1 : C1-negatif/C4-pozitif	$H_2C^- - CH=CH - CH_2^+$	$[CH2-]C=C[CH2+]$
R_2 : C1-pozitif/C4-negatif	$H_2C^+ - CH=CH - CH_2^-$	$[CH2+]C=C[CH2-]$
R_3 : C1-negatif/C2-pozitif	$H_2C^- - CH^+ - CH=CH_2$	$[CH2-][CH+]C=C$

Lewis çizimlerinde, **negatif yüklü her karbonun üzerine bir ortaklanmamış elektron çifti yerleştiriniz**. Pozitif yüklü her karbonun üç bağı ve boş bir p orbitali vardır; ortaklanmamış elektron çifti yoktur. Katkı yapılarını başlangıç yapısına çift uçlu rezonans oklarıyla bağlayınız.

Başlangıçtaki $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ yapısından bu yapılara geçişte elektron çiftlerinin hareketleri şöyledir:

- R_1 için, $\text{C1}=\text{C2}$ π çiftini C1 üzerine, $\text{C3}=\text{C4}$ π çiftini ise $\text{C2}-\text{C3}$ bağına taşıyınız.
- R_2 için, ayna görüntüsüne karşılık gelen hareketleri gerçekleştiriniz: $\text{C3}=\text{C4}$ π çiftini C4 üzerine, $\text{C1}=\text{C2}$ π çiftini ise $\text{C2}-\text{C3}$ bağına taşıyınız.
- R_3 için, yalnızca $\text{C1}=\text{C2}$ π çiftini C1 üzerine taşıyınız.

Her yapı, atomların bağlanma düzenini, toplam yükü ve toplam elektron sayısını korur. Yük ayrışması gösteren bu katkı yapılarının ağırlıkları, yüksüz yapınınkinden daha küçüktür.

SMILES gösterimleri, bağlanma düzenini ve formal yükleri belirtir. Rezonans için tüm yapılarda çekirdeklerin geometrisini aynı tutunuz; soruda belirli bir konformasyon belirtilmemiştir.

1.6

Şu dalga fonksiyonunun

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

$n - 1$ iç düğüm noktası vardır. Diyagramlardaki düğüm noktaları sayıldığında şu sonuçlar elde edilir:

Etiket	İç düğüm noktaları	n	$h^2/(8m_e L^2)$ biriminde enerji
C	0	1	1
A	1	2	4
B	2	3	9
D	3	4	16

Sonuç olarak,

$$E_C < E_A < E_B < E_D.$$

1.7

Dört elektron, orbital başına iki elektron olacak şekilde en düşük enerjili iki orbitali doldurur:

$$C : \uparrow\downarrow, \quad A : \uparrow\downarrow.$$

B ve D orbitalleri temel hâlde boştur.

1.8

Her bir konumu verilen dalga fonksiyonunda yerine koyunuz. Gerekli sinüs değerleri şöyledir:

$$\sin 0 = 0, \quad \sin \frac{\pi}{4} = \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad \sin \frac{\pi}{2} = 1, \quad \sin \pi = 0.$$

Böylece:

Dalga fonksiyonu	$x = 0$	$x = L/4$	$x = L/2$
$\psi_1(x)$	0	$\frac{1}{\sqrt{L}}$	$\sqrt{\frac{2}{L}}$
$\psi_2(x)$	0	$\sqrt{\frac{2}{L}}$	0

Bu dalga fonksiyonlarının boyutu uzunluk^{-1/2}'dir.

1.9

Dört elektron için $N/2 = 2$ olduğundan,

$$\rho(x) = 2(|\psi_1(x)|^2 + |\psi_2(x)|^2).$$

Dolayısıyla,

$$\begin{aligned}\rho(0) &= 0, \\ \rho(L/4) &= 2\left(\frac{1}{L} + \frac{2}{L}\right) = \boxed{\frac{6}{L}},\end{aligned}$$

ve

$$\rho(L/2) = 2\left(\frac{2}{L} + 0\right) = \boxed{\frac{4}{L}}.$$

Bu, elektronların **birim uzunluk başına sayı yoğunluğudur**; L metre cinsinden olduğunda birimi m^{-1} 'dir.

1.10

Dolu olan her iki dalga fonksiyonu yerine konulduğunda,

$$\rho(x) = \frac{4}{L} \left[\sin^2\left(\frac{\pi x}{L}\right) + \sin^2\left(\frac{2\pi x}{L}\right) \right].$$

Doğru bir çizim için yatay eksen 0 'dan L 'ye kadar x , dikey eksen ise $\rho(x)$ olarak etiketleyiniz. Şu özelliklere sahip düzgün bir eğri çizin:

- $(0, 0)$ noktasında başlar ve $(L, 0)$ noktasında biter; her iki duvarda da teğetleri yataydır.
- $x = L/2$ 'ye göre simetrik.
- $(L/4, 6/L)$ ve $(3L/4, 6/L)$ noktalarından geçer.
- $(L/2, 4/L)$ noktasında bir yerel minimumu vardır; dolayısıyla yoğunluk merkezde pozitif kalır.
- Merkezin her iki yanında birer tane olmak üzere iki eşit maksimumu vardır.

Maksimumların konumlarını bulmak için,

$$\rho'(x) = \frac{4\pi}{L^2} \sin\left(\frac{2\pi x}{L}\right) \left[1 + 4 \cos\left(\frac{2\pi x}{L}\right) \right].$$

Maksimumlar şu eşitliği sağlar:

$$\cos\left(\frac{2\pi x}{L}\right) = -\frac{1}{4}.$$

Konumları şöyledir:

$$x_{\max,1} = \frac{L}{2\pi} \arccos\left(-\frac{1}{4}\right) \approx 0.290L, \quad x_{\max,2} = L - x_{\max,1} \approx 0.710L.$$

Her iki maksimumda da,

$$\sin^2\left(\frac{\pi x}{L}\right) = \frac{5}{8}, \quad \sin^2\left(\frac{2\pi x}{L}\right) = \frac{15}{16},$$

dolayısıyla

$$\rho_{\max} = \frac{4}{L} \left(\frac{5}{8} + \frac{15}{16} \right) = \frac{25}{4L}.$$

Yoğunluk ayrıca gerekli normalizasyon koşulunu da sağlar:

$$\int_0^L \rho(x) dx = \frac{4}{L} \left(\frac{L}{2} + \frac{L}{2} \right) = 4,$$

bu da dört π elektronunun tümünü hesaba katar.

1.11

Dıştaki B1 ve B3 bağları simetri gereği eşdeğerdir. Orta noktaları $L/4$ ve $3L/4$ konumlarındadır; model, bu konumlarda merkezdeki bağın orta noktası olan $L/2$ 'dekinden daha yüksek bir π elektron yoğunluğu verir.

Kimyasal açıdan konjugasyon, merkezdeki bağa bir miktar çift bağ karakteri kazandırırken dıştaki bağlar merkezdeki bağdan daha fazla çift bağ karakterini korur. Dıştaki bağlar, etendeki (C=C) yerelleşmiş çift bağdan biraz daha az çift bağ karakterine sahiptir. Merkezdeki bağ, etandaki (CC) tek bağdan daha fazla bağlayıcı karaktere sahiptir.

Daha yüksek bağ mertebesi ile daha kısa bağ uzunluğu arasındaki olağan ilişki kullanıldığında,

$$B5 < B1 = B3 < B2 < B4.$$

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 2: Suyun ayrıştırılmasıyla hidrojen üretimi

Veriler:

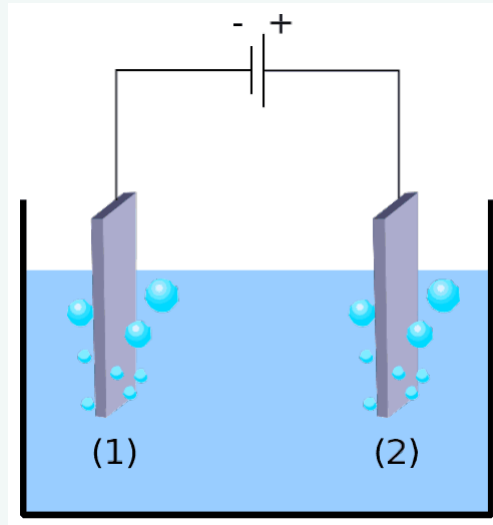
Bileşik	H ₂ (g)	H ₂ O (l)	H ₂ O (g)	O ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	0	-285.8	-241.8	0
S_m° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	130.6	69.9	188.7	205.2

Moleküler hidrojen (H₂), karbondioksit salan yakıtlara alternatif olarak kullanılabilir. Bu nedenle, üretiminin maliyetini ve çevresel etkisini azaltmak önemli bir sorundur. Bu alanda suyun ayrıştırılması, umut vadeden bir teknoloji adaydır.

2.1 Suyun stokiyometrik katsayısını 1 alarak sıvı suyun ayrışma tepkimesinin denkleştirilmiş denklemini yazınız.

2.2 Yalnızca verilen termodinamik verileri kullanarak bu tepkimenin 298 K'de termodinamik açıdan elverişli olup olmadığını sayısal olarak gerekçelendiriniz.

Suyun ayrıştırılması, asidik bir su banyosuna daldırılmış ve bir güç kaynağına bağlanmış iki elektrot kullanılarak elektrokimyasal yolla gerçekleştirilebilir (Şekil 1). Her iki elektrotta da gaz kabarcıkları oluşur.



Şekil 1. Suyun ayrıştırıldığı elektrokimyasal hücre.

2.3 Her bir elektrotta gerçekleşen denkleştirilmiş net elektrokimyasal yarı tepkimeleri yazınız.

2.4 Yalnızca verilen termodinamik verileri (veya 2. soruyu) kullanarak, tüm girenler ve ürünler standart hâllerindeyken işlemin 298 K'de termodinamik açıdan elverişli olması için elektrotlar arasına uygulanan gerilimin, $\Delta E_{\text{applied}}$, belirleyeceğiniz ΔE_{th} değerine göre sağlaması gereken koşulu türetiniz. Doğru koşulu işaretleyiniz ve sayısal değeri virgülden sonra 3 basamakla veriniz.

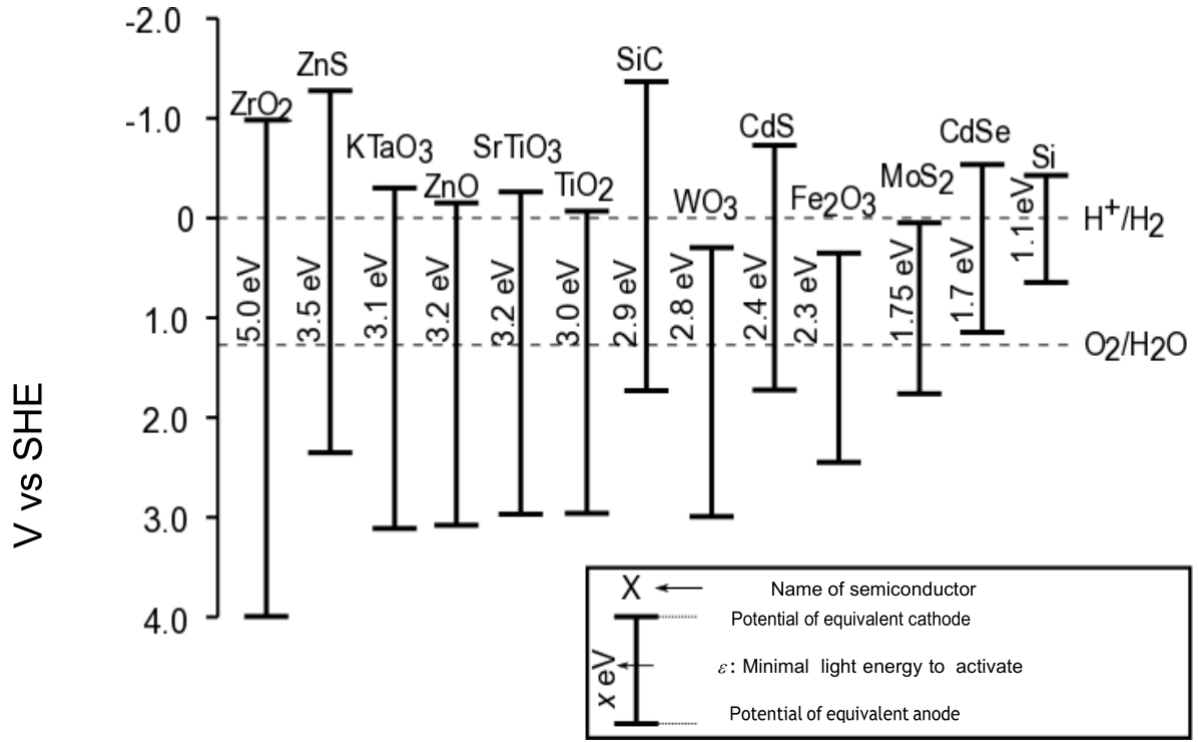
Deneyisel olarak, suyun ayrışmasını gözlemlemek için daha yüksek bir gerilim gerekir. Belirli bir Pt katot için, suyun ayrışmasını gözlemlemek üzere gerekli en düşük gerilim olan ΔE_{min} , aşağıdaki tabloda gösterildiği gibi anodun türüne bağlıdır:

Anot	ΔE_{min} (V)
IrO_x	1.6
NiO_x	1.7
CoO_x	1.7
Fe_2O_3	1.9

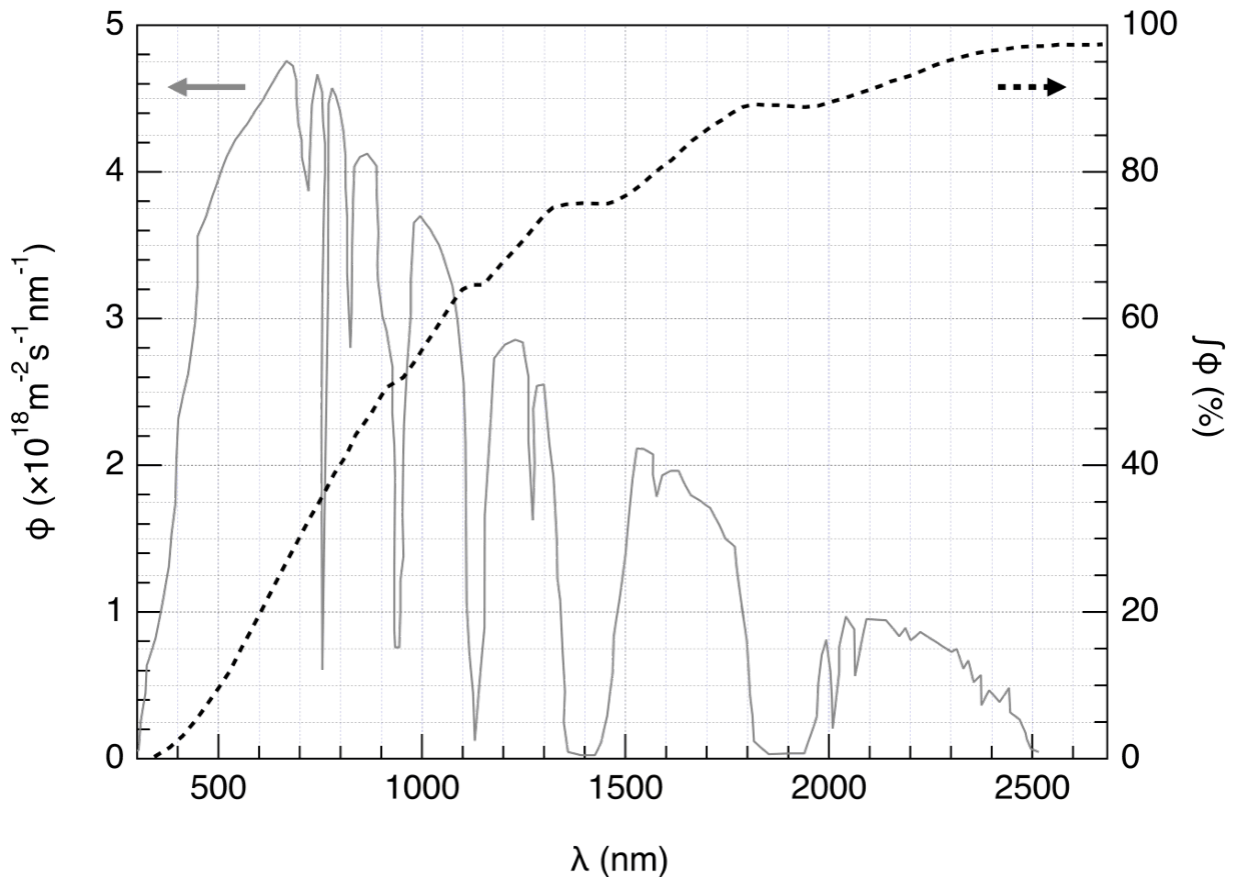
ΔE_{min} ile ΔE_{th} arasındaki fark, cihazdaki kayıplara neden olur.

2.5 Cihazın güç veriminin η_{elec} (gücün suyun ayrıştırılmasında kullanılan kısmı), ΔE_{th} ve ΔE_{min} cinsinden ifadesini veriniz. Akım değerinin I aynı olduğunu varsayarak, bir Pt katot ve bir Fe_2O_3 anot kullanıldığında su elektrolizinin güç verimini hesaplayınız. En verimli anodu belirtiniz.

Suyun elektrolizine bir alternatif, suyun doğrudan fotokatalitik olarak ayrıştırılmasıdır. Bu yöntemde ışık soğurarak etkinleşebilen bir yarı iletken kullanılır.



Şekil 2: Farklı yarı iletkenlerin etkinleşme koşulu ve eşdeğer elektrot potansiyelleri. Kesikli çizgiler suyun yükseltgenme ve indirgenme potansiyellerine karşılık gelir. SHE = Standart Hidrojen Elektrodu



Şekil 3 – Sol eksen: Güneş foton akısının Φ spektral dağılımı. Foton akısı, yarı iletkenin birim alanına birim zamanda ulaşan foton sayısıdır. Sağ eksen ve kesikli çizgi: kümülatif foton akısı (yani foton akısının daha kısa dalga boyuna sahip kısmı).

2.6 Güneş foton akısının şu yarı iletkenleri etkinleştirebilen kısmını tahmin ediniz: TiO_2 , CdS , Si . Hesaplamada kullanılan denklemleri ve birimleri açıkça belirtiniz.

Yarı iletkenin etkinleşmesi, yüzey potansiyellerinin değişmesine yol açar; böylece yarı iletken, farklı potansiyellere sahip iki elektrot olarak düşünülebilir.

2.7 Şekil 2'deki verileri kullanarak, etkinleştirildiğinde suyun ayrışma tepkimesi için hem anot hem de katot görevini üstlenebilen yarı iletkeni (veya yarı iletkenleri) aşağıdaki listeden seçiniz.

2.8 Hem katot hem de anot olarak kullanıldığında, belirli bir güneş ışınımı altında suyun ayrıştırılması için en verimli olması beklenen yarı iletkeni belirtiniz.

Bir yarı iletkenin $T = 25^\circ\text{C}$ sıcaklıkta ve p_{atm} basıncında benzetilmiş güneş ışığıyla ısıtılması sırasında H_2 ve O_2 açığa çıkışı yakın zamanda incelenmiştir. $P = 1.0 \text{ kW m}^{-2}$ gelen ışık gücü ve yüzey alanı $S = 16 \text{ mm}^2$ olan bir fotoelektrot kullanılarak, $\Delta t = 1$ saatlik tepkime sonunda $V = 0.37 \text{ cm}^3$ hacminde H_2 (g) üretildiği ölçülmüştür.

2.9 Dönüşümün güç verimini η_{direct} hesaplayınız.

Böylece güneş enerjisini hidrojene dönüştürmenin iki yolu karşılaştırılabilir: doğrudan fotokataliz ve bir fotovoltaiik paneli bir elektrolizörle birleştiren dolaylı fotoelektroliz. Piyasadaki fotovoltaiik panellerin verimi yaklaşık $\eta_{\text{panels}} = 20\%$ düzeyindedir.

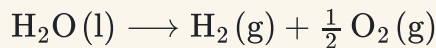
2.10 Elektrolizde Fe_2O_3 ve Pt elektrotlar kullanıldığında, iki yöntemin güç verimlerini, η_{direct} ve η_{indirect} , karşılaştırınız.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

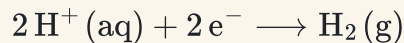
Aşağıda kullanılan moleküler ve iyonik türler su, SMILES O ; dihidrojen, SMILES $[\text{H}][\text{H}]$; dioksijen, SMILES $\text{O}=\text{O}$; ve hidrojen iyonu (proton), SMILES $[\text{H}+]$ şeklindedir. Bu SMILES gösterimleri fiziksel fazı, sulu ortamdaki solvatasyonu veya dioksijenin triplet spin hâlini belirtmez. Elektrot ve yarı iletken malzemeleri, kristal yapıları moleküler bir SMILES gösterimiyle belirtilmeyen, uzanımlı katılardır.

• 2.1

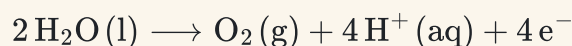


- **2.2** $\Delta_r G^\circ(298 \text{ K}) = +237.1 \text{ kJ mol}^{-1}$. Tepkime **standart koşullarda termodinamik açıdan elverişli değildir**.

- **2.3 (1)** numaralı elektrot negatif katottur:



- (2) numaralı elektrot pozitif anottur:



• 2.4

$$\Delta E_{\text{applied}} > \Delta E_{\text{th}}, \quad \Delta E_{\text{th}} = 1.229 \text{ V}$$

Eşitlik, net termodinamik itici kuvvetin bulunmadığı tersinir sınırdır.

• 2.5

$$\eta_{\text{elec}} = \frac{\Delta E_{\text{th}}}{\Delta E_{\text{min}}}$$

Pt/Fe₂O₃ için $\eta_{\text{elec}} \approx 64.7\%$. En verimli anot, yaklaşık 76.8% verim sağlayan **iridyum oksit**, IrO_x anottur.

• 2.6

Yarı iletken	Etkinleşmeyi sağlayan en büyük dalga boyu	Foton akısının etkinleşmeyi sağlayan kısmı
Titanyum dioksit, TiO ₂	413 nm	yaklaşık 4%
Kadmiyum sülfür, CdS	517 nm	yaklaşık 12%
Silisyum, Si	1127 nm	yaklaşık 65%

- 2.7 Şekil 2'deki tüm malzemeler arasında her iki yarı tepkimeyi de gerçekleştirebilenler şunlardır:

$$\text{ZrO}_2, \text{ZnS}, \text{KTaO}_3, \text{ZnO}, \text{SrTiO}_3, \text{TiO}_2, \text{SiC}, \text{CdS}.$$

- 2.8 Kadmiyum sülfür, CdS.

• 2.9

$$\eta_{\text{direct}} \approx 6.2\%$$

$p_{\text{atm}} = 1 \text{ atm}$ kullanılarak bulunur.

• 2.10

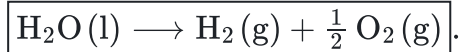
$$\eta_{\text{indirect}} = \eta_{\text{panels}} \eta_{\text{elec}} \approx 12.9\%$$

Dolaylı yolun verimi, ölçülen doğrudan yolun veriminin yaklaşık **2.1 katıdır**.

Çözüm

2.1 — Suyun toplam ayrışma tepkimesi

Sıvı sudan gaz hâlinde hidrojen ve oksijen oluşur. Suyun katsayısı bir olarak sabitlendiğinde atom denkliği şu sonucu verir:



Aşağıdaki tüm molar tepkime büyüklükleri bu denkleme, yani bir mol sıvı suyun tüketilmesine ve bir mol hidrojenin üretilmesine karşılık gelir.

2.2 – 298 K'de termodinamik elverişlilik

Standart tepkime entalpisi şöyledir:

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= \Delta_f H^\circ(\text{H}_2(\text{g})) + \frac{1}{2}\Delta_f H^\circ(\text{O}_2(\text{g})) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) \\ &= 0 + \frac{1}{2}(0) - (-285.8) \\ &= +285.8 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Standart tepkime entropisi şöyledir:

$$\begin{aligned}\Delta_r S^\circ &= 130.6 + \frac{1}{2}(205.2) - 69.9 \\ &= +163.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &= +0.1633 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.\end{aligned}$$

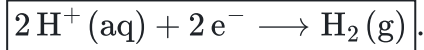
Dolayısıyla,

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ &= \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ \\ &= 285.8 - 298(0.1633) \\ &= \boxed{+237.1366 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

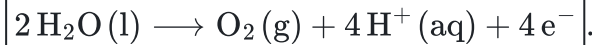
$\Delta_r G^\circ > 0$ olduğundan, standart hâlde suyun ayrıştırılması 298 K sıcaklıkta termodinamik açıdan elverişli değildir. Tepkimeyi gerçekleştirmek için enerji sağlanmalıdır.

2.3 – Elektrot yarı tepkimeleri

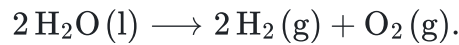
Şekil 1'de **(1)** numaralı elektrot, güç kaynağının negatif kutbuna bağlıdır. Elektron alır ve hidrojen iyonlarının indirgendiği **katottur**:



(2) numaralı elektrot pozitif kutba bağlıdır. Suyun yükseltgendiği **anottur**:



Katot tepkimesi ikiyle çarpılıp anot tepkimesiyle toplandığında hem elektronlar hem de hidrojen iyonları sadeleşir:



İkiye bölündüğünde 2.1'deki denklem elde edilir.

2.4 – Termodinamik eşik gerilimi

Bir mol hidrojen üretimi sırasında iki mol elektron aktarılır; buna karşılık gelen yük şöyledir:

$$q = 2F,$$

burada $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ değerindedir.

Dolayısıyla mol başına gereken tersinir elektrik enerjisi şöyledir:

$$2F\Delta E_{\text{th}} = \Delta_r G^\circ.$$

$1 \text{ V} = 1 \text{ J C}^{-1}$ kullanılarak,

$$\begin{aligned}\Delta E_{\text{th}} &= \frac{237136.6 \text{ J mol}^{-1}}{2(96485 \text{ C mol}^{-1})} \\ &= 1.22888 \text{ V} \\ &= \boxed{1.229 \text{ V}}.\end{aligned}$$

Uygulanan gerilim elektriksel iş sağladığında, mol başına net serbest enerji değişimi şöyledir:

$$\Delta G_{\text{net}} = \Delta_r G^\circ - 2F\Delta E_{\text{applied}}.$$

Suyun ayrışması yönünde termodinamik bir itici kuvvet bulunması için,

$$\Delta G_{\text{net}} < 0,$$

olmalıdır; dolayısıyla seçilmesi gereken koşul şudur:

$$\boxed{\Delta E_{\text{applied}} > \Delta E_{\text{th}}}.$$

Eşitlik durumunda elektroliz tersinir eşiğindedir.

2.5 — Elektrolizörün güç verimi

I akımında, gözlenen en düşük gerilimdeki elektriksel giriş gücü şöyledir:

$$P_{\text{input}} = I\Delta E_{\text{min}}.$$

Ürünlerin Gibbs enerjisindeki artışla ilişkili yararlı güç şöyledir:

$$P_{\text{useful}} = I\Delta E_{\text{th}}.$$

Böylece,

$$\boxed{\eta_{\text{elec}} = \frac{I\Delta E_{\text{th}}}{I\Delta E_{\text{min}}} = \frac{\Delta E_{\text{th}}}{\Delta E_{\text{min}}}}.$$

Bir platin katot ve demir(III) oksit anot için,

$$\eta_{\text{elec}} = \frac{1.22888}{1.9} = 0.6468 \approx \boxed{64.7\%}.$$

En verimli anot, en düşük ΔE_{min} değerine sahip olmalıdır. Tabloya göre bu anot iridyum oksit, IrO_x , anottur:

$$\eta_{\text{elec}}(\text{IrO}_x) = \frac{1.22888}{1.6} = 0.7680 \approx \boxed{76.8\%}.$$

2.6 — Güneş ışığının etkinleşmeyi sağlayabilen kısmı

Bir fotonun enerjisi en düşük etkinleşme enerjisine, ε , ulaşırsa foton yarı iletkeni etkinleştirir:

$$E_\gamma = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \geq \varepsilon.$$

Bu nedenle etkinleşmeyi sağlayan dalga boyları şu koşulu sağlar:

$$\boxed{\lambda \leq \lambda_{\text{max}} = \frac{hc}{\varepsilon}}.$$

Şu değerler:

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}, \quad c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1},$$

ve

$$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J},$$

kullanıldığında, hesaplamaya uygun sayısal biçim şöyledir:

$$\lambda_{\max} [\text{nm}] = \frac{1239.84}{\varepsilon [\text{eV}]}.$$

Şekil 2'den:

$$\begin{aligned} \text{TiO}_2 : \quad \varepsilon &= 3.0 \text{ eV}, & \lambda_{\max} &= \frac{1239.84}{3.0} = 413 \text{ nm}, \\ \text{CdS} : \quad \varepsilon &= 2.4 \text{ eV}, & \lambda_{\max} &= \frac{1239.84}{2.4} = 517 \text{ nm}, \\ \text{Si} : \quad \varepsilon &= 1.1 \text{ eV}, & \lambda_{\max} &= \frac{1239.84}{1.1} = 1127 \text{ nm}. \end{aligned}$$

$\Phi(\lambda)$, photons $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{nm}^{-1}$ biriminde spektral foton akısı ise, etkinleşmeyi sağlayan kısmın oranı şöyledir:

$$f = \frac{\int_0^{\lambda_{\max}} \Phi(\lambda) d\lambda}{\int_0^{\infty} \Phi(\lambda) d\lambda}.$$

Her iki integralin birimi de photons $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ olduğundan f boyutsuzdur. Bu oran, Şekil 3'teki kesikli kümülatif eğri tarafından doğrudan verilir.

Bu eğri üç eşik dalga boyunda okunduğunda yaklaşık olarak şu değerler elde edilir:

$$f_{\text{TiO}_2} \approx 4\%, \quad f_{\text{CdS}} \approx 12\%, \quad f_{\text{Si}} \approx 65\%.$$

Bunlar, gelen ışınım gücünün değil, **foton akısının** oranlarıdır.

2.7 — Her iki yarı tepkimeyi de gerçekleştirebilen yarı iletkenler

Hidrojen açığa çıkması için eşdeğer katodun potansiyeli, hidrojen iyonu/hidrojen çiftinin potansiyelinden daha negatif olmalıdır:

$$E_{\text{cathode}} < E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ = 0 \text{ V} \quad \text{SHE'ye göre.}$$

Oksijen açığa çıkması için eşdeğer anodun potansiyeli, oksijen/su çiftinin potansiyelinden daha pozitif olmalıdır:

$$E_{\text{anode}} > E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\circ \approx +1.229 \text{ V} \quad \text{SHE'ye göre.}$$

Dolayısıyla yarı iletkenin potansiyel aralığı, Şekil 2'deki kesikli çizgilerin **ikisini de** kapsamalıdır. Şekilde potansiyelin sayısal değeri aşağıya doğru arttığı için, aralığın üst ucu hidrojen çizgisinin üstünde, alt ucu ise oksijen çizgisinin altında olmalıdır.

Şekil 2'deki malzemeler	Hidrojen açığa çıkması mümkün mü?	Oksijen açığa çıkması mümkün mü?	Her ikisi de mümkün mü?
ZrO ₂ , ZnS, KTaO ₃ , ZnO, SrTiO ₃ , TiO ₂ , SiC, CdS	Evet	Evet	Evet
WO ₃ , Fe ₂ O ₃ , MoS ₂	Hayır: eşdeğer katot potansiyeli fazla pozitif	Evet	Hayır
CdSe, Si	Evet	Hayır: eşdeğer anot potansiyeli yeterince pozitif	Hayır

Şekil 2'deki malzemeler	Hidrojen açığa çıkması mümkün mü?	Oksijen açığa çıkması mümkün mü?	Her ikisi de mümkün mü?
		değildir	

Dolayısıyla koşulları sağlayan malzemelerin tamamı zirkonyum dioksit, çinko sülfür, potasyum tantalat, çinko oksit, stronsiyum titanat, titanyum dioksit, silisyum karbür ve kadmiyum sülfürdür.

2.8 — Belirtilen modele göre en verimli yarı iletken

Yarı iletken öncelikle 2.7'deki her iki potansiyel koşulunu da sağlamalıdır. Koşulları sağlayan malzemeler arasında en düşük etkinleşme enerjisine kadmiyum sülfür sahiptir:

$$\varepsilon_{\text{CdS}} = 2.4 \text{ eV}.$$

Bu nedenle bu malzemeler arasında etkinleşme için en uzun sınır dalga boyuna sahiptir ve gelen güneş foton akısının en büyük kısmını kullanabilir. Sorunun öngördüğü karşılaştırmaya göre,

en verimli olması beklenen yarı iletken CdS.

Silisyum güneş fotonlarının daha büyük bir kısmını soğursa da eşdeğer anot potansiyeli suyun yükseltgenmesine izin vermediğinden her iki görevi birden üstlenemez.

2.9 — Güneş enerjisinin doğrudan hidrojene dönüştürülmesinin verimi

2.5'teki verim tanımıyla tutarlı olarak, yararlı kimyasal enerji, üretilen hidrojenin molü başına Gibbs enerjisindeki artış, $\Delta_r G^\circ$, olarak alınır.

Hidrojeni ideal gaz olarak ele alalım. Şu değerler:

$$p_{\text{atm}} = 101325 \text{ Pa}, \quad T = 298.15 \text{ K}, \quad R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1},$$

kullanılıp hacim dönüştürüldüğünde,

$$V = 0.37 \text{ cm}^3 = 3.7 \times 10^{-7} \text{ m}^3,$$

şu sonuç elde edilir:

$$\begin{aligned} n(\text{H}_2) &= \frac{p_{\text{atm}} V}{RT} \\ &= \frac{(101325)(3.7 \times 10^{-7})}{(8.314)(298.15)} \\ &= 1.51 \times 10^{-5} \text{ mol}. \end{aligned}$$

Üretilen yararlı kimyasal enerji şöyledir:

$$\begin{aligned} E_{\text{chemical}} &= n(\text{H}_2) \Delta_r G^\circ \\ &= (1.512 \times 10^{-5})(237136.6) \\ &\approx 3.59 \text{ J}. \end{aligned}$$

Gelen ışınımın güç yoğunluğu, alan ve ışınlama süresi şöyledir:

$$P = 1.0 \times 10^3 \text{ W m}^{-2}, \quad S = 16 \times 10^{-6} \text{ m}^2, \quad \Delta t = 3600 \text{ s}.$$

Dolayısıyla,

$$E_{\text{incident}} = PS\Delta t = (1.0 \times 10^3)(16 \times 10^{-6})(3600) = 57.6 \text{ J}.$$

Ortalama güçlerin oranı, aynı zaman aralığındaki enerjilerin oranına eşittir:

$$\begin{aligned}\eta_{\text{direct}} &= \frac{n(\text{H}_2)\Delta_r G^\circ}{PS\Delta t} \\ &= \frac{3.59}{57.6} \\ &= 0.0623.\end{aligned}$$

Böylece,

$$\boxed{\eta_{\text{direct}} \approx 6.2\%}.$$

2.10 — Fotovoltaik enerjiyle çalışan elektrolizle karşılaştırma

Dolaylı yol, art arda gerçekleşen iki dönüşümden oluşur: güneş ışığının elektriğe, ardından elektriğin kimyasal enerjiye dönüştürülmesi. Toplam verimi bu iki verimin çarpımıdır:

$$\eta_{\text{indirect}} = \eta_{\text{panels}}\eta_{\text{elec}}.$$

Belirtilen fotovoltaik paneller ve platin/demir(III) oksit elektrolizörü için,

$$\begin{aligned}\eta_{\text{indirect}} &= 0.20 \left(\frac{1.22888}{1.9} \right) \\ &= 0.1294 \\ &\approx \boxed{12.9\%}.\end{aligned}$$

Sonuç olarak,

$$\frac{\eta_{\text{indirect}}}{\eta_{\text{direct}}} = \frac{0.1294}{0.0623} \approx 2.1.$$

Verilen koşullarda, dolaylı yolun verimi, ölçülen doğrudan fotokatalitik yolun veriminin yaklaşık iki katıdır.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 3: Gümüş klorür hakkında

298 K'deki veriler:

$$pK_{s1}(\text{AgCl}) = 9.7 ; \quad pK_{s2}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 12$$

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+$ kompleksinin oluşum sabiti: $\beta_n = 10^{7.2}$

Standart hidrojen elektroduna göre potansiyeller:

$$\text{Ag}^+/\text{Ag(s)} \text{ çiftinin standart potansiyeli: } E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}) = 0.80 \text{ V}$$

$\text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq})$ çiftinin görünür potansiyeli (deniz suyunda):

$$E'(\text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq})) = 0.75 \text{ V}$$

Bölüm A: Louis Joseph Gay-Lussac'ın bir kimya dersinden alıntılar

Louis Joseph Gay-Lussac'ın (Fransız kimyager ve fizikçi, 1778–1850) bir kimya dersinden alınan aşağıdaki alıntılar, gümüş klorürün bazı özellikleriyle ilgilidir.

Alıntı A: "Şimdi süt beyazı bir katı olan gümüş klorürden söz edeceğim. Gümüş nitratın sulu çözeltisine hidroklorik asit dökülerek kolayca elde edilir."

Alıntı B: "Bu tuz, çözünmediği için tatsızdır."

Alıntı C: "Bu bileşik, kendisini kolayca çözen derişik hidroklorik asit dışında, alkolde ve hatta asitlerde tamamen çözünmez."

Alıntı D: "Öte yandan gümüş klorür, amonyanın sulu çözeltisinde oldukça iyi çözünür."

Alıntı E: "Ardından, amonyakla tepkimeye giren bir asit ekleyerek gümüş klorürün yeniden ortaya çıkmasını sağlayabiliriz."

Alıntı F: "Tuzlu deniz suyunu buharlaştırmak için gümüşten yapılmış bir kap kullanırsanız, süt beyazı bir katıyla karışmış, saf olmayan sodyum klorür elde edersiniz."

3.1 Alıntı A: AgCl(s) sentezinin denkleştirilmiş kimyasal denklemini yazınız.

3.2 Alıntı B: AgCl(s) 'nin 298 K'de sudaki çözünürlüğünü s , mol dm^{-3} cinsinden hesaplayınız.

3.3 Alıntı C: Klorür iyonlarının çok derişik bir çözeltisinde, stokiyometrisi 1:2 olan belirli bir kompleks oluşur. Aşağıdaki nitel ekseninde (pCl soldan sağa doğru artmaktadır), her bölgeye gümüş içeren baskın türü (katılar için ise mevcut olan türü) yerleştiriniz. Sınırlardaki pCl değerleri istenmemektedir.

Alıntı D: Gümüş klorüre amonyak eklendiğinde, stokiyometrisi n olan belirli bir kompleks oluşur.

3.4 Gümüş klorürden $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+$ kompleksinin sentezine karşılık gelen denkleştirilmiş denklemi yazınız ve ilgili denge sabitini hesaplayınız.

3.5 1 dm^3 su içindeki 0.1 mol gümüş klorüre, son katı tanesi kaybolana kadar amonyak eklenir. Bu anda $[\text{NH}_3] = 1.78 \text{ mol dm}^{-3}$ 'tür. Seyrelme etkilerini ihmal ederek kompleksin stokiyometrisini belirleyiniz.

3.6 Alıntı E'ye karşılık gelen denkleştirilmiş kimyasal denklemi yazınız.

3.7 Deniz suyunun hafif bazik ve dioksijen bakımından zengin olduğunu ve gümüş metalinin bu koşullarda dioksijeni indirgeyebildiğini varsayarak, alıntı F'de belirtilen katının oluşumuna karşılık gelen denkleştirilmiş bir kimyasal denklem yazınız. Dioksijenin stokiyometrik katsayısı 1 seçilecektir. Tepkimenin 298 K'deki denge sabitini hesaplayınız.

Bölüm B: Mohr yöntemi

Mohr yöntemi, potasyum kromat (2 K^+ , CrO_4^{2-}) varlığında Cl^- 'nin Ag^+ ile kolorimetrik titrasyonuna dayanır. Derişimi yaklaşık $c = 7.76 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ olan bir K_2CrO_4 çözeltisinden üç damla ($\sim 0.5 \text{ cm}^3$), derişimi c_{Cl} bilinmeyen bir sodyum klorür çözeltisinin $V_0 = 20.00 \text{ cm}^3$ 'üne eklenir. Daha sonra bu çözelti, derişimi $c = 0.050 \text{ mol dm}^{-3}$ olan gümüş nitrat (Ag^+ , NO_3^-) ile titre edilir; bu işlem hemen A katısının oluşmasına yol açar. $V_{\text{Ag}} = 4.30 \text{ cm}^3$ olduğunda kırmızı bir çökelek (B katısı) ortaya çıkar.

3.8 Deney sırasında gerçekleşen iki tepkimenin denkleştirilmiş denklemlerini yazınız. İlgili denge sabitlerini hesaplayınız.

3.9 Katıları tanımlayınız.

3.10 Sodyum klorür çözeltisindeki klorür iyonlarının bilinmeyen derişimini $c(\text{Cl}^-)$ hesaplayınız.

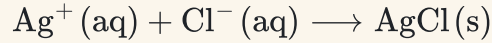
3.11 AgCl(s) 'nin çökmesi için gereken en küçük hacmi $V_{\text{Ag}}(\text{min})$ hesaplayınız.

3.12 Gümüş kromat çökelmeye başladığında klorür iyonlarının çözeltide kalan derişimini $[Cl^-]_{res}$ hesaplayınız. İki değeri karşılaştırarak CrO_4^{2-} 'nin neden iyi bir titrasyon dönüm noktası indikatörü olduğunu gerekçelendiriniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

• 3.1



• 3.2 $s = 1.4 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$.

• 3.3 Soldan sağa, pCl arttıkça: **dikloridoarjantat(I)**, $[AgCl_2]^-$; **katı gümüş klorür**, $AgCl(s)$; **gümüş(I) iyonu**, Ag^+ .

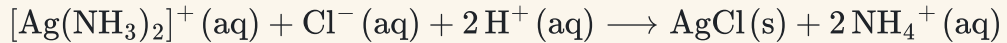
• 3.4



$$K = K_{s1}\beta_n = 10^{-2.5} = 3.2 \times 10^{-3}.$$

• 3.5 $n = 2$: kompleks **diammin gümüş(I)**, $[Ag(NH_3)_2]^+$ kompleksidir.

• 3.6

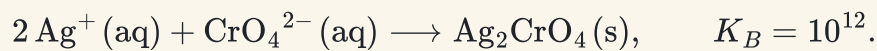
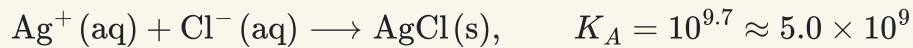


• 3.7



Verilen görünür potansiyel kullanıldığında, $K \approx 2.6 \times 10^{35}$.

• 3.8



• 3.9 A, beyaz renkli **gümüş klorür**, $AgCl$; B ise kırmızı renkli **gümüş kromat**, Ag_2CrO_4 'tir.

• 3.10 Dönüm noktasının eşdeğerlik noktası olarak alındığı alışılmış hesaplama şu sonucu verir:

$$c(Cl^-) \approx 0.01075 \text{ mol dm}^{-3} \approx 1.1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Dönüm noktasındaki çözünmüş iyonlar hesaba katıldığında nominal düzeltilmiş değer $0.01065 \text{ mol dm}^{-3}$ olur.

• 3.11 $V_{Ag}(\text{min}) \approx 8 \times 10^{-6} \text{ cm}^3$, yaklaşık 8 nL.

• 3.12 $[Cl^-]_{res} \approx 2.5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$. Bu değer, çökme olmasaydı aynı toplam hacimde bulunacak klorür derişiminin yaklaşık 2.9×10^{-4} 'ü kadardır: **klorürün yaklaşık %99.97'si çökelmiştir.**

Çözüm

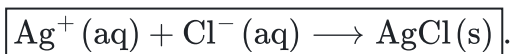
Hesaplamalarda aktiviteler, derişimlerin $c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ 'e bölünmesiyle yaklaşık olarak ifade edilir. Aşağıdaki derişim oranlarında bu normalleştirme çarpanları gösterilmemiştir. Saf katıların ve sıvı suyun aktivitesi birdir ve denge sabitleri boyutsuzdur.

Cevaplarda kullanılan türlerin adları ve SMILES gösterimleri burada bir araya getirilmiştir. Koordinatif bağ içeren SMILES gösterimleri, ligandın elektron çifti vermesini belirtmek için $\rightarrow$ ve $\leftarrow$ kullanır. Her iki gümüş kompleksi de doğrusaldır; kromat ise tetrahedraldir. Bu geometriler, söz konusu dizgelerde belirtilmez. Tuz gösterimleri, tuzu oluşturan iyonları listeler ve kristal örgülerini betimlemez.

Tür	Ad	SMILES
Ag^+	Gümüş(I) iyonu	[Ag+]
Cl^-	Klorür iyonu	[Cl-]
$[\text{AgCl}_2]^-$	Dikloridoarjantat(I) iyonu	[Cl-] -> [Ag+] <- [Cl-]
NH_3	Amonyak	N
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	Diammin gümüş(I) iyonu	[NH3] -> [Ag+] <- [NH3]
H^+	Hidrojen iyonu veya proton	[H+]
NH_4^+	Amonyum iyonu	[NH4+]
H_2O	Su	O
HO^-	Hidroksit iyonu	[OH-]
O_2	Dioksijen	O=O
CrO_4^{2-}	Kromat iyonu	[O-] [Cr] (=O) (=O) [O-]
AgCl	Gümüş klorür	[Ag+] . [Cl-]
Ag_2CrO_4	Gümüş kromat	[Ag+] . [Ag+] . [O-] [Cr] (=O) (=O) [O-]
Ag	Gümüş atomu; katısı metalik gümüştür	[Ag]

3.1

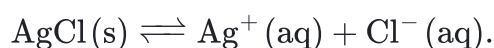
Gümüş nitrat gümüş(I) iyonlarını, hidroklorik asit ise klorür iyonlarını sağlar. Bu iyonların çökelme tepkimesi şöyledir:



Diğer iyonlar çözeltide seyirci iyonlar olarak kalır.

3.2

Çözünme dengesi şöyledir:



Saf suda çözünme, iki iyonun eşit derişimlerde oluşmasını sağlar:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = s.$$

Böylece,

$$K_{s1} = 10^{-9.7}, \quad s = c^\circ \sqrt{K_{s1}} = 10^{-4.85} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Dolayısıyla,

$$s = 1.4 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Burada "çözünmez", çözünürlüğün tam olarak sıfır olduğu değil, maddenin az çözündüğü anlamına gelir.

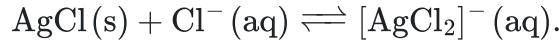
3.3

Tanım gereği,

$$pCl = -\log_{10} a_{Cl^-}.$$

Dolayısıyla eksenin sol tarafı yüksek klorür derişimini, sağ tarafı ise düşük klorür derişimini temsil eder.

Yüksek klorür derişiminde 1:2 kompleksinin oluşumu çözünmeyi destekler:



Orta düzeydeki klorür derişiminde katı gümüş klorür bulunur. Yeterince düşük klorür derişiminde ise çözünürlük çarpımı, gümüşün ağırlıklı olarak Ag^+ hâlinde çözünmüş olarak kalmasına izin verir.

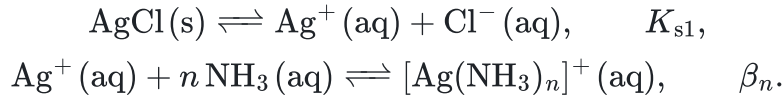
Bu nedenle üç bölge soldan sağa şu şekilde etiketlenmelidir:



Sayısal sınır değerleri istenmemektedir.

3.4

Çözünme ve kompleks oluşum dengelerini toplayalım:



Bunların toplamı şöyledir:



Tepkimeler toplandığında denge sabitleri çarpılır:

$$K = K_{s1}\beta_n = 10^{-9.7}10^{7.2} = 10^{-2.5}.$$

Buna göre,

$$\boxed{K = 3.2 \times 10^{-3}}.$$

Bu sabit birden küçük olsa da yeterince yüksek bir amonyak derişimi dengeyi çözünme yönüne kaydırır.

3.5

Son katı tanesi kaybolduğunda çözelti, gümüş klorür açısından tam doyguluk sınırındadır. Seyrelme ihmal edildiğinde, çözünmüş gümüşün ve klorürün analitik derişimlerinin her ikisi de şöyledir:

$$\frac{0.1 \text{ mol}}{1 \text{ dm}^3} = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Serbest gümüş derişimi

$$[Ag^+] = \frac{10^{-9.7}}{0.1} \approx 2.0 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3},$$

olduğundan, çözünmüş gümüşün hemen hemen tamamı kompleks hâlinde:

$$[[Ag(NH_3)_n]^+] \approx 0.1 \text{ mol dm}^{-3}.$$

3.4'teki denge sabiti kullanıldığında,

$$10^{-2.5} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+[\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^n} = \frac{(0.1)^2}{1.78^n}.$$

Dolayısıyla,

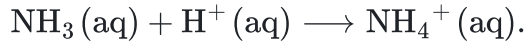
$$1.78^n = 10^{0.5}, \quad n = \frac{0.5}{\log_{10}(1.78)} = 1.997 \approx 2.$$

Böylece,

$$\boxed{n = 2, \quad [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}.$$

3.6

Asit, amonyağı protonlar:

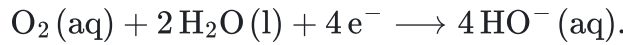


Serbest amonyağın uzaklaştırılması, gümüş–amonyak kompleksinin kararlılığını azaltır. Serbest kalan gümüş(I), klorürle çökelir. Denkleştirilmiş toplam denklem şöyledir:

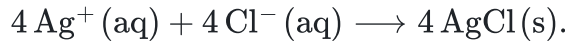


3.7

Yükseltgenme ve indirgenme yarı tepkimeleri şöyledir:



Ardından gümüş(I) iyonları çökelir:



Toplandığında, dioksijenin katsayısının 1 olduğu istenen denklem elde edilir:



Çökeltme tepkimesiyle birleştirilmeden önce, verilen potansiyellerden hesaplanan potansiyel farkı şöyledir:

$$\Delta E' = 0.75 - 0.80 = -0.05 \text{ V}.$$

Aktarılan dört elektron için,

$$\log_{10} K_{\text{redox}} = \frac{4\Delta E'}{RT \ln(10)/F}.$$

298 K'de $RT \ln(10)/F \approx 0.0592 \text{ V}$ 'tur. Dört formül biriminin çökeltmesi K_{s1}^{-4} çarpanını getirir; dolayısıyla

$$\begin{aligned} \log_{10} K &= \frac{4(0.75 - 0.80)}{0.0592} - 4 \log_{10} K_{\text{s1}} \\ &= -3.38 + 4(9.7) \\ &= 35.42. \end{aligned}$$

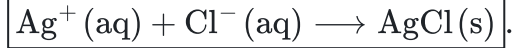
Buna göre,

$$\boxed{K \approx 2.6 \times 10^{35}}.$$

Çökeltme, gümüş(I) iyonlarını uzaklaştırır ve birleşik tepkimedeki yükseltgenmeyi güçlü biçimde destekler. Oksijen potansiyeli, deniz suyundaki görünür potansiyel olarak verildiğinden, hesaplanan sabit de buna karşılık gelen, ortama bağlı bir anlam taşır.

3.8

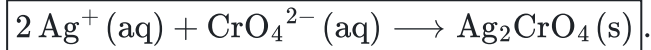
İlk çökeltme tepkimesi şöyledir:



Bu, gümüş klorürün çözünmesinin tersidir; dolayısıyla

$$\boxed{K_A = \frac{1}{K_{s1}} = 10^{9.7} \approx 5.0 \times 10^9}.$$

İkinci çökeltme tepkimesi şöyledir:



Benzer şekilde,

$$\boxed{K_B = \frac{1}{K_{s2}} = 10^{12}}.$$

3.9

A katısı, gümüş(I) iyonları başlangıçta bol miktarda bulunan klorür iyonlarıyla karşılaştığında oluşan beyaz çökelek olan **gümüş klorür**, AgCl 'dür.

B katısı, kırmızı çökelek olan **gümüş kromat**, Ag_2CrO_4 'tır. Klorür tüketildikçe serbest gümüş derişimi şu koşul sağlanana kadar artar:

$$[\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = K_{s2}.$$

Ardından gümüş kromat çökelmeye başlayarak dönüm noktasındaki rengi oluşturur.

3.10

Kırmızı çökeleğin ilk ortaya çıktığı an eşdeğerlik noktası olarak alındığında, gümüşün klorüre 1:1 stokiometrik oranı şu sonucu verir:

$$n_{\text{Cl}^-,0} \approx cV_{\text{Ag}}.$$

Böylece,

$$n_{\text{Cl}^-,0} \approx (0.050 \text{ mol dm}^{-3})(4.30 \times 10^{-3} \text{ dm}^3) = 2.15 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Dolayısıyla başlangıçtaki numunenin derişimi şöyledir:

$$c_{\text{Cl}} \approx \frac{2.15 \times 10^{-4}}{20.00 \times 10^{-3}} = 0.01075 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Buna göre, verilerin izin verdiği hassasiyetle,

$$\boxed{c_{\text{Cl}} \approx 1.1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}}.$$

İndikatör çözeltisi toplam hacmi değiştirir, ancak başlangıçtaki klorür miktarını değiştirmez. Dönüm noktasındaki çözünmüş iyonlar için küçük bir düzeltme 3.12'de hesaplanmaktadır.

3.11

İndikatör dâhil başlangıçtaki çözelti hacmi yaklaşık olarak şöyledir:

$$V_i = 20.00 + 0.5 = 20.5 \text{ cm}^3.$$

Dolayısıyla çökelmeden önce klorür derişimi yaklaşık olarak şöyledir:

$$[\text{Cl}^-]_i = \frac{2.15 \times 10^{-4} \text{ mol}}{20.5 \times 10^{-3} \text{ dm}^3} = 1.05 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Gümüş klorür, iyon çarpımı çözünürlük çarpımına ulaştığında çökelmeye başlar:

$$[\text{Ag}^+]_{\min} = \frac{K_{s1}}{[\text{Cl}^-]_i} \approx 1.90 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Gerekli titrant hacmi o kadar küçüktür ki seyrelme etkisi ihmal edilebilir:

$$\begin{aligned} V_{\text{Ag}}(\min) &\approx \frac{[\text{Ag}^+]_{\min} V_i}{c} \\ &= \frac{(1.90 \times 10^{-8})(20.5 \times 10^{-3})}{0.050} \text{ dm}^3 \\ &= 7.8 \times 10^{-9} \text{ dm}^3 \\ &= 7.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^3. \end{aligned}$$

Böylece,

$$V_{\text{Ag}}(\min) \approx 8 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \approx 8 \text{ nL}.$$

Bu, çökelmenin neden anında gerçekleştiğinin belirtildiğini açıklar.

3.12

Gümüş kromatın çökelmeye başladığı anda çökelmiş miktarı ihmal edilebilir; dolayısıyla eklenen kromatın hemen hemen tamamı çözünmüş hâlde kalır.

Kromat miktarı şöyledir:

$$n_{\text{CrO}_4^{2-}} = (7.76 \times 10^{-3})(0.5 \times 10^{-3}) = 3.88 \times 10^{-6} \text{ mol}.$$

Toplam hacim şöyledir:

$$V_{\text{tot}} = 20.00 + 0.5 + 4.30 = 24.8 \text{ cm}^3.$$

Buna göre,

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{3.88 \times 10^{-6}}{24.8 \times 10^{-3}} = 1.56 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Gümüş kromatın çökelmeye başladığı anda,

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{K_{s2}}{[\text{CrO}_4^{2-}]}} = \sqrt{\frac{10^{-12}}{1.56 \times 10^{-4}}} \approx 8.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Gümüş klorür de mevcut olduğundan,

$$[\text{Cl}^-]_{\text{res}} = \frac{K_{s1}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{10^{-9.7}}{8.0 \times 10^{-5}}.$$

Dolayısıyla,

$$[\text{Cl}^-]_{\text{res}} \approx 2.5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Seyrelmeyi hesaba katan bir karşılaştırma için, bu toplam hacimde **çökelme olmasaydı** klorür derişimi şöyle olurdu:

$$c_{\text{Cl,diluted}} = \frac{2.15 \times 10^{-4}}{24.8 \times 10^{-3}} = 8.67 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Çözünmüş hâlde kalan kısmın oranı yaklaşık olarak şöyledir:

$$\frac{[\text{Cl}^-]_{\text{res}}}{c_{\text{Cl,diluted}}} = \frac{2.50 \times 10^{-6}}{8.67 \times 10^{-3}} = 2.9 \times 10^{-4}.$$

Böylece, kırmızı katı ilk ortaya çıktığında **klorürün yaklaşık %99.97'si çökelmiştir**. Bu durum, kromatı uygun bir dönüm noktası indikatörü yapar.

Bununla birlikte dönüm noktası, tam eşdeğerlik noktasının biraz ilerisindedir. Kromatın çökelmeye başladığı anda gümüş ve klorür madde denklikleri şu sonucu verir:

$$cV_{\text{Ag}} - c_{\text{Cl}}V_0 = ([\text{Ag}^+] - [\text{Cl}^-]_{\text{res}})V_{\text{tot}}.$$

Fazla gümüş miktarı yaklaşık olarak şöyledir:

$$(8.0 \times 10^{-5} - 2.5 \times 10^{-6})(24.8 \times 10^{-3}) = 1.92 \times 10^{-6} \text{ mol}.$$

Bu, yaklaşık 0.038 cm^3 titranta veya yaklaşık 0.9%'lik bir dönüm noktası hatasına karşılık gelir. Bu düzeltme hesaba katıldığında

$$c_{\text{Cl}} = \frac{2.15 \times 10^{-4} - 1.92 \times 10^{-6}}{20.00 \times 10^{-3}} \approx 0.01065 \text{ mol dm}^{-3},$$

elde edilir; bu değer de belirtilen titrant derişiminin hassasiyetinde $1.1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ 'e yuvarlanır.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 4: Baruttan iyodun keşfine

19. yüzyılda Fransız girişimci B. Courtois, barut yapımında kullanılan **A** nitratının ($M_A(\text{NO}_3)_m$) üretiminde uzmanlaşmıştı. Başlangıçta Asya'dan ithal edilen **A**, daha sonra **B** nitratının ($M_B(\text{NO}_3)_n$) alglerden elde edilen **C** bileşiğiyle yer değiştirme tepkimesi yoluyla üretilmeye başlandı.

4.1 Alkali veya toprak alkali metalin (M_A ve M_B) susuz tuzları olduklarını bilerek **A** ve **B** nitratlarının formüllerini bulun. Nitratlardan biri kütlece en fazla %1 metal içermeyen safsızlık içerirken diğeri kütlece $\%9 \pm 3$ safsızlık içerir. Numunelerdeki M_A ve M_B metallerinin kütlece yüzdeleri sırasıyla %38.4 ve %22.4'tür. Yanıtınızı hesaplamalarla destekleyin.

A'yı elde etmek için 442.8 g **B** içeren çözeltiye 262.2 g katı **C** bileşiği eklendi. **B**'nin fazlalıkta olduğu bilinmektedir. Sonuçta 190.0 g beyaz **D** çökteltisi oluştu ve süzülerek uzaklaştırıldı. Süzüntü buharlaştırıldı ve elde edilen katı **E** karışımı, numunenin (yalnızca nitritler, NO_2^- , içeren) kütlesi sabit kalıncaya kadar ısıtıldı. Tek gaz ürünü dioksijendi: 0 °C ve 1 atm'de 60.48 dm^3 (dioksijen ideal gaz olarak kabul edilebilir).

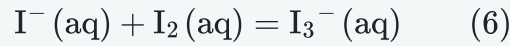
4.2 E karışımının yalnızca **A** ve **B** bileşiklerini içerdiğini ve başka safsızlık içermediğini, **C**'nin ise saf ve susuz hâlde alındığını göz önünde bulundurarak **E** karışımının bileşimini (kütlece %) hesaplayın.

4.3 C ve **D** bileşiklerinin formüllerini belirleyin ve **B** ile **C** arasındaki denkleştirilmiş tepkime denklemini yazın.

Courtois, 1811 yılında alg külleriyle çalışırken bakır kapların normalden daha hızlı aşındığını gözlemledi. Bu olayı incelerken kedisi laboratuvara girdi ve derişik sülfürik asit çözeltisini kuru alg küllerinin üzerine döktü: kaptan anında mor buharlar yükseldi (1, yükseltgen madde sülfürik asittir): iyot (I_2) keşfedilmişti! Bakırın korozyonuna iyot neden oluyordu (2). Bununla birlikte, iyodun tıbbi uygulamaları nedeniyle Courtois, alglerin klorla tepkimesi yoluyla iyot üretmek için yeni bir imalathane açtı (3). Günümüzde iyot, (NO_3^- , I^- , H^+) (4) veya (IO_3^- , I^- , H^+) (5) tepken gruplarından hazırlanır.

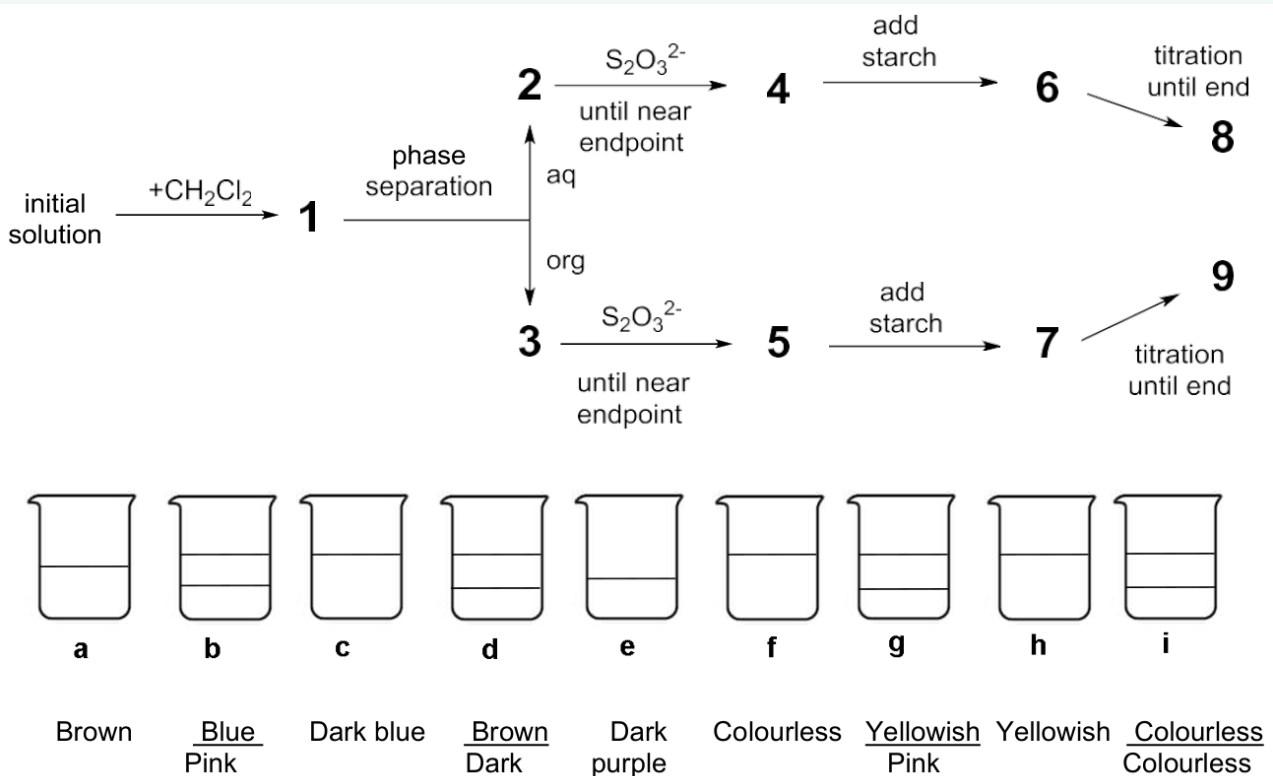
4.4 1 – 5 tepkimelerinin denkleştirilmiş denklemlerini yazın.

İyodun sudaki çözünürlüğü çok düşüktür, ancak iyodür iyonları eklendiğinde belirgin biçimde artar. Birlikte triiyodür, I_3^- , gibi iyonlar oluştururlar:



(6) dengesi, I_2 'nin diklorometanla ekstraksiyonu yoluyla incelenebilir. Nitekim I^- ve I_3^- organik çözücülerde çözünmezken I_2 çözünür ve ekstrakte edildiğinde diklorometandaki derişimi sudakinin 15 katıdır.

Aşağıdaki deney gerçekleştirildi. Başlangıç çözeltisini hazırlamak için birkaç katı iyot kristali, 50.0 cm³ sulu potasyum iyodür (0.1112 g) çözeltisinde çözüldü. Ardından 50.0 cm³ diklorometan eklendi ve karışım dengeye ulaşınca kadar kuvvetlice çalkalandı. Fazlar ayrıldıktan sonra, nişasta varlığında standart sulu sodyum tiyosülfat pentahidrat çözeltisi (1.000 dm³ çözeltide 14.9080 g) kullanılarak organik faz 16.20 cm³, sulu faz ise 8.00 cm³ ile titre edildi. İşlem aşağıda şematik olarak gösterilmiştir:



4.5 Şemadaki aşamaları (1–9), bunları temsil eden şematik resimlerle (a–i) eşleştirin.

Aşamalar	Resim
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	

4.6 Titrasyon sırasında sulu fazda iyot türleri ile sodyum tiyosülfat arasında gerçekleşebilecek iki kimyasal tepkimenin denkleştirilmiş denklemlerini yazın.

4.7 Başlangıç çözeltisini hazırlamak için kullanılan iyodun kütlelerini hesaplayın.

4.8 (6) tepkimesinin dengesi için denge sabiti K° 'ı hesaplayın.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

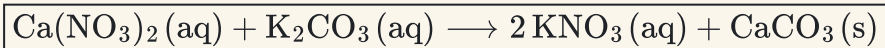
- 4.1 **A**, potasyum nitrattır, KNO_3 , SMILES $[\text{K}^+] \cdot [\text{O}^-] [\text{N}^+] (= \text{O}) [\text{O}^-]$. **B**, kalsiyum nitrattır, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, SMILES $[\text{Ca}^{+2}] \cdot [\text{O}^-] [\text{N}^+] (= \text{O}) [\text{O}^-] \cdot [\text{O}^-] [\text{N}^+] (= \text{O}) [\text{O}^-]$. Hesaplanan safsızlık içerikleri sırasıyla yaklaşık 0.70% ve 8.29%'tir.

- 4.2 Standart atom kütleleri ve ideal gaz yasası kullanıldığında,

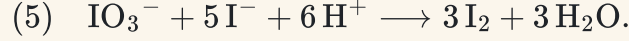
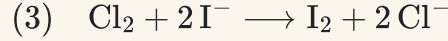
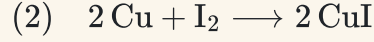
$$w(\mathbf{A}) = 74.4\%, \quad w(\mathbf{B}) = 25.6\%.$$

Mol kütlelerinin tam sayı alındığı yaklaşım, $V_m = 22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ile 74.5% ve 25.5% verir; aşağıdaki hesaplama bakın.

- 4.3 **C**, potasyum karbonattır, K_2CO_3 , SMILES $[\text{K}^+] \cdot [\text{K}^+] \cdot [\text{O}^-] \text{C} (= \text{O}) [\text{O}^-]$. **D**, kalsiyum karbonattır, CaCO_3 , SMILES $[\text{Ca}^{+2}] \cdot [\text{O}^-] \text{C} (= \text{O}) [\text{O}^-]$.



- **4.4** (1) tepkimesinde sülfürik asidin hidrojen sülfüre indirgendiği kabul edildiğinde, denkleştirilmiş bir denklem kümesi şöyledir:

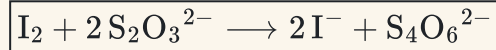


(1) için kükürdün alternatif indirgenme ürünleri ve (4) için alternatif azot dioksit denklemi çözümde verilmiştir.

- **4.5**

$$1 \rightarrow d, \quad 2 \rightarrow a, \quad 3 \rightarrow e, \quad 4 \rightarrow h, \quad 5 \rightarrow g, \quad 6 \rightarrow c, \quad 7 \rightarrow b, \quad 8 \rightarrow f, \quad 9 \rightarrow i.$$

- **4.6**



- **4.7**

$$m(\text{I}_2) = 0.1845 \text{ g.}$$

- **4.8** Seyreltik çözelti aktivitesi yaklaşımı altında,

$$K^\circ \approx 6.9 \times 10^2$$

boyutsuzdur; yuvarlama yapılmadan gerçekleştirilen hesaplama yaklaşık 693 verir.

Çözüm

Aşağıdaki iyonik tuzların SMILES gösterimleri, kristal yapılarını değil, onları oluşturan iyonları verir. Sıradan SMILES gösterimleri ayrıca rezonans delokalizasyonunu, elektron spinini veya koordinasyon ve molekül geometrisini tam olarak betimlemez.

4.1 — Nitratların belirlenmesi

Metalin yükü z , atomik mol kütlesi M ve bir numunedeki saf nitratın kütle kesri p olsun. Nitrat iyonunun, NO_3^- , SMILES gösterimi $[\text{O}-][\text{N}+](=\text{O})[\text{O}-]$, mol kütlesi ise 62.01 g mol^{-1} 'dir.

Safsızlıklar metal içermediğinden, ölçülen metal kütle kesri şöyledir:

$$w = p \frac{M}{M + 62.01z}.$$

Dolayısıyla,

$$\frac{M}{z} = \frac{62.01w}{p - w}.$$

İzin verilen iki saflık aralığı $0.99 \leq p \leq 1$ ve $0.88 \leq p \leq 0.94$ 'tür.

Numune ve varsayılan saflık	Gerekli M/z , g mol^{-1}	Sonuç
B, $0.99 \leq p \leq 1$	17.90–18.13	Hiçbir alkali veya toprak alkali metal uymaz

Numune ve varsayılan saflık	Gerekli M/z , g mol^{-1}	Sonuç
B , $0.88 \leq p \leq 0.94$	19.40–21.17	Kalsiyum uyar: $40.08/2 = 20.04$
A , dolayısıyla $0.99 \leq p \leq 1$	38.66–39.29	Potasyum uyar: $39.10/1 = 39.10$

Böylece katyonlar potasyum, K^+ , SMILES [K+], ve kalsiyum, Ca^{2+} , SMILES [Ca+2], olup şu sonuç elde edilir:

$$\mathbf{A = KNO_3, \quad B = Ca(NO_3)_2.}$$

Safsızlık içerikleri bu belirlemeyi bağımsız olarak doğrular:

$$100(1 - p_A) = 100 \left(1 - \frac{0.384}{39.10/101.11} \right) = 0.700\%,$$

$$100(1 - p_B) = 100 \left(1 - \frac{0.224}{40.08/164.10} \right) = 8.29\%.$$

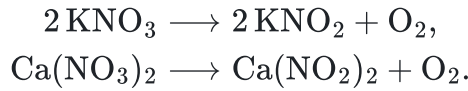
Bunlar belirtilen sınırları sağlar.

4.2 — E karışımının bileşimi

Belirtilen saflık varsayımları altında, kuru nitrat karışımının kütlesi şöyledir:

$$m_E = 442.8 + 262.2 - 190.0 = \boxed{515.0 \text{ g}}.$$

Belirtildiği gibi yalnızca nitrit oluşan bozunma kullanıldığında,



Ürünler potasyum nitrit, KNO_2 , SMILES [K+] . [O-]N=O; kalsiyum nitrit, $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$, SMILES [Ca+2] . [O-]N=O . [O-]N=O; ve dioksijen, O_2 , SMILES O=O'dur. Nitrit iyonunun kendisi [O-]N=O ile gösterilir.

273.15 K ve 101325 Pa'da,

$$n(\text{O}_2) = \frac{PV}{RT} = \frac{101325(60.48 \times 10^{-3})}{8.3144626(273.15)} = 2.69832 \text{ mol}.$$

E içindeki miktarlar $a = n(\text{KNO}_3)$ ve $b = n(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2)$ olsun. Oksijen ve kütle denklikleri şu denklemleri verir:

$$\begin{aligned} \frac{a}{2} + b &= 2.69832, \\ 101.11a + 164.10b &= 515.0. \end{aligned}$$

Ara değerler yuvarlanmadan çözüldüğünde,

$$a = 3.78836 \text{ mol}, \quad b = 0.804137 \text{ mol}.$$

Buna göre,

$$m_A = 383.041 \text{ g}, \quad m_B = 131.959 \text{ g},$$

ve

$$\boxed{w_A = 74.4\%, \quad w_B = 25.6\%}.$$

Sayısal veriler, kullanılan yuvarlama yaklaşımının da açıkça belirtilmesini gerektirir. Yuvarlanmış mol kütleleri $M_A = 101$ ve $M_B = 164 \text{ g mol}^{-1}$ ile $V_m = 22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ kullanıldığında denklemler bunun yerine şöyle olur:

$$a + 2b = 5.400, \quad 101a + 164b = 515.0.$$

Bunlar tam olarak şu değerleri verir:

$$a = 3.800, \quad b = 0.8000 \text{ mol},$$

dolayısıyla

$$w_A = \frac{383.8}{515.0}(100) = 74.5\%, \quad w_B = \frac{131.2}{515.0}(100) = 25.5\%.$$

Bu yuvarlama yaklaşımı, 4.3'teki karbonat kütlelerini de tam olarak verir.

4.3 — C ve D'nin belirlenmesi

Başlangıçta,

$$n_{B,0} = \frac{442.8}{164.10} = 2.69835 \text{ mol}.$$

Dolayısıyla D'ye geçerek uzaklaştırılan kalsiyum miktarı şöyledir:

$$n_{\text{Ca, precipitated}} = 2.69835 - 0.804137 = 1.89422 \text{ mol}.$$

Bir mol kalsiyum başına çökelti kütlesi şöyledir:

$$\frac{190.0}{1.89422} \approx 100.3 \text{ g mol}^{-1}.$$

Kalsiyumun katkısı çıkarıldığında, bir mol kalsiyum başına yaklaşık

$$100.3 - 40.08 \approx 60.2 \text{ g}$$

anyon kalır. Bu, mol kütlesi yaklaşık 60.01 g mol^{-1} olan karbonatı, CO_3^{2-} , SMILES [O-]C(=O)[O-], belirler. Kalsiyum karbonat beyaz, az çözünen bir çöktürdür.

Karşılık gelen potasyum tuzu potasyum karbonattır. Çıkarılan mol kütlesi şöyledir:

$$M_C = \frac{262.2}{a/2} = \frac{262.2}{3.78836/2} \approx 138.4 \text{ g mol}^{-1},$$

bu değer, yukarıda ele alınan sayısal yaklaşım çerçevesinde K_2CO_3 , $M = 138.21 \text{ g mol}^{-1}$, ile uyumludur.

Tam sayı mol kütleleriyle belirleme kesindir:

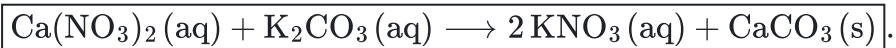
$$n_C = n_D = 1.900 \text{ mol},$$

$$M_C = \frac{262.2}{1.900} = 138.0 \text{ g mol}^{-1}, \quad M_D = \frac{190.0}{1.900} = 100.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

Böylece

$$\boxed{\text{C} = \text{K}_2\text{CO}_3, \quad \text{D} = \text{CaCO}_3}$$

ve



4.4 — İyot üreten ve bakırı korozyona uğratan tepkimeler

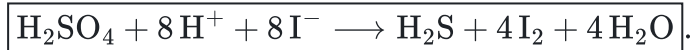
Bu denklemlerde kullanılan ek türler aşağıda tanımlanmıştır.

Adı	Formül	SMILES
Sülfürik asit	H_2SO_4	<chem>OS(=O)(=O)O</chem>

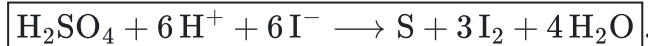
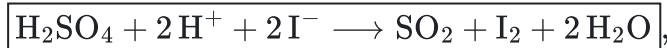
Adı	Formül	SMILES
Hidrojen iyonu	H^+	[H+]
İyodür iyonu	I^-	[I-]
İyot	I_2	II
Hidrojen sülfür	H_2S	s
Su	H_2O	o
Kükürt dioksit	SO_2	O=S=O
Elementel kükürt, halkalı moleküler biçim	S_8	S1SSSSSSS1
Bakır	Cu	[Cu]
Bakır(I) iyodür	CuI	[Cu+] . [I-]
Klor	Cl_2	ClCl
Klorür iyonu	Cl^-	[Cl-]
Azot monoksit	NO	[N]=O
Azot dioksit	NO_2	O=[N+] [O-]
İyodat iyonu	IO_3^-	[O-] I (=O)=O

Bakırın SMILES gösterimi metalik örgüyü değil, bir atomu temsil eder. Kükürt halkasının SMILES gösterimi taç konformasyonunu belirtmez; aşağıda stokiyometrik hesaplar için elementel kükürt S olarak yazılmıştır.

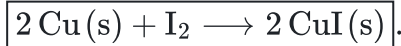
Tepkime (1). İyodür -1 'den 0 'a yükseltgenir. Kükürt $+6$ 'dan -2 'ye indirgenirse sekiz iyodür iyonu, gerekli sekiz elektronu sağlar:



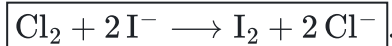
Soru metni kükürdün indirgenme ürününü belirtmemektedir. Derişik sülfürik asit ve iyodür, kükürt dioksit veya elementel kükürt de oluşturabilir; bunların denkleştirilmiş denklemleri şöyledir:



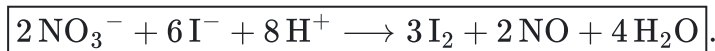
Tepkime (2). Bakır, bakır(I)'e yükseltgenirken iyot iyodüre indirgenir:



Tepkime (3). Klor, iyodürü iyoda yükseltgerken kendisi klorüre indirgenir:



Tepkime (4). Nitratin indirgenme ürününün azot monoksit olduğu kabul edildiğinde, azot her bir azot atomu başına üç elektron alarak $+5$ 'ten $+2$ 'ye geçer:



İndirgenme ürünü bunun yerine azot dioksit olursa karşılık gelen denkleştirilmiş denklem şöyledir:



Tepkime (5). İyodattaki iyot $+5$ 'ten 0 'a geçer; beş iyodür iyonu beş elektronu sağlar. Altı iyot atomu üç iyot molekülü oluşturur:



4.5 — Aşamalar ile resimlerin eşleştirilmesi

Diklorometan, CH_2Cl_2 , SMILES c1cc1, sudan daha yoğundur; dolayısıyla organik faz alttaki tabakadır. Ayrılmış organik faza sulu tiyosülfat eklenmesi, üstte yeni bir sulu tabaka oluşturur.

Aşama	Resim	Açıklama
1	d	İki tabaka: koyu renkli organik fazın üzerinde kahverengi sulu faz
2	a	Ayrılmış sulu faz, kahverengi
3	e	Ayrılmış organik faz, koyu mor
4	h	Dönüm noktasına yakın sulu faz, sarımsı
5	g	Dönüm noktasına yakın organik faz titrasyonu: üstte sarımsı sulu tabaka ve altta pembe organik tabaka
6	c	Sulu numuneye nişasta eklenmiş: koyu mavi
7	b	Organik faz titrasyonu sırasında nişasta eklenmiş: üstte mavi sulu tabaka ve altta pembe organik tabaka
8	f	Sulu faz titrasyonu tamamlanmış: renksiz
9	i	Organik faz titrasyonu tamamlanmış: her iki tabaka da renksiz

Mavi renk, sarmal nişasta zincirleriyle etkileşen iyot/poliiodürden kaynaklanır. Nişasta ve indikatör kompleksi tek ve belirli bir moleküler bileşime sahip değildir; bu nedenle bunlara özgü tek bir moleküler SMILES gösterimi yoktur.

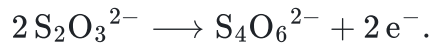
4.6 — Titrasyon tepkimeleri

İlgili iyonlar şunlardır:

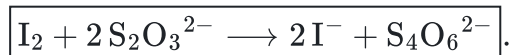
Adı	Formül	SMILES
Triiyodür	I_3^-	<chem>I[I-]I</chem>
Tiyosülfat	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	<chem>[O-]S(=O)(=O)[S-]</chem>
Tetratiyonat	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	<chem>[O-]S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-]</chem>

Triiyodür doğrusaldır ve üç merkezli, dört elektronlu bağlanmaya sahiptir. SMILES gösterimi, atomların birbirine bağlanışının biçimsel bir gösterimidir ve bu bağlanma betimlemesini veya geometriyi kodlamaz.

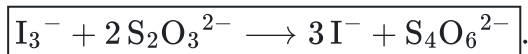
Tiyosülfat tetratiyonata yükseltgenir:



Bu, çözünmüş iyodun indirgenmesiyle birleştirildiğinde şu denklem elde edilir:



Triiyodür için,



Dolayısıyla gerek I_2 'nin gerekse I_3^- 'ün bir molü iki mol tiyosülfat tüketir. Her triiyodür iyonu, titre edilebilir bir iyot molekülü eşdeğeri içerir.

4.7 — Başlangıçta eklenen iyodun kütlesi

Sodyum tiyosülfat pentahidratın, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, SMILES gösterimi $[\text{Na}^+] \cdot [\text{Na}^+] \cdot [\text{O}^-] \text{S}(=\text{O})(=\text{O}) [\text{S}^-] \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O}$, mol kütlesi ise yaklaşık $248.18 \text{ g mol}^{-1}$ 'dir.

Titrant derişimi şöyledir:

$$c_T = \frac{14.9080 \text{ g}}{(248.18 \text{ g mol}^{-1})(1.000 \text{ dm}^3)} = 0.0600693 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Her iki fazın titrasyonları birlikte, triiyodüre dönüşen kısım da dâhil olmak üzere başlangıçta eklenen moleküler iyodun tamamını ölçer:

$$n_0(\text{I}_2) = \frac{c_T}{2}(V_{\text{org}} + V_{\text{aq}}).$$

Dolayısıyla,

$$n_0(\text{I}_2) = \frac{0.0600693}{2}(0.01620 + 0.00800) = 7.26839 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

$M(\text{I}_2) = 253.80 \text{ g mol}^{-1}$ kullanıldığında,

$$m_0(\text{I}_2) = (7.26839 \times 10^{-4})(253.80) = \boxed{0.1845 \text{ g}}.$$

Başlangıçta potasyum iyodürle sağlanan iyodür, eklenen moleküler iyot olarak sayılmaz ve kendisi tiyosülfat tüketmez.

4.8 — Denge sabiti

Potasyum iyodürün, KI , SMILES gösterimi $[\text{K}^+] \cdot [\text{I}^-]$, mol kütlesi ise $166.00 \text{ g mol}^{-1}$ 'dir.

Önce **ekstraksiyondan sonra, ancak titrasyondan önce** bulunan türleri belirleyelim.

Organik faz, iyot türleri arasında yalnızca moleküler iyot içerir. Dolayısıyla

$$n_{\text{I}_2, \text{org}} = \frac{c_T V_{\text{org, titrant}}}{2} = \frac{(0.0600693)(0.01620)}{2} = 4.86561 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

0.0500 dm^3 hacmindeki organik fazda derişimi şöyledir:

$$[\text{I}_2]_{\text{org}} = \frac{4.86561 \times 10^{-4}}{0.0500} = 9.73123 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Dağılma oranı **serbest moleküler iyot** için geçerlidir:

$$\frac{[\text{I}_2]_{\text{org}}}{[\text{I}_2]_{\text{aq}}} = 15.$$

Böylece

$$\boxed{[\text{I}_2]_{\text{aq}} = 6.48748 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}}.$$

Sulu fazın titrasyonu, moleküler iyot ile triiyodürün toplamını ölçer:

$$n_{\text{I}_2, \text{aq}} + n_{\text{I}_3^-, \text{aq}} = \frac{(0.0600693)(0.00800)}{2} = 2.40277 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Buna göre,

$$[\text{I}_3^-] = \frac{2.40277 \times 10^{-4}}{0.0500} - 6.48748 \times 10^{-4} = \boxed{4.15680 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}}.$$

Başlangıçtaki potasyum iyodür miktarı şöyledir:

$$n_{\text{KI}} = \frac{0.1112}{166.00} = 6.69880 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

Her triiyodür iyonunun oluşumu bir iyodür iyonu tüketir. İyonik türlerin hiçbirisi organik faza geçmediğinden,

$$[\text{I}^-] + [\text{I}_3^-] = \frac{6.69880 \times 10^{-4}}{0.0500} = 0.0133976 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Dolayısıyla,

$$[\text{I}^-] = 0.0133976 - 0.00415680 = 9.24079 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Termodinamik denge sabiti şöyledir:

$$K^\circ = \frac{a_{\text{I}_3^-}}{a_{\text{I}^-} a_{\text{I}_2}}.$$

$c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ olmak üzere $a_i \simeq [i]/c^\circ$ alındığında,

$$K^\circ \simeq \frac{[\text{I}_3^-]c^\circ}{[\text{I}^-][\text{I}_2]_{\text{aq}}}.$$

Değerler yerine konulduğunda,

$$K^\circ \simeq \frac{(4.15680 \times 10^{-3})(1)}{(9.24079 \times 10^{-3})(6.48748 \times 10^{-4})} = 693.4.$$

Dolayısıyla

$$K^\circ \approx 6.9 \times 10^2$$

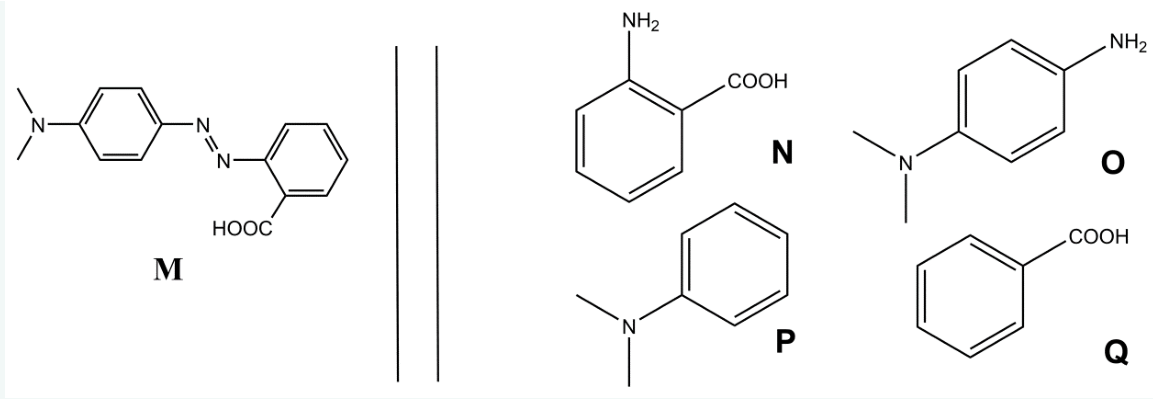
olup birimi yoktur.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 5: Nanomakinelerin oluşturulması için azobenzen-β-siklodekstrin kompleksleri

Nanomakineler, ilaç taşınması gibi uygulamalarda bir enerji kaynağının nano ölçekte bir harekete dönüştürülmesini sağlayan moleküler topluluklardır. Çok sayıda nanomakine, azo bileşiklerinin ($\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{R}'$) ışınlama sonucunda izomerleşmesinden yararlanır.

5.1 Azobenzenin ($\text{H}_5\text{C}_6-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$) stereoizomerlerini çiziniz ve birbirinden en uzakta bulunan iki karbon atomu arasına bir çizgi çiziniz. Bu iki uzaklığı (d_{trans} ve d_{cis}) karşılaştırınız.

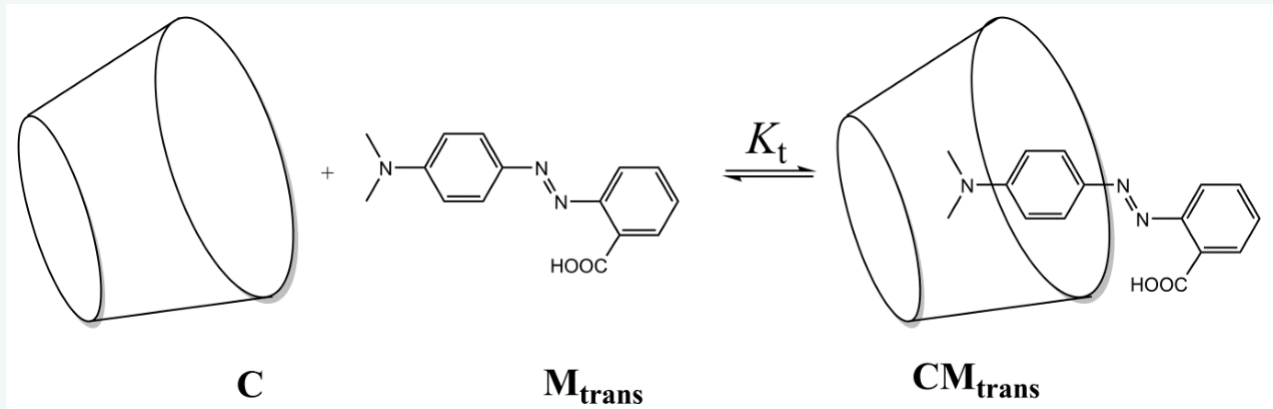


Şekil 1. M'nin sentezi için olası reaktanlar.

5.2 M, basit reaktanlardan iki basamakta sentezlenebilir (Şekil 1). Önerilen reaktanlar (N–Q) arasından M'yi çok yüksek bölge seçiciliğiyle verebilecek olanları seçiniz. Sentezin ilk basamağında reaktif olarak soğuk sulu hidroklorik asit içinde sodyum nitrit (NaNO_2) kullanılır.

Birleşme sabiti K_t 'nin belirlenmesi

β -siklodekstrin (C, Şekil 2), azo bileşikleriyle inklüzyon kompleksleri oluşturabilen halkalı bir glikoz heptameridir. 3–6. sorularda, Şekil 2'de gösterildiği gibi CM_{trans} inklüzyon kompleksinin oluşumuna karşılık gelen birleşme sabiti K_t 'yi spektroskopi yoluyla belirleyeceğiz.



Şekil 2 – CM_{trans} inklüzyon kompleksinin oluşumu.

Başlangıç derişimleri $[\text{C}]_0$ ve $[\text{M}_{\text{trans}}]_0$ olacak şekilde C ve M_{trans} farklı oranlarda karıştırılarak çeşitli çözeltiler hazırlanır. $[\text{M}_{\text{trans}}]_0$ tüm çözeltilerde aynı iken $[\text{C}]_0$ değişir. Sabit bir dalga boyunda, her bir çözeltinin absorbansı ile yalnızca M_{trans} içeren çözeltinin absorbansı arasındaki farkın, ΔA 'nın, değişimini izleriz. CM_{trans} ve M_{trans} 'in molar soğurma katsayılarını sırasıyla $\varepsilon_{\text{CM}_{\text{trans}}}$ ve $\varepsilon_{\text{M}_{\text{trans}}}$ ile gösteririz. L , ışının numune içinde aldığı yolun uzunluğudur. C'nin soğurması (ε_{C}) ihmal edilebilir.

5.3 $\Delta A = \alpha[\text{CM}_{\text{trans}}]$ olduğunu gösteriniz ve α 'yı bilinen sabit(ler) cinsinden ifade ediniz.

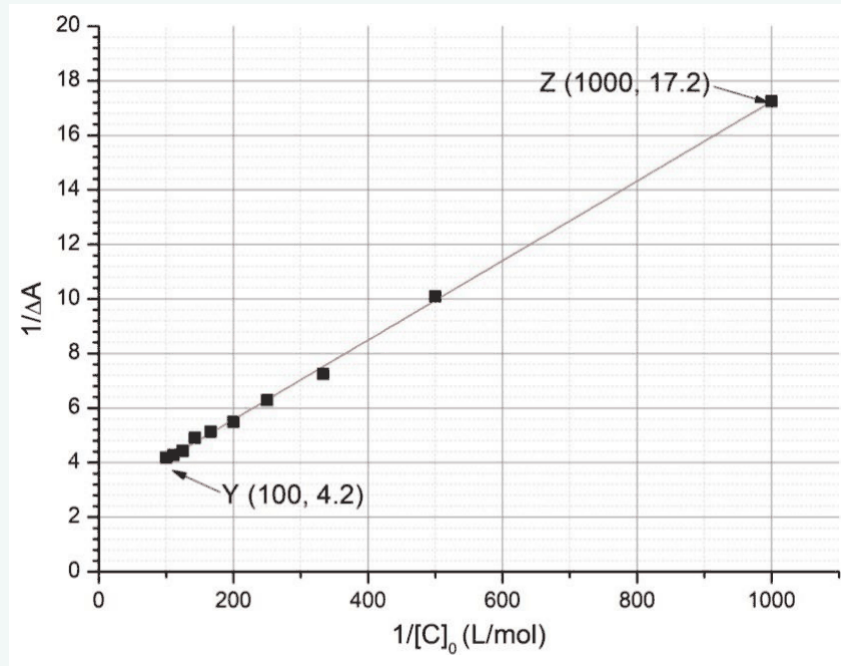
5.4 C'nin M_{trans} 'a göre büyük fazlalıkta olduğu durumda (yani $[\text{C}]_0 \gg [\text{M}_{\text{trans}}]_0$), C derişiminin sabit kabul edilebileceğini, $[\text{C}] \simeq [\text{C}]_0$, gösteriniz.

5.5 C'nin M_{trans} 'a göre büyük fazlalıkta olduğu durumda (yani $[\text{C}]_0 \gg [\text{M}_{\text{trans}}]_0$),

$$\Delta A = \alpha \frac{\beta[\text{C}]_0}{1 + K_t[\text{C}]_0}$$

olduğunu gösteriniz ve β 'yi sabit(ler) ve başlangıç derişim(ler)i cinsinden ifade ediniz.

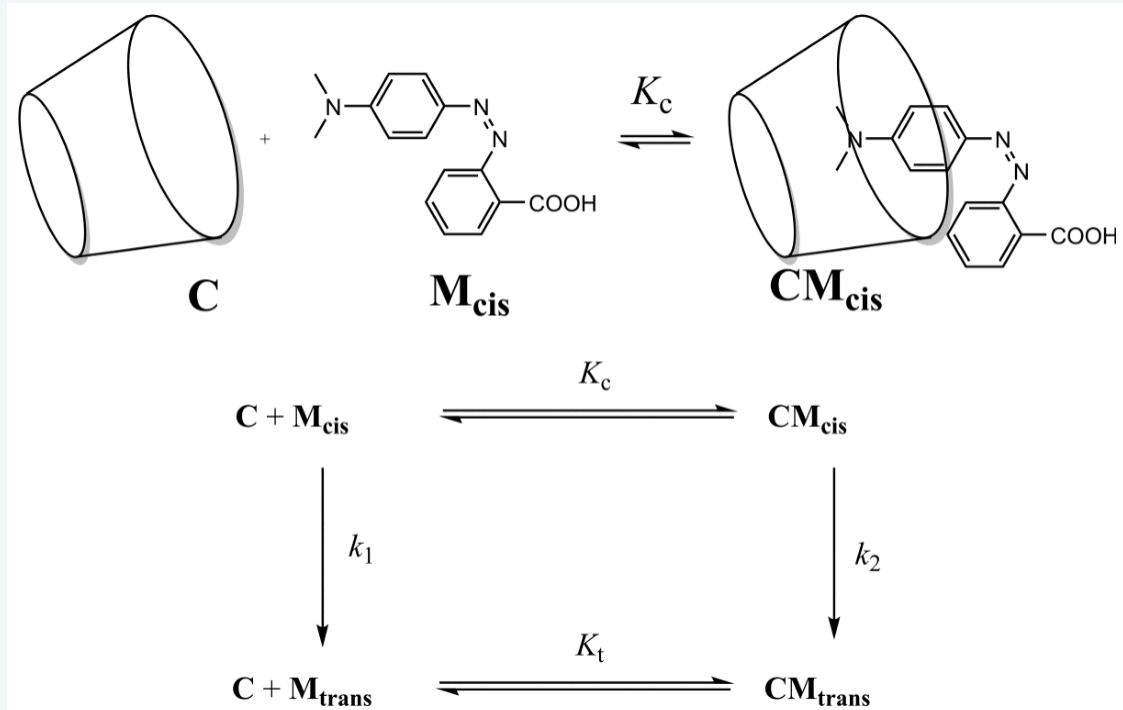
5.6 Aşağıdaki deneysel eğriyi (Şekil 3) kullanarak K_t 'yi belirleyiniz.



Şekil 3 – $1/\Delta A$ 'nın $1/[C]_0$ 'ın fonksiyonu olarak değişimi.

Birleşme sabiti K_c 'nin belirlenmesi

7–9. sorularda, M_{cis} ile oluşan CM_{cis} inklüzyon kompleksinin oluşumuna karşılık gelen birleşme sabiti K_c 'yi kinetik çalışmalar yoluyla belirleyeceğiz. Yalnızca M_{trans} içeren bir numune ışınlanır ve böylece bilinen miktarda M_{cis} , $[M_{cis}]_0$, üretilir. Ardından M_{cis} (serbest hâlde veya inklüzyon kompleksi içinde), ısı olarak M_{trans} 'a izomerleşir. C yokluğunda izomerleşme, k_1 hız sabitiyle birinci dereceden kinetiğe uyar. Tüm kompleksleşme dengeleri izomerleşme süreçlerinden daha hızlıdır. Bu deneye karşılık gelen kinetik şema Şekil 4'te verilmiştir.



Şekil 4 – **C** varlığında $\mathbf{M}_{\text{cis}}$ 'in izomerleşmesinin kinetik şeması.

Toplam $\mathbf{M}_{\text{cis}}$ miktarının (serbest ve kompleksleşmiş) kaybolma hızı r şöyle tanımlanır:

$$r = k_1[\mathbf{M}_{\text{cis}}] + k_2[\mathbf{CM}_{\text{cis}}].$$

Deneyssel olarak r , görünür hız sabiti k_{obs} olan görünür birinci dereceden bir hız yasasına uyar:

$$r = k_{\text{obs}}([\mathbf{M}_{\text{cis}}] + [\mathbf{CM}_{\text{cis}}]).$$

5.7

$$k_{\text{obs}} = \frac{\gamma + \delta k_2[\mathbf{C}]}{1 + K_c[\mathbf{C}]}$$

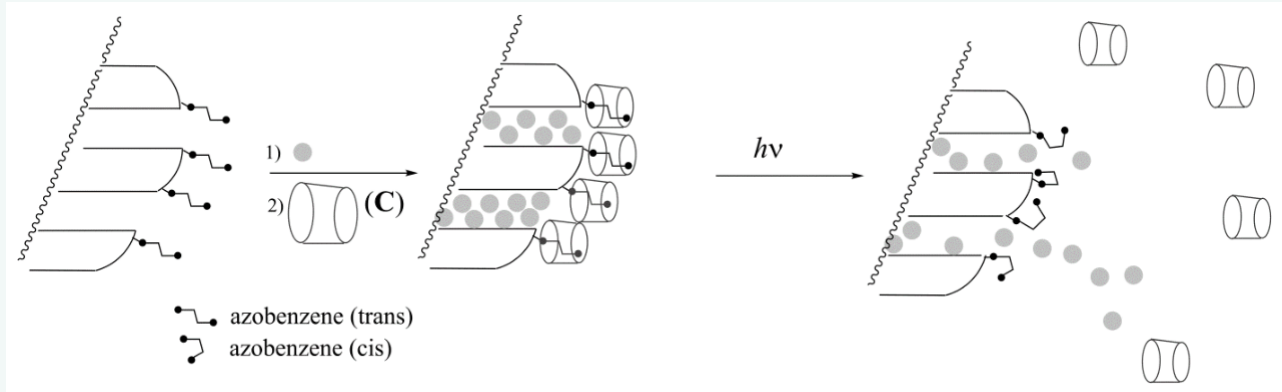
olduğunu gösteriniz ve γ ile δ 'yi bilinen sabit(ler) cinsinden ifade ediniz.

5.8 $[\mathbf{C}]_0 \gg [\mathbf{M}_{\text{cis}}]_0$ olduğu verildiğine göre, k_{obs} 'a karşılık gelen yarı ömür $t_{1/2}$ 'nin hangi koşul(lar) altında $t_{1/2} = \ln(2/\gamma)(1 + K_c[\mathbf{C}]_0)$ olarak ifade edilebileceğini seçiniz. Cevabınızı matematiksel olarak gerekçelendiriniz.

5.9 8. sorudaki koşul(lar)ın sağlandığını varsayarak, aşağıdaki verilerle doğrusal regresyon yapıp K_c 'yi belirleyiniz. Hesap makinesi kullanabilir veya grafik çizebilirsiniz.

$[\mathbf{C}]_0$ (mol dm ⁻³)	$t_{1/2}$ (s)	$[\mathbf{C}]_0$ (mol dm ⁻³)	$t_{1/2}$ (s)
0	3.0	$3.0 \cdot 10^{-3}$	5.9
$1.0 \cdot 10^{-4}$	3.2	$5.0 \cdot 10^{-3}$	7.7
$5.0 \cdot 10^{-4}$	3.6	$7.5 \cdot 10^{-3}$	9.9
$1.0 \cdot 10^{-3}$	4.1	$1.0 \cdot 10^{-2}$	12.6

Nanomakinelerin oluşturulması

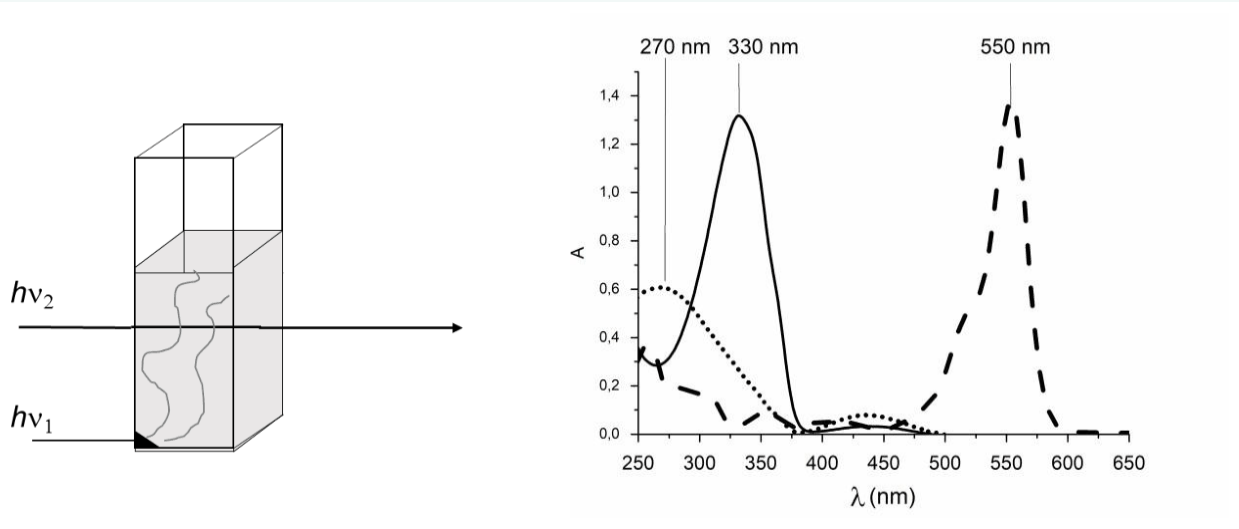


Şekil 5 – Işıkla tetiklenen izomerleşmenin bir azobenzen–siklodekstrin inklüzyon kompleksini ayrıştırmayı ve böylece bir boyanın (gri daireler) salınmasını sağlaması.

Başlangıçta *trans* biçiminde olan başka bir azobenzen bileşiği ($K_c \ll K_t$ olan), silikaya kovalent olarak bağlanır (Şekil 5). Silikanın gözenekleri bir boyayla (rodamin B, Şekil 5'teki gri daireler) doldurulur. **C** eklendiğinde gözenekleri tıkayan ve boyanın salınmasını önleyen bir inklüzyon kompleksi oluşur.

5.10 **C** varlığında gözeneklerin başlangıçta tıkalı olması ve ışınlatma sonucunda boyanın salınabilmesi için en uygun koşulu seçiniz (yalnızca bir seçim).

Boya yüklenmiş bu azobenzen-silika tozu, çözeltiye geçemeyecek şekilde bir küvetin köşesine yerleştirilir (Şekil 6). Boyanın gözeneklerden salınmasını tetiklemek için toz λ_1 dalga boyunda ışınlanır (Şekil 5). Bu salınmayı absorbans spektroskopisiyle izlemek için çözeltinin λ_2 dalga boyundaki absorbansını ölçeriz.



Şekil 6 – Sol: boyanın salınmasını izlemek için kullanılan deney düzeneği; sağ: trans-azobenzen (kesintisiz çizgi), cis-azobenzen (noktalı çizgi) ve rodamin B'nin (kesikli çizgi) soğurma spektrumları.

5.11 λ_1 'i belirleyiniz.

5.12 λ_2 'yi belirleyiniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 5.1:** *trans*-(*E*)-azobenzen, c1ccc(/N=N/c2ccccc2)cc1, ve *cis*-(*Z*)-azobenzen, c1ccc(/N=N\c2ccccc2)cc1. Karbon atomları arasındaki en büyük uzaklıklar $d_{\text{trans}} > d_{\text{cis}}$ eşitsizliğini sağlar.
- 5.2:** **N**, antranilik asit, Nc1ccccc1C(=O)O, ve **P**, *N,N*-dimetilanilin, CN(C)c1ccccc1, seçilir. N diazolanır, ardından P ile para konumundan kenetlenir.
- 5.3:** $\alpha = L(\epsilon_{\text{CM}_{\text{trans}}} - \epsilon_{\text{M}_{\text{trans}}})$.
- 5.4:** $0 \leq [\text{C}]_0 - [\text{C}] \leq [\text{M}_{\text{trans}}]_0 \ll [\text{C}]_0$, dolayısıyla $[\text{C}] \simeq [\text{C}]_0$.
- 5.5:** $\beta = K_t[\text{M}_{\text{trans}}]_0$.
- 5.6:** $K_t \approx 1.9 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1}$.
- 5.7:** $\gamma = k_1$, $\delta = K_c$.
- 5.8:** Serbest konak değişimi sabitken, $k_2 = 0$ sınır durumu da dâhil olmak üzere $k_2 K_c [\text{C}]_0 \ll k_1$ koşulu gerekir. Düzeltilmiş ifade $t_{1/2} \simeq \frac{\ln 2}{\gamma} (1 + K_c [\text{C}]_0)$ şeklindedir.

- **5.9:** Regresyon $t_{1/2} = (3.0804 \text{ s}) + (935.675 \text{ s L mol}^{-1})[\text{C}]_0$ sonucunu verir; dolayısıyla $K_c \approx 3.0 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1}$.
- **5.10:** $K_c[\text{C}] \ll 1 \ll K_t[\text{C}]$, eşdeğer olarak $1/K_t \ll [\text{C}] \ll 1/K_c$. Konak fazlalığında $[\text{C}] \simeq [\text{C}]_0$ kullanılır.
- **5.11:** $\lambda_1 = 330 \text{ nm}$.
- **5.12:** $\lambda_2 = 550 \text{ nm}$.

Çözüm

5.1 — Azobenzen stereoizomerleri ve uzaklıklar

Azobenzenin $\text{N}=\text{N}$ çift bağı çevresinde iki geometrik izomeri vardır:

İzomer	Adı	İzomerik SMILES
<i>trans</i>	(<i>E</i>)-Azobenzen veya (<i>E</i>)-difenildiazen	<chem>c1ccc(/N=N/c2ccccc2)cc1</chem>
<i>cis</i>	(<i>Z</i>)-Azobenzen veya (<i>Z</i>)-difenildiazen	<chem>c1ccc(/N=N\c2ccccc2)cc1</chem>

İstenen çizimler için $\text{N}=\text{N}$ bağı yatay yerleştiriniz:

- **trans** çiziminde bir fenil halkasını sol üste, diğerini sağ alta yerleştiriniz. Her halkadan birer tane olmak üzere, uzaktaki iki para karbon atomunu birleştiriniz ve doğru parçasını d_{trans} olarak işaretleyiniz.
- **cis** çiziminde iki fenil halkasını da aynı tarafa, sol üste ve sağ üste yerleştiriniz. Azot atomlarındaki bağ açılarının yaklaşık 120° olduğu alışılmış düzlemsel şemada, sol halkadaki en soldaki karbonu sağ halkadaki en sağdaki karbona, yani dışa bakan meta konumlarını birbirine bağlayınız ve doğru parçasını d_{cis} olarak işaretleyiniz.

Trans biçimi uzanmış, cis biçimi ise katlanmış durumdadır:

$$d_{\text{trans}} > d_{\text{cis}}.$$

Bunlar şematik çizimlerdir. Gerçek cis-azobenzen düzlemsel değildir; SMILES çift bağı stereokimyasını belirtir, ancak fenil halkalarının burulma açıları veya atomlar arası uzaklıkların sayısal değerlerini belirtmez.

5.2 — M'nin sentezi

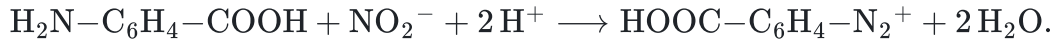
Önerilen reaktanlar şunlardır:

Etiket	Adı	SMILES
N	Antranilik asit veya 2-aminobenzoik asit	<chem>Nc1ccccc1C(=O)O</chem>
O	4-Amino- <i>N,N</i> -dimetilanilin	<chem>CN(C)c1ccc(N)cc1</chem>
P	<i>N,N</i> -Dimetilanilin	<chem>CN(C)c1ccccc1</chem>
Q	Benzoik asit	<chem>O=C(O)c1ccccc1</chem>

N ve P seçilir.

İlk olarak N'nin birincil aromatik amino grubu, sulu hidroklorik asit içinde soğukta sodyum nitrit, $[Na^+]$. $[O^-]N=O$, kullanılarak diazolanır. Böylece **2-karboksibenzendiazonyum iyonu**, $O=C(O)c1ccccc1[N^+]#N$, elde edilir.

Denkleştirilmiş net iyon denklemi şöyledir:

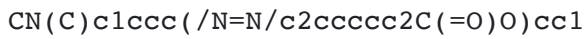


Amino/diazonyum grubu ile karboksil grubu süreç boyunca komşu konumlarda bulunur. Burada nitrit $[O^-]N=O$, hidrojen iyonu $[H^+]$ ve su O şeklindedir; sodyum iyonu, $[Na^+]$, ve klorür iyonu, $[Cl^-]$, seyirci iyonlardır.

Ardından P ile azo kenetlenmesi gerçekleştirilir:



Oluşan ürün **M**, **metil kırmızısı** olup (*E*)-2-[(4-(dimetilamino)fenil)diazenil]benzoik asit olarak gösterilmiştir:



Bölge seçiciliği iki özellikten kaynaklanır:

1. N, karboksil grubunu zaten **oluşacak azo bağına göre orto konumunda** sabitler.
2. P'nin dimetilamino grubu, aromatik halkasını elektrofilik azo kenetlenmesine karşı kuvvetle etkinleştirir. Sterik engeli daha az olan **para konumu**, orto konumlarına tercih edilir.

Mekanizma açısından, P'nin etkinleşmiş aromatik halkası diazonyum grubunun uç azotuna saldırır; saldırıya uğrayan karbondan proton ayrılması aromatikliği yeniden sağlar.

Alternatif O/Q eşleşmesi uygun değildir: Q'nun karboksil grubu halkayı deaktivasyona uğratar ve elektrofilik yer değiştirmeyi meta konumuna yönlendirir; oysa M'nin oluşması için bu gruba göre orto konumunda kenetlenme gerekir.

5.3 — Absorbans değişimi

Şöyle tanımlayalım:

$$m_0 = [M_{trans}]_0, \quad x = [CM_{trans}].$$

Kompleksleşme 1:1 oranında olduğundan,

$$[M_{trans}] = m_0 - x.$$

Konağın soğurması ihmal edildiğinde Beer–Lambert yasasına göre,

$$A = L [\varepsilon_{M_{trans}}(m_0 - x) + \varepsilon_{CM_{trans}}x].$$

Aynı toplam derişimde kompleksleşmemiş konuk içeren referans çözeltisi için,

$$A_0 = L\varepsilon_{M_{trans}}m_0.$$

Bunun sonucunda,

$$\Delta A = A - A_0 = L(\varepsilon_{CM_{trans}} - \varepsilon_{M_{trans}})x.$$

Böylece

$$\Delta A = \alpha [CM_{trans}], \quad \alpha = L(\varepsilon_{CM_{trans}} - \varepsilon_{M_{trans}}).$$

Derişimler mol L^{-1} cinsinden ifade edildiğinde α 'nın birimi L mol^{-1} olur.

5.4 — Büyük fazlalıkta konak derişimi

Konak için madde denkliği şöyledir:

$$[\mathbf{C}]_0 = [\mathbf{C}] + [\mathbf{CM}_{\text{trans}}].$$

En fazla konuğun tamamı kompleksleşebilir; dolayısıyla

$$0 \leq [\mathbf{CM}_{\text{trans}}] \leq [\mathbf{M}_{\text{trans}}]_0.$$

Bu nedenle,

$$0 \leq \frac{[\mathbf{C}]_0 - [\mathbf{C}]}{[\mathbf{C}]_0} \leq \frac{[\mathbf{M}_{\text{trans}}]_0}{[\mathbf{C}]_0} \ll 1.$$

Serbest konak derişimindeki bağıl azalma ihmal edilebilir:

$$[\mathbf{C}] \simeq [\mathbf{C}]_0.$$

5.5 — Absorbansın konak derişimine bağımlılığı

Birleşme sabiti şöyledir:

$$K_t = \frac{[\mathbf{CM}_{\text{trans}}]}{[\mathbf{C}][\mathbf{M}_{\text{trans}}]}.$$

$c_0 = [\mathbf{C}]_0$ yazıp yukarıda elde edilen yaklaşımı kullanırsak,

$$K_t = \frac{x}{c_0(m_0 - x)}.$$

Yeniden düzenlersek,

$$\begin{aligned} x &= K_t c_0 (m_0 - x), \\ x(1 + K_t c_0) &= K_t c_0 m_0, \\ x &= \frac{K_t m_0 c_0}{1 + K_t c_0}. \end{aligned}$$

$\Delta A = \alpha x$ ifadesinde yerine koyunca

$$\Delta A = \alpha \frac{K_t [\mathbf{M}_{\text{trans}}]_0 [\mathbf{C}]_0}{1 + K_t [\mathbf{C}]_0}.$$

İstenen ifadeyle karşılaştırma sonucunda

$$\beta = K_t [\mathbf{M}_{\text{trans}}]_0.$$

K_t 'nin birimi deriřimin tersi olduğundan β boyutsuzdur.

5.6 — K_t 'nin belirlenmesi

5.5'teki ifadenin çarpmaya göre tersini alırsak,

$$\frac{1}{\Delta A} = \frac{1}{\alpha \beta} \frac{1}{[\mathbf{C}]_0} + \frac{K_t}{\alpha \beta}.$$

Böylece $y = 1/\Delta A$ 'nın $X = 1/[\mathbf{C}]_0$ 'a karşı çizilen grafiği için,

$$\text{eğim } s = \frac{1}{\alpha \beta}, \quad \text{düşey eksen kesim noktası } b = \frac{K_t}{\alpha \beta},$$

ve dolayısıyla

$$K_t = \frac{b}{s}.$$

İşaretlenmiş $Y = (100, 4.2)$ ve $Z = (1000, 17.2)$ noktalarını kullanırsak,

$$s = \frac{17.2 - 4.2}{(1000 - 100) \text{ L mol}^{-1}} = 0.014444 \text{ mol L}^{-1}.$$

Düşey eksen kesim noktası şöyledir:

$$b = 4.2 - (0.014444 \text{ mol L}^{-1})(100 \text{ L mol}^{-1}) = 2.7556.$$

Buradan

$$K_t = \frac{2.7556}{0.014444 \text{ mol L}^{-1}} = 190.77 \text{ L mol}^{-1},$$

veya uygun bir hassasiyetle,

$$K_t \approx 1.9 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1}.$$

5.7 — Görünür izomerleşme hız sabiti

Cis konuk, (*Z*)-**metil kırmızısı** veya (*Z*)-**2-[(4-(dimetilamino)fenil)diazenil]benzoik asittir**:

CN(C)c1ccc(/N=N/c2ccccc2C(=O)O)cc1

İnklüzyon kompleksinde bu konuk, β -siklodekstrinin içinde kovalent olmayan etkileşimlerle tutulur. Konuğun SMILES gösterimi, onun konak boşluğu içindeki yerleşimini kodlamaz.

Hızlı kompleksleşme dengesi şu bağıntıyı verir:

$$K_c = \frac{[\mathbf{CM}_{\text{cis}}]}{[\mathbf{C}][\mathbf{M}_{\text{cis}}]},$$

dolayısıyla

$$[\mathbf{CM}_{\text{cis}}] = K_c[\mathbf{C}][\mathbf{M}_{\text{cis}}].$$

Bu nedenle kaybolma hızı şöyledir:

$$r = (k_1 + k_2 K_c[\mathbf{C}])[\mathbf{M}_{\text{cis}}].$$

Cis konuğun toplam derişimi şöyledir:

$$[\mathbf{M}_{\text{cis}}] + [\mathbf{CM}_{\text{cis}}] = (1 + K_c[\mathbf{C}])[\mathbf{M}_{\text{cis}}].$$

Hızı toplam cis derişimine bölersek,

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_1 + k_2 K_c[\mathbf{C}]}{1 + K_c[\mathbf{C}]}.$$

Verilen ifadeyle karşılaştırma sonucunda

$$\gamma = k_1, \quad \delta = K_c.$$

Boyutlar tutarlıdır: γ 'nın birimi s^{-1} , δ 'nin birimi ise L mol^{-1} 'dir.

5.8 — Yarı ömür ifadesinin geçerli olduğu koşullar

Öncelikle, basılı metindeki $\ln(2/\gamma)$ çarpanı $(\ln 2)/\gamma$ olarak düzeltilmelidir. Logaritmanın argümanı boyutlu olamaz ve $\gamma = k_1$ 'in birimi s^{-1} 'dir.

Toplam cis derişimini şöyle tanımlayalım:

$$u = [\mathbf{M}_{\text{cis}}] + [\mathbf{CM}_{\text{cis}}].$$

Serbest konak derişimi sabit kaldığında,

$$-\frac{du}{dt} = k_{\text{obs}}u,$$

ve integral alınmasıyla

$$u(t) = u(0)e^{-k_{\text{obs}}t}.$$

Böylece

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{\text{obs}}}.$$

$[\mathbf{C}] \simeq [\mathbf{C}]_0$ alındığında 5.7'deki ifade şu hâle gelir:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2 (1 + K_c[\mathbf{C}]_0)}{k_1 + k_2 K_c[\mathbf{C}]_0}.$$

Konak derişimine göre istenen doğrusal bağımlılığı elde etmek için paydadaki ikinci terim ihmal edilebilir olmalıdır:

$$k_2 K_c[\mathbf{C}]_0 \ll k_1.$$

Eşdeğer olarak, kompleksleşmiş türlerin izomerleşmesinin toplam hıza katkısı ihmal edilebilir olmalıdır:

$$k_2[\mathbf{CM}_{\text{cis}}] \ll k_1[\mathbf{M}_{\text{cis}}].$$

Bu durumda

$$t_{1/2} \simeq \frac{\ln 2}{k_1} (1 + K_c[\mathbf{C}]_0) = \frac{\ln 2}{\gamma} (1 + K_c[\mathbf{C}]_0).$$

$k_2 = 0$ olduğunda ifade, konak derişiminin sabit kabul edildiği model kapsamında tam olarak geçerlidir. $K_c[\mathbf{C}]_0$ çok büyükse yalnızca $k_2 \ll k_1$ koşulunu istemek yeterli değildir.

Konak fazlalığı yaklaşımı, trans ürünün bağlanmasını da kapsamalıdır. Işınlamadan sonra kayda değer miktarda dönüşmemiş trans konuk kalıyorsa konak fazlalığı, geriye kalan bu trans türleri de içeren **toplam** bağlanabilen konuk miktarına göre sağlanmalıdır.

5.9 — Doğrusal regresyon ve K_c

Yukarıdaki koşullar altında,

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} + \frac{\ln 2}{k_1} K_c[\mathbf{C}]_0.$$

Şöyle yazarsak,

$$t_{1/2} = a + b[\mathbf{C}]_0,$$

şu eşitlikleri elde ederiz:

$$a = \frac{\ln 2}{k_1}, \quad b = aK_c,$$

dolayısıyla

$$K_c = \frac{b}{a}.$$

Tablodaki sekiz nokta için $x_i = [\mathbf{C}]_{0,i}$ ve $y_i = t_{1/2,i}$ olsun. Olağan en küçük kareler yöntemi şu sonucu verir:

$$b = \frac{n \sum x_i y_i - (\sum x_i)(\sum y_i)}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}, \quad a = \frac{\sum y_i - b \sum x_i}{n}.$$

Verilen veriler kullanıldığında,

$$a = 3.0804004 \text{ s}, \quad b = 935.67515 \text{ s L mol}^{-1}.$$

Dolayısıyla istenen grafik, $t_{1/2}$ 'nin $[\mathbf{C}]_0$ 'a karşı çizildiği, bu düşey eksen kesim noktasına ve eğime sahip artan bir doğrudur. R^2 değeri yaklaşık 0.9990'dır.

Birleşme sabiti şöyledir:

$$K_c = \frac{935.67515 \text{ s L mol}^{-1}}{3.0804004 \text{ s}} = 303.75 \text{ L mol}^{-1}.$$

Bu nedenle,

$$K_c \approx 3.0 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1}.$$

Grafikteki yuvarlatılmış katsayılar, $a = 3.1 \text{ s}$ ve $b = 936 \text{ s L mol}^{-1}$, kullanıldığında bu sonuçla tutarlı olan 302 L mol^{-1} değeri elde edilir.

5.10 — Işıkla tetiklenen gözenek açılması için koşullar

Birleşme sabiti K olan bir konuğun, serbest konak derişimi $[\mathbf{C}]$ iken kompleksleşmiş kesri şöyledir:

$$f_{\text{bound}} = \frac{K[\mathbf{C}]}{1 + K[\mathbf{C}]}.$$

Gözeneklerin başlangıçta tıkanması için trans konuğun büyük ölçüde kompleksleşmiş olması gerekir:

$$f_{\text{trans}} \simeq 1 \implies K_t[\mathbf{C}] \gg 1.$$

Işınlamadan sonra cis konuğun büyük ölçüde kompleksleşmemiş olması gerekir:

$$f_{\text{cis}} \simeq 0 \implies K_c[\mathbf{C}] \ll 1.$$

Bu nedenle uygun koşul şöyledir:

$$K_c[\mathbf{C}] \ll 1 \ll K_t[\mathbf{C}],$$

veya eşdeğer olarak,

$$\frac{1}{K_t} \ll [\mathbf{C}] \ll \frac{1}{K_c}.$$

Konak derişimindeki azalma ihmal edilebiliyorsa bu koşul $[\mathbf{C}]_0$ kullanılarak ifade edilebilir.

Bu kısım açıkça $K_c \ll K_t$ olan **başka bir azobenzen bileşiği** ile ilgilidir. 5.6 ve 5.9'da M için belirlenen sayısal sabitler, yüzeye bağlanmış bu bileşik için geçerli değildir.

5.11 — Işınlama dalga boyu

Trans-azobenzene ait kesintisiz soğurma eğrisinin güçlü maksimumu 330 nm'dedir. Bu dalga boyunda cis-azobenzen daha zayıf soğurur.

Bu nedenle başlangıçta trans biçiminde olan konuğun seçici olarak uyarılması şu dalga boyuyla sağlanır:

$$\lambda_1 = 330 \text{ nm}.$$

Bunun sonucunda gerçekleşen trans–cis izomerleşmesi konağa bağlanmayı zayıflatır, siklodekstrin kapaklarını uzaklaştırır ve boyanın salınmasını sağlar.

5.12 — İzleme dalga boyu

Rodamin B'nin güçlü soğurma maksimumu 550 nm'dedir; bu dalga boyunda her iki azobenzen izomerinin soğurması da ihmal edilebilir.

Böylece

$$\lambda_2 = 550 \text{ nm}.$$

Bu dalga boyunda çözeltinin absorbansı, Beer–Lambert yasası uyarınca salınan boyanın derişimini izler:

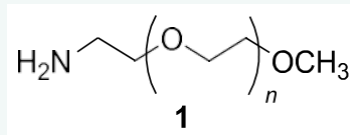
$$A_{550} = \epsilon_{\text{RhB},550} L [\text{RhB}]_{\text{solution}}.$$

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 6: Bir blok kopolimerin karakterizasyonu

Farklı polimerlerin (blokların) birbirine bağlanmasıyla elde edilen blok kopolimerler, kendiliğinden bir araya gelme yeteneği gibi benzersiz özelliklere sahiptir. Bu soruda, bu tür makromoleküllerin sentezi ve karakterizasyonu incelenmektedir.

Birinci bloğun incelenmesi

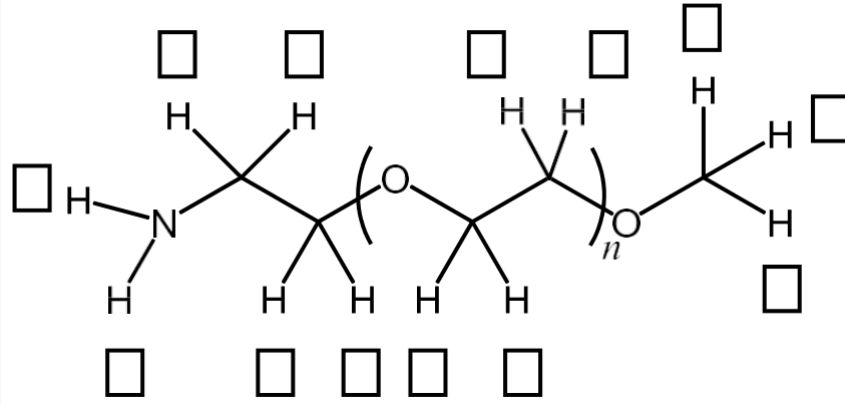


Bu ilk bölümde, suda çözünen homopolimer 1'i (α-metoksi-ω-aminopolietilen glikol) inceleyeceğiz. 1'in ^1H NMR spektrumu (DMSO- d_6 , 60 °C, 500 MHz) aşağıdaki sinyalleri içerir:

İndeks	δ (ppm)	Pik Alanı
a	2.7*	0.6
b	3.3	0.9
c	3.4	0.6
d	~ 3.5	133.7

Tablo 1, $^2\text{D}_2\text{O}$ varlığında 2.7 ppm'deki sinyal kaybolur.

6.1 Tablo 1'deki ^1H NMR sinyallerini (a, b, c, d) karşılık geldikleri protonların her biriyle eşleştirin.

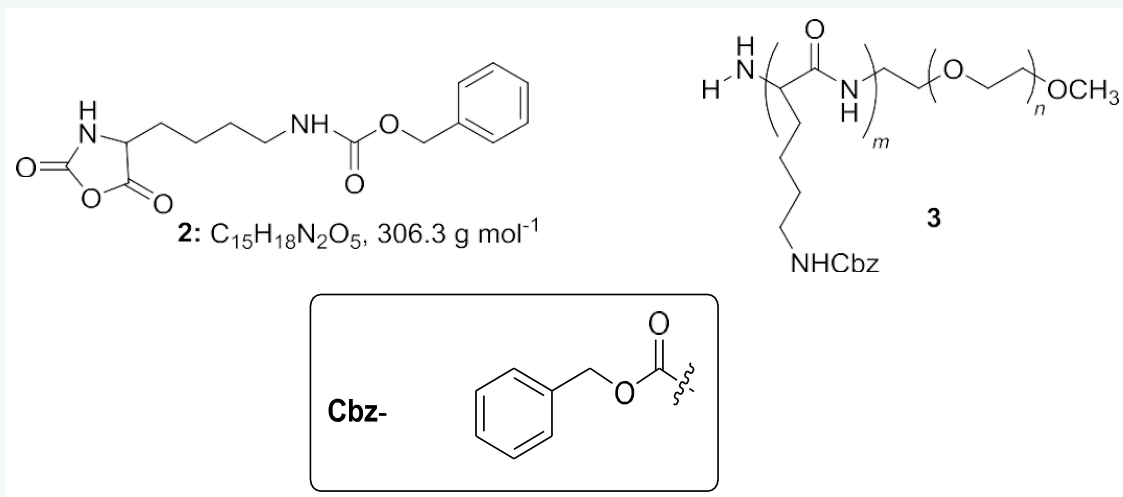


6.2 Ortalama polimerleşme derecesi n 'yi, tekrarlanan birimin NMR pikinin alanı $A_{OC_2H_4}$ ve metil uç grubunun NMR pikinin alanı A_{OCH_3} cinsinden ifade edin. n 'yi hesaplayın.

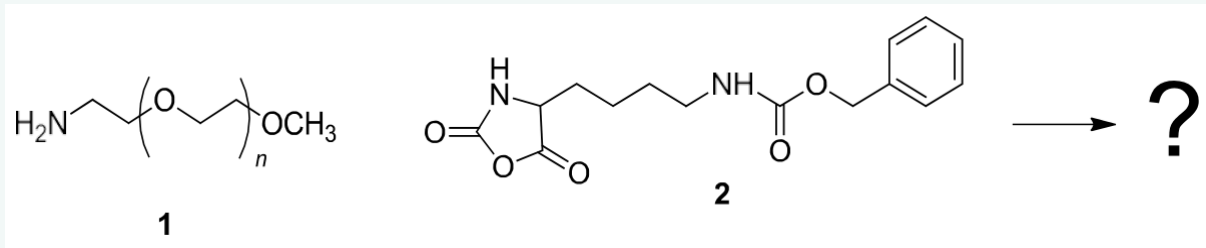
Bir diblok kopolimerin incelenmesi

Kopolimerin ikinci bloğunun sentezi, 1'in 2 (ϵ -(benziloksikarbonil)-lizin *N*-karboksianhidrit) ile tepkimesi yoluyla gerçekleştirilir.

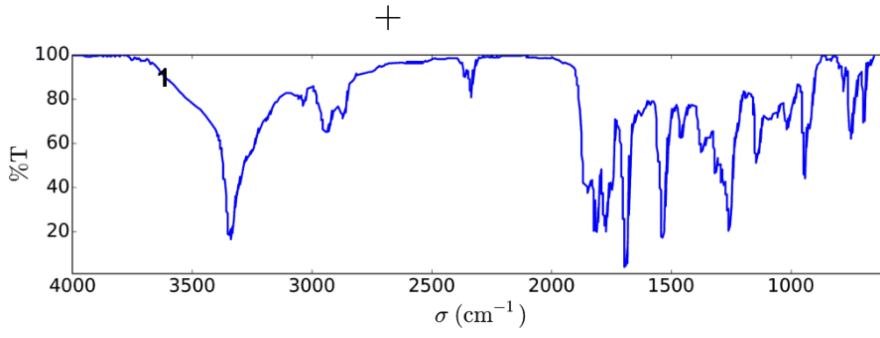
Bu tepkime sonucunda blok kopolimer 3 elde edilir.



6.3 1'in 2'ye katılmasının ilk basamağında oluşan tepkime ara ürününü çizin. Mekanizmanın ikinci basamağı bir gaz molekülü olan **G**'nin oluşumuna yol açar. Bu molekülün yapısını çizin.

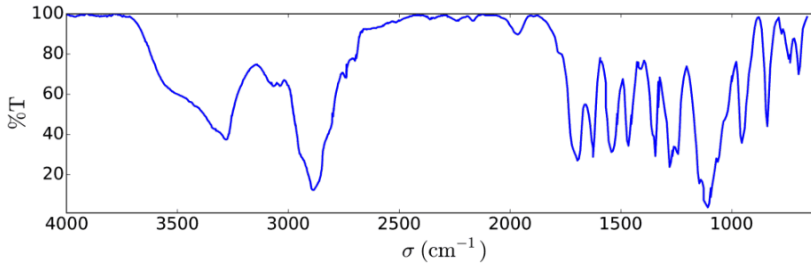


6.4 Bileşikleri karakterize etmek için kızılötesi (IR) ölçümleri yapılır. Üç IR spektrumunu 1, 2 ve 3 bileşikleriyle eşleştirin.



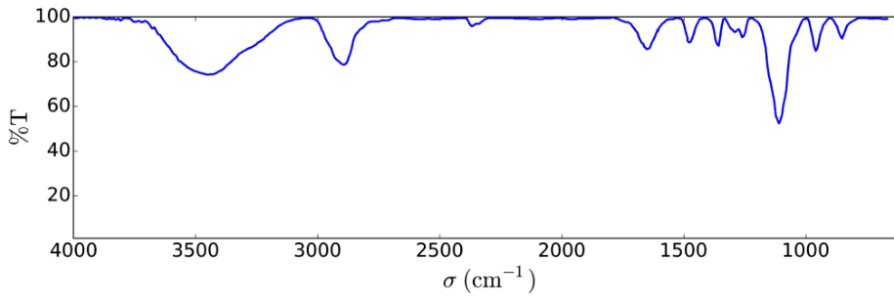
Compound

☐ 1 ☐ 2 ☐ 3



Compound

☐ 1 ☐ 2 ☐ 3



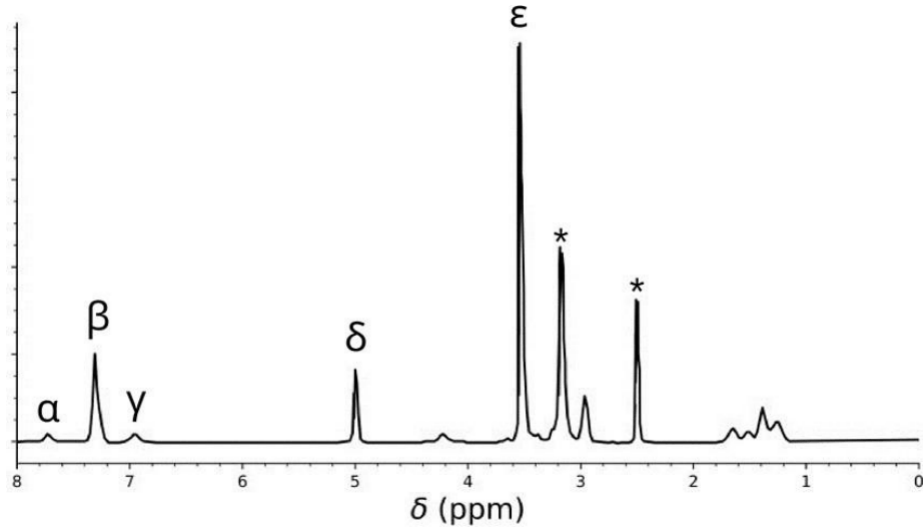
Compound

☐ 1 ☐ 2 ☐ 3

6.5 Kopolimer 3'ün ^1H NMR spektrumu (DMSO- d_6 içinde, 60 °C'de, 500 MHz) Şekil 1'de verilmiştir. Alanları Tablo 2'de verilen NMR sinyallerinin bir kısmını veya tümünü kullanarak ve 2. sorudaki n değerini dikkate alarak kopolimerin sayıca ortalama molar kütleini M_n hesaplayın. Hesaplamalarınızda kullandığınız atom grubunun (gruplarının) etrafına bir çember çizin ve bunlara karşılık gelen sembolleri (α , β ...) belirtin.

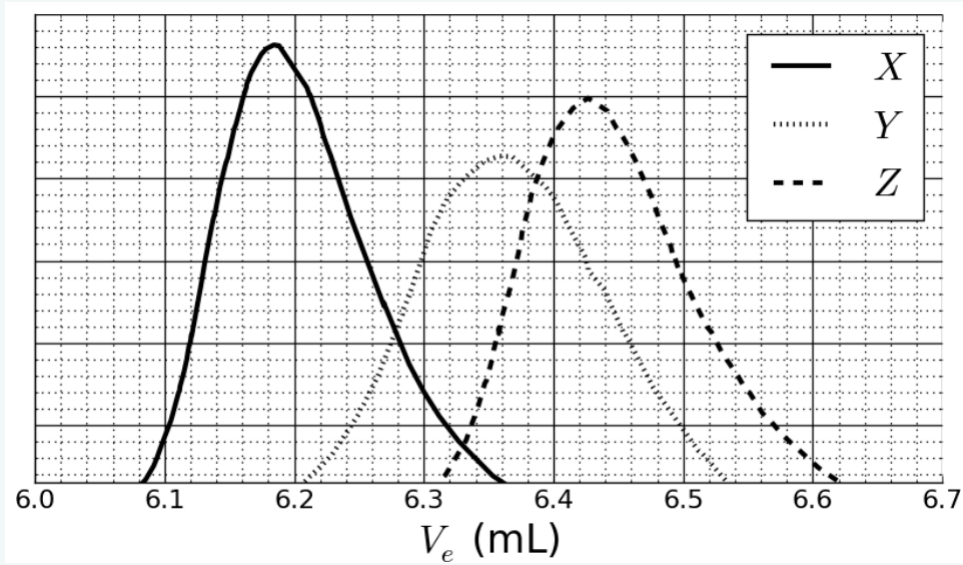
Tablo 2

Pik	Alan
α	22.4
β	119
γ	23.8
δ	47.6
ϵ	622



Şekil 1 – * ile işaretlenmiş sinyaller çözücüye ve suya karşılık gelir.

1'in 2 ile bu tepkimesi, 40 °C'de 20 saat sonunda kopolimer 3a'yı, 25 saat sonunda 3b'yi ve 30 saat sonunda 3c'yi vermiştir. Boyut dışlama kromatografisi (SEC) deneylerinin sonuçları Şekil 2'de sunulmuştur.



Şekil 2 – Elüsyon hacmi V_e 'nin fonksiyonu olarak 3a, 3b ve 3c'nin SEC kromatogramları.

6.6 Şekil 2'deki sinyalleri 3a, 3b ve 3c kopolimerleriyle eşleştirin.

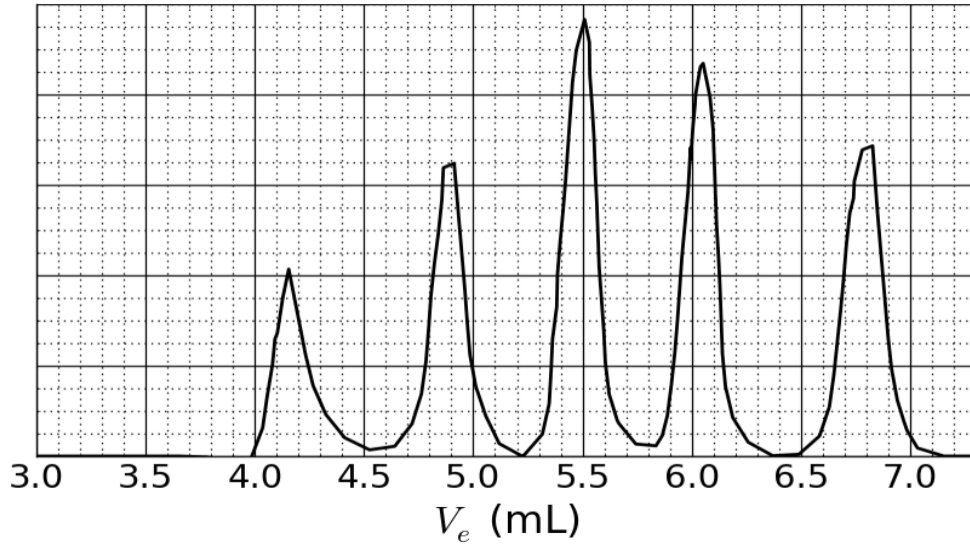
3a: ☐ X ☐ Y ☐ Z

3b: ☐ X ☐ Y ☐ Z

3c: ☐ X ☐ Y ☐ Z

Kromatogramı kalibre etmek amacıyla, kütleleri bilinen standart polimerlerin (3, 30, 130, 700 ve 7000 kg mol⁻¹) bir karışımı incelenmiştir (Şekil 3).

Molar kütle'nin log değeri, elüsyon hacmi V_e 'nin doğrusal bir fonksiyonudur.

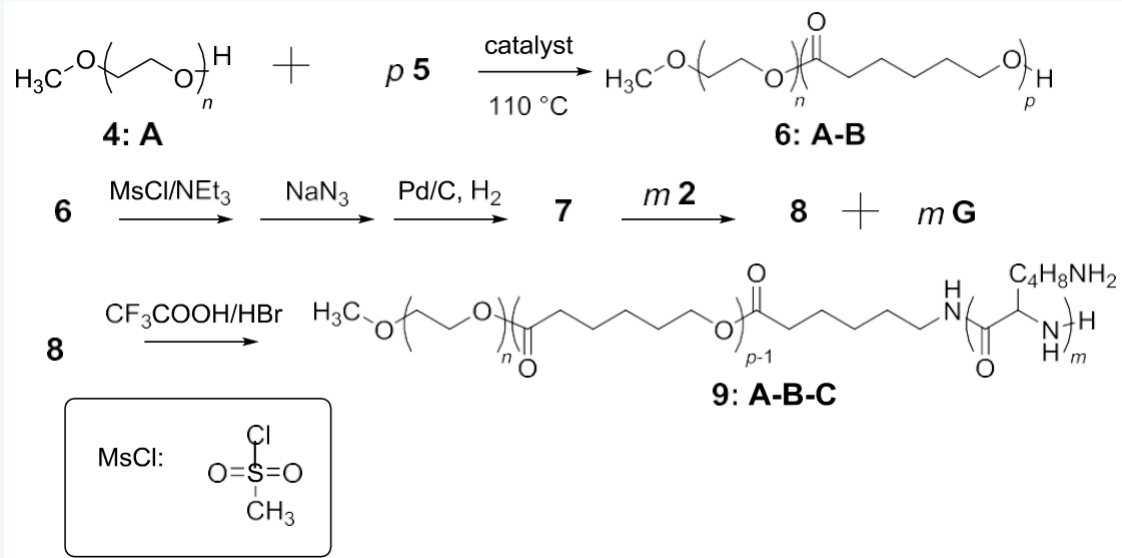


Şekil 3 – Standart karışımının SEC kromatogramı.

6.7 Şekil 2 ve 3'teki SEC eğrilerine dayanarak X eğrisine karşılık gelen polimerin V_e değerini belirleyin ve bu değeri kullanarak ikinci bloğunun polimerleşme derecesini m tahmin edin. Hesaplamanızı ayrıntılı olarak gösterin; hesap makinesi kullanabilir veya grafik çizebilirsiniz.

Triblok kopolimer sentezi

Misel oluşumunu içeren biyolojik uygulamalar için, monomer 5 kullanılarak bir orta blok B'nin eklenmesi yoluyla triblok kopolimer 9 sentezlenebilir.



6.8 5, 7 ve 8'in yapılarını çizin.

6.9 9: A-B-C gibi amfifilik blok kopolimerler, suda (pH = 7) kendiliğinden bir araya gelerek ilaç taşıyıcısı olarak kullanılabilen miseller oluşturdıklarından tıbbi uygulamalarda kullanılabilir. Kopolimerin her bloğunu bir özellik ile eşleştirin. Yalnızca 4 polimer zinciri içeren bir misel şeması çizin.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

Aşağıdaki yapı parçalarında [*], çözümde açıkça tanımlanan zincirin geri kalanını gösterir.

- **6.1:** **a:** her iki amino protonu; **b:** üç metoksi protonu; **c:** amino azotuna doğrudan bağlı karbondaki iki proton; **d:** geriye kalan tüm metilen protonları.
- **6.2:** Gözlenen d pikinin tamamı kullanıldığında,

$$n = \frac{3A_{\text{OC}_2\text{H}_4}}{4A_{\text{OCH}_3}} - \frac{1}{2} = 110.9 \approx 111.$$

- **6.3:** Halkası açılmış ara ürün, N^α -**karbamik asit katılma ürünü**, $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{NC}(\text{CCCCNC}(=\text{O})\text{OCc1ccccc1})\text{C}(=\text{O})\text{N}[*]$ yapısındadır. **Karbondioksit**, $G = \text{CO}_2$, $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ kaybeder.
- **6.4:** Üç spektrum, okuma sırasıyla şu bileşiklere karşılık gelir:

$$2, \quad 3, \quad 1.$$

- **6.5:** Korunmuş lizin bloğu yaklaşık 17 kalıntı içerir:

$$M_n(3) \approx 9.4 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}.$$

Cbz fenil protonları olan β 'yı ve PEG metilen protonları olan ε 'u kullanın; Cbz benzilik metileni olan δ da aynı sonucu verir.

- **6.6:** $3a = Z$, $3b = Y$, $3c = X$.
- **6.7:** $V_e(X) \approx 6.18 \text{ mL}$; bu değer yaklaşık olarak $M_X \approx 1.9 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$ ve $m \approx 52$ verir.
- **6.8:** **5:** ε -kaprolakton, $\text{O}=\text{C}1\text{OCCCCC}1$. **7:** $[*]\text{C}(=\text{O})\text{CCCCCN}$ ile sonlanan, amino uçlu PEG–poli(ε -kaprolakton). **8:** 7'nin uç azotuna m korunmuş lizin kalıntısının eklenmesiyle oluşan PEG–poli(ε -kaprolakton)–poli(N^ε -Cbz-lizin); peptit tekrar birimi $[*]\text{C}(=\text{O})\text{C}(\text{CCCCNC}(=\text{O})\text{OCc1ccccc1})\text{N}[*]$ şeklindedir.
- **6.9:** **A:** nötr hidrofilik PEG. **B:** hidrofobik poli(ε -kaprolakton). **C:** hidrofilik, pozitif yüklü polilizin. Dört B segmentini misel çekirdeğinde bir araya gelmiş, dört A kolu ve dört C kolunu ise suya doğru uzanmış olarak çizin.

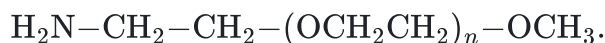
Çözüm

Değişken uzunluktaki polimerlerde tek bir sıradan SMILES, dağılımın tamamını belirtmez. Aşağıda **SMILES oluşturma**, belirtilen dizelerin, bir parça belirtilen tam sayı kadar tekrarlanarak birleştirilmesi anlamına gelir. Eşlik eden formüller bağlanma düzenini ve ortalama tekrar sayılarını tanımlar.

Verilen yapılar, lizin α -karbonlarındaki mutlak stereokimyayı belirtmemektedir. Bu nedenle SMILES dizelerinde bu stereomerkezler belirtilmemiştir; gösterilen tepkimeler bunların konfigürasyonunu korur.

6.1 — Proton sinyallerinin atanması

1 bileşiği olan α -metoksi- ω -aminopolietilen glikolün bağlanma düzeni şöyledir:



SMILES dizesi, metoksi ucundan okunarak $\text{CO} + n$ adet $\text{CCO} + \text{CCN}$ şeklinde oluşturulur.

Sinyal	Atama	Zincir başına proton sayısı	Gerekçe
a, 2.7 ppm	Uç NH_2	2	Bu değişebilir protonlar, döteryum oksit eklenmesinden sonra kaybolur.
b, 3.3 ppm	Uç OCH_3	3	İntegrali, iki protonlu uç gruplardan herhangi birinin integralinin $3/2$ katıdır.
c, 3.4 ppm	$\text{NH}_2\text{—CH}_2$	2	Bu, geriye kalan, ayrı sinyal veren iki protonlu uç metilen grubudur.
d, yaklaşık 3.5 ppm	Diğer tüm metilenler	$4n + 2$	Bunlar, PEG zincirindeki oksijene komşu metilen protonlarıdır.

İstenen çizim için, azota bağlı hidrojenlerin yanındaki her iki kutuya **a**, uç metil hidrojenlerinin yanındaki üç kutunun tümüne **b**, azota doğrudan bağlı metilendeki her iki kutuya **c** ve diğer tüm metilen protonlarının kutularına **d** yazın.

Döteryum oksit ağır sudur; SMILES dizesi $[\text{2H}]\text{O}[\text{2H}]$ şeklindedir. Amino hidrojeninin döteryumla yer değiştirmesi, bu çekirdekleri proton NMR spektrumundan kaldırır.

6.2 — Birinci bloğun polimerleşme derecesi

Zincir başına bir protona karşılık gelen integral q olsun. Metoksi grubu için

$$A_{\text{OCH}_3} = 3q.$$

Çizilen yapı, n oksietilen biriminin yanı sıra parantezlerin dışında oksijene komşu bir uç metilen grubu içerir. Bu nedenle d pikinin tamamı için

$$A_d = (4n + 2)q.$$

Dolayısıyla,

$$\frac{A_d}{A_{\text{OCH}_3}} = \frac{4n + 2}{3},$$

ve

$$n = \frac{1}{4} \left(\frac{3A_d}{A_{\text{OCH}_3}} - 2 \right).$$

Sayısal olarak,

$$n = \frac{1}{4} \left(\frac{3(133.7)}{0.9} - 2 \right) = 110.9167 \approx 111.$$

Eğer $A_{\text{OC}_2\text{H}_4}$, **yalnızca** parantez içindeki tekrar birimlerini içerecek şekilde önceden düzeltilmiş bir integrali ifade ediyorsa,

$$A_{\text{OC}_2\text{H}_4}^{\text{repeat}} = A_d - \frac{2}{3}A_{\text{OCH}_3}, \quad n = \frac{3A_{\text{OC}_2\text{H}_4}^{\text{repeat}}}{4A_{\text{OCH}_3}}.$$

Böylece, bilinen tekrar birimi/uç grup oranı ile uç grup düzeltmesi yapılmış ifade birbiriyle tutarlıdır.

6.3 — Halka açılması ve gaz çıkışı

Şu tanımları yapalım:

$$P = \text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_3, \quad R = (\text{CH}_2)_4\text{NH—C(=O)—O—CH}_2\text{—C}_6\text{H}_5.$$

Buna göre başlatıcı amin $P-NH_2$ şeklindedir. Benziloksikarbonil, yani **Cbz**, koruyucu grubunun bağlanma parçasını gösteren SMILES dizesi [*]C(=O)OCc1ccccc1 şeklindedir.

2 bileşiği olan N^ϵ -Cbz-lizin N -karboksianhidridin SMILES dizesi şöyledir:

O=C1OC(=O)C(CCCCNC(=O)OCc2ccccc2)N1

Amin, amino asidin karboksil grubundan türeyen karbonile, yani α -karbonuna komşu halka karboniline saldırır. Karbonilin π elektronları oksijene kayar.

Elementer basamak düzeyinde, ilk oluşan **zwitteriyonik tetrahedral katılma ara ürünü** şöyledir:

O=C1OC([O-])([NH2+][*])C(CCCCNC(=O)OCc2ccccc2)N1

Burada $[*]$, P' 'dir. Bunu çizmek için beş üyeli halkayı koruyun, saldırıya uğrayan karbonili O^- taşıyan tetrahedral bir karbonla değiştirin ve saldıran $NH_2^+ - P$ grubunu bu karbona bağlayın.

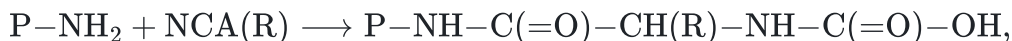
Bu ara ürünün çökmesi, halkanın açıl-oksijen bağı kırar. Proton aktarımı, **halkası açılmış N^α -karbamik asit katılma ürününü** verir:



SMILES dizesi şöyledir:

O=C(O)NC(CCCCNC(=O)OCc1ccccc1)C(=O)N[*]

Bu, gaz oluşturan basamağın hemen öncesindeki ara üründür. Oluşumu ve bozunması şöyle yazılabilir:



burada $NCA(R)$, monomer 2'yi gösterir.

İlk eklenme ürünü olan N^ϵ -**Cbz-lizinin PEG amidi** şu SMILES dizisine sahiptir:

NC(CCCCNC(=O)OCc1ccccc1)C(=O)N[*]

Yeni oluşan amino grubu başka bir monomere saldırarak peptit bloğunu uzatabilir. Zincire katılan her monomer başına bir gaz molekülü açığa çıkar.

Dolayısıyla **G, karbondioksittir**, CO_2 ; SMILES dizesi O=C=O şeklindedir. Bunu, $O-C-O$ açısı 180° olan doğrusal bir molekül olarak çizin.

Toplam polimerleşme tepkimesi şöyledir:



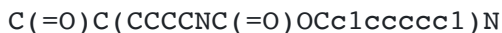
6.4 — IR spektrumlarının belirlenmesi

Okuma sırasına göre spektrum	Bileşik	Ayırt edici özellikler
Birinci spektrum	2	Cbz karbamat karboniliyle birlikte, yaklaşık $1850-1780\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde halkalı anhidridin güçlü, yüksek frekanslı karbonil bantları.
İkinci spektrum	3	1100 cm^{-1} yakınındaki güçlü PEG eter soğurmasıyla birlikte peptit/karbamat karbonil ve amit bantları.
Üçüncü spektrum	1	Güçlü eter soğurması ve amino grubu soğurması; ancak güçlü bir karbonil bandı yoktur.

Halka açılması, 2'nin halkalı anhidrit fonksiyonel grubunu tüketir ve 3'te peptit amit bağları oluşturur. Bileşik 1 karbonil grubu içermez.

6.5 — NMR'den sayıca ortalama molar kütle

3 bileşiği PEG–blok–poli(N^ϵ -Cbz-lizin) yapısındadır. SMILES dizesi, bileşik 1 için oluşturulan SMILES dizisine aşağıdaki parçanın m kopyasının eklenmesiyle elde edilir:



Aşağıdaki değişmeyen proton sinyalleri yeterlidir:

Sinyal	Grup	Zincir başına proton sayısı
β , yaklaşık 7.3 ppm	Cbz fenil grupları	$5m$
δ , yaklaşık 5.0 ppm	Cbz benzilik $OCH_2C_6H_5$ grupları	$2m$
ϵ , yaklaşık 3.5 ppm	PEG'in oksijene komşu metilenleri	$4n + 2$

İki Cbz sinyali normalleştirmeden sonra tam olarak uyuşur:

$$\frac{A_\beta}{5} = \frac{119}{5} = 23.8, \quad \frac{A_\delta}{2} = \frac{47.6}{2} = 23.8.$$

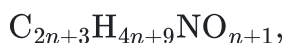
$n \approx 111$ kullanıldığında,

$$m = \frac{A_\beta/5}{A_\epsilon/(4n+2)} = \frac{119/5}{622/446} = 17.07 \approx 17.$$

Yalnızca parantez içindeki PEG tekrar birimlerinin kullanılması ve uç metilenin iki protonunun ihmal edilmesi $m = 16.99$ verir; raporlanan sonuç yine aynıdır.

İstenen çemberler için **Cbz fenil halkalarını ve bunların beş aromatik hidrojenini β , 3.5 ppm sinyaline katkıda bulunan PEG metilen gruplarını** ise ϵ olarak işaretleyin. Cbz benzilik metilen grupları da ayrıca çember içine alınarak δ ile etiketlenebilir.

Başlatıcı 1'in molekül formülü



olduğundan molar kütlesi

$$M(1) = nM(C_2H_4O) + M(C_3H_9NO) \approx 44.05n + 75.11.$$

$n = 111$ için,

$$M(1) \approx 4965 \text{ g mol}^{-1}.$$

Zincire katılan her monomer bir karbondioksit molekülü kaybeder. Bu nedenle korunmuş lizin kalıntısının formülü $C_{14}H_{18}N_2O_3$, molar kütlesi ise

$$M_{\text{residue}} = M(2) - M(CO_2) = 306.3 - 44.0 = 262.3 \text{ g mol}^{-1}.$$

Böylece

$$M_n(3) = M(1) + mM_{\text{residue}},$$

$$M_n(3) \approx 4965 + 17.07(262.3) \approx 9.44 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}.$$

Uygun hassasiyetle,

$$M_n(3) \approx 9.4 \text{ kg mol}^{-1}.$$

6.6 — SEC eğrilerinin atanması

Boyut dışlama kromatografisinde, daha büyük polimer yumakları daha az sayıda gözenek içine girer ve daha küçük hacimlerde elüe olur.

Polimerleşme ilerledikçe ikinci blok büyür. Dolayısıyla, belirtilen karşılaştırma koşullarında,

$$M(\mathbf{3c}) > M(\mathbf{3b}) > M(\mathbf{3a}),$$

ve elüsyon hacimleri ters sıradadır.

Önce X, ardından Y ve son olarak Z elüe olduğundan,

$$\mathbf{3a} = Z, \quad \mathbf{3b} = Y, \quad \mathbf{3c} = X.$$

6.7 — İkinci bloğun uzunluğunun SEC ile tahmini

X eğrisinin maksimumu yaklaşık olarak

$$V_e(X) \approx 6.18 \text{ mL}.$$

Standartları, en küçük elüsyon hacmindeki en büyük kütleden en büyük hacimdeki en küçük kütleye doğru atayın. Şekil 3'ten okunan yaklaşık değerler şöyledir:

V_e / mL	$M / \text{kg mol}^{-1}$
4.15	7000
4.90	700
5.50	130
6.05	30
6.80	3

Bu beş noktaya doğrusal uyum uygulanması şu sonucu verir:

$$\log_{10} \left(\frac{M}{\text{kg mol}^{-1}} \right) \approx 9.046 - 1.258 \frac{V_e}{\text{mL}}.$$

$V_e = 6.18 \text{ mL}$ için,

$$M_X \approx 10^{9.046 - 1.258(6.18)} \approx 18.7 \text{ kg mol}^{-1}.$$

PEG başlatıcısının katkısı çıkarılıp korunmuş lizin kalıntısının kütlesine bölündüğünde

$$m_X = \frac{M_X - M(1)}{M_{\text{residue}}},$$
$$m_X \approx \frac{18\,700 - 4965}{262.3} \approx 52.$$

Böylece

$$m_X \approx 5.2 \times 10^1.$$

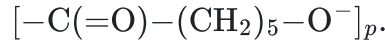
Bu, SEC pikiyle ilişkili, grafiğe dayalı bir tahmindir. Hassasiyeti, ara hesaplamalarda gösterilen basamakların düşündürdüğünden daha düşüktür.

6.8 — 5, 7 ve 8'in yapıları

Bileşik 5, ϵ -kaprolaktondur; oksepan-2-on olarak da adlandırılır:

O=C1OCCCCC1

Bir karbonil karbonu, bir halka oksijeni ve beş metilen karbonu içeren yedi üyeli bir halkalı ester çizin. Bunun halka açılma polimerleşmesi şu poliester bloğunu verir:

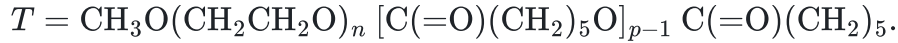


Lakton, küçük bir molekül kaybı olmadan zincire katılır:



Bu, 4'ün p adet 5 molekülüyle tepkimeye girerek 6'yı oluşturmasıdır.

Kısa yapı formülleri için şu tanıımı yapalım:



Bu durumda bileşik 6, $T-OH$ şeklindedir.

Bileşik 7, buna karşılık gelen amino uçlu PEG–poli(ε-kaprolakton)dur:

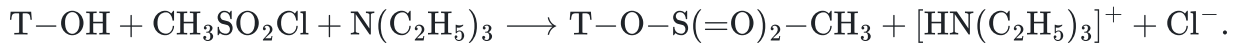


SMILES dizesi şu şekilde oluşturulur:

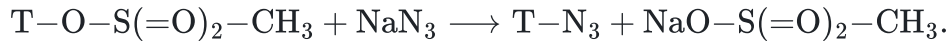
- CO;
- ardından n adet CCO;
- ardından $p - 1$ adet C(=O)CCCCCO;
- ardından C(=O)CCCCCN.

Üç dönüşüm, uç hidroksil grubunun yerine bir amino grubu getirir.

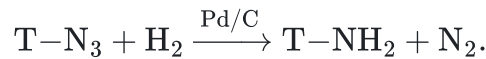
İlk olarak mesilleme, alkolü etkinleştirir:



Ardından azit, metansülfonatın yerini alır:



Son olarak katalitik hidrojenleme, organik azidi indirger:

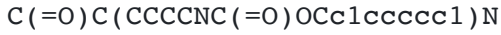


İlgili türler ve SMILES dizeleri şöyledir:

Tür	SMILES
Metansülfonil klorür	CS(=O)(=O)Cl
Trietilamin	CCN(CC)CC
Trietilamonyum klorür	CC[NH+](CC)CC.[Cl-]
Polimer metansülfonat, $[*] = T$	$[*]OS(=O)(=O)C$
Sodyum azit	$[Na+] \cdot [N-]=[N+]=[N-]$
Polimer azit, $[*] = T$	$[*]N=[N+]=[N-]$
Sodyum metansülfonat	$[Na+] \cdot CS(=O)(=O)[O-]$
Hidrojen	$[H][H]$
Azot	N#N

Bileşik 8, PEG–poli(ε-kaprolakton)–poli(N^{ϵ} -Cbz-lizin)dir:

SMILES dizesi, 7 için oluşturulan tam dizeye aşağıdaki parçanın m kopyasının eklenmesiyle oluşturulur:

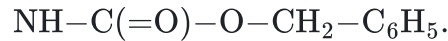


Böylece 7'nin uç azotu, B ve C bloklarını birleştiren amit azotu hâline gelir. Peptit bloğunun diğer ucu amino grubu olarak kalır.

Denkleştirilmiş zincir uzama tepkimesi şöyledir:



8'i çizmek için sorudaki 9 yapısını alın ve **lizin yan zincirlerindeki her NH_2 grubunu** şu grupla değiştirin:

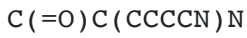


Son asit işlemi bu Cbz gruplarını uzaklaştırır. 9 yapısında gösterilen nötr amin grupları için yazıldığında, koruyucu grubun ayrılmasının denkliği şöyledir:



Hidrojen bromürün SMILES dizesi Br ; asidik çözücü olan trifloroasetik asidinki $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{F})(\text{F})\text{F}$; yan ürün benzil bromürünki ise BrCc1ccccc1 şeklindedir. Asidik tepkime karışımında, açığa çıkan aminler ilave asit tarafından protonlanır.

PEG–poli(ε-kaprolakton)–polilizin olan **9**'un nötr bağlanma düzeni, aşağıdaki parçanın m kopyasının



7 için oluşturulan dizeye eklenmesiyle elde edilir.

6.9 – Blok özellikleri ve dört zincirli misel

Blok	Kimyasal kimliği	Temsilî tekrar birimi SMILES dizesi	pH 7'deki özelliği
A	Polietilen glikol	$[\text{*}]\text{CCO}[\text{*}]$	Hidrofilik ve elektriksel olarak nötr
B	Poli(ε-kaprolakton)	$[\text{*}]\text{C}(=\text{O})\text{CCCCCO}[\text{*}]$	Hidrofobik ve elektriksel olarak nötr
C	Polilizin	$[\text{*}]\text{C}(=\text{O})\text{C}(\text{CCCC}[\text{NH}_3^+])\text{N}[\text{*}]$	Hidrofilik ve pozitif yüklü

PEG, eter oksijenleri üzerinden hidratlanır. Kaprolakton bloğu uzun metilen dizileri içerir ve hidrofobik misel çekirdeğinde bulunmayı tercih eder. Lizin yan zincirlerinin amino grupları pH 7'de büyük ölçüde protonlanarak $-\text{NH}_3^+$ grupları ve hidratlanmış, katyonik bir blok oluşturur. Serbest uç amino grubu da protonlanabilir.

İstenen **dört zincirli misel** için aşağıdaki düzenlemeyi çizin:

1. Hidrofobik çekirdeği temsil eden bir çember çizin.
2. İçine, B_1 'den B_4 'e kadar etiketlenmiş, tam olarak dört katlanmış B segmenti yerleştirin.
3. Her i zinciri için hem A–B hem de B–C birleşme noktalarını çekirdek yüzeyinin yakınına yerleştirin.
4. Bir hidratlanmış A_i kolunu ve bir pozitif yüklü C_i kolunu dışarıya, suya doğru uzatın.

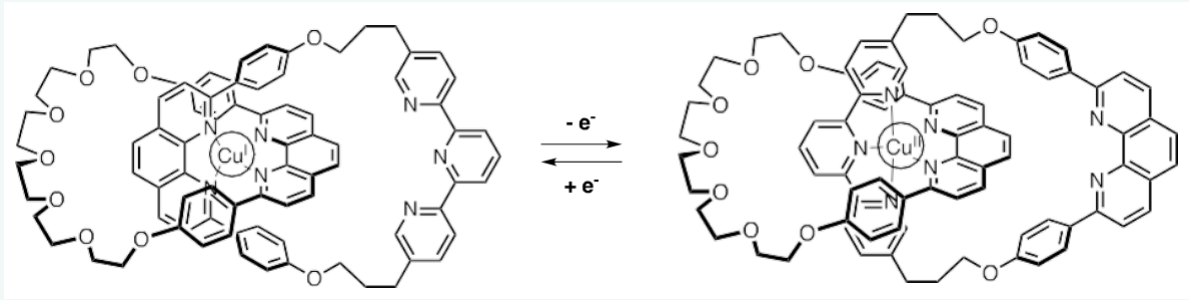
Böylece her kesintisiz zincir dışarıdaki bir A kolundan, içeride gömülü bir B segmentinden geçerek dışarıdaki bir C koluna uzanır. Çizim **çekirdekte dört B segmenti ve dışarıda sekiz hidrofilik kol içerir: dört A ve dört C**. C kolları boyunca pozitif yükleri işaretleyin.

SMILES, her zincirin kovalent bağlanma düzenini tanımlar; bu katlanmış konformasyonu veya kovalent olmayan misel oluşumunu temsil etmez.

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

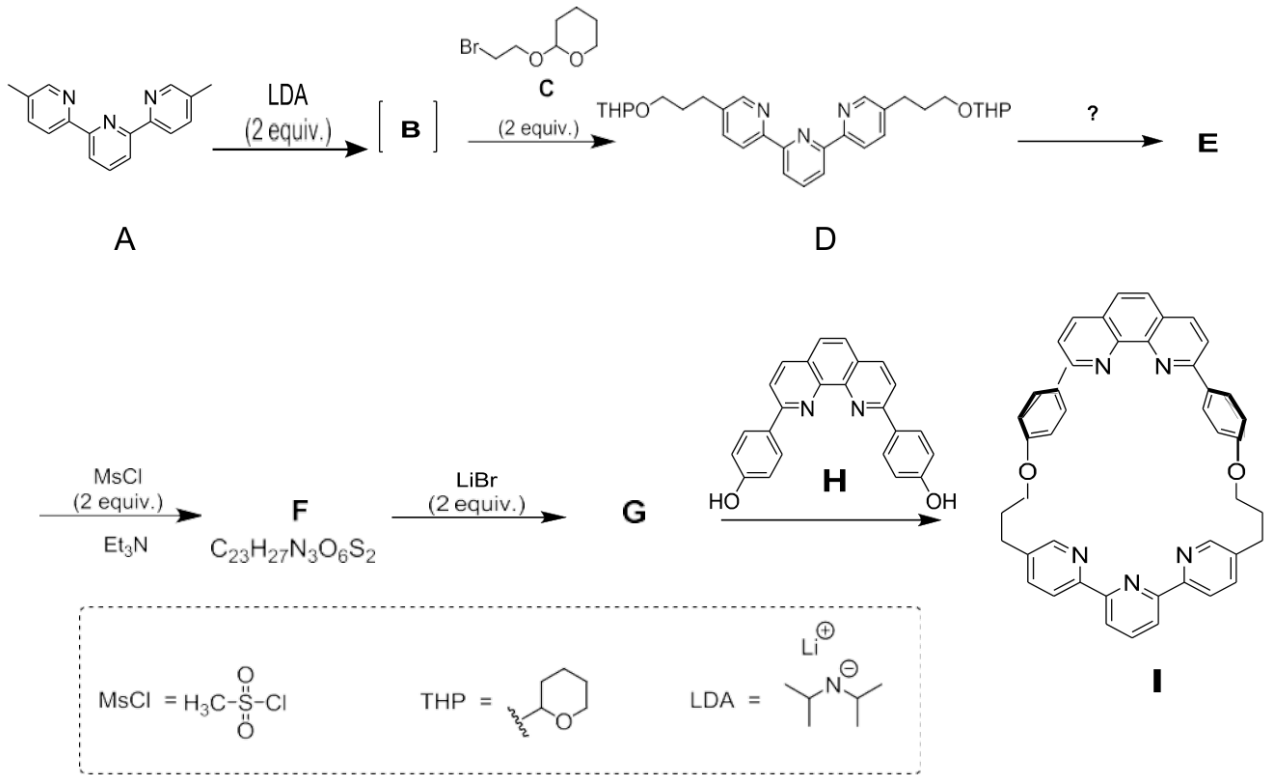
Soru 7: Bir [2]katenanda halka hareketi

2016 yılında Nobel Kimya Ödülü, "moleküler makinelerin tasarımı ve sentezi" için J.-P. Sauvage, Sir J. F. Stoddart ve B. L. Feringa'ya verildi. Birbirine kenetlenmiş iki halkadan oluşan bir molekül olan [2]katenan, bunlara bir örnektir. Bu sistemde, makrohalkalardan biri tek bir fenantrolin (iki dişli) ligandı, diğeri ise iki ligand içerir: bir fenantrolin ve bir terpiridin (üç dişli) ligandı. Bir bakır iyonu, her makrohalkadan bir ligand tarafından koordine edilir. Bakırın yükseltgenme basamağına (+I veya +II) bağlı olarak iki konfigürasyon elde edilir (Şek. 1).



Şek. 1 – Bir [2]katenandaki bir halkanın çoklu kararlılığı.

Makrohalkanın sentezi aşağıdaki gibidir:



7.1 **B**'nin yapısını çiziniz.

7.2 **E**, **F** ve **G**'nin yapılarını çiziniz.

7.3 Aşağıdaki tepkime koşullarından hangisinin veya hangilerinin **D**'den **E** elde edilmesini sağlayabileceğini seçiniz.

- ☐ H^+ , H_2O
- ☐ OH^- , H_2O
- ☐ NaBH_4 , CH_3OH
- ☐ H_2 , Pd/C, THF

İlgili kutuyu işaretleyiniz.

7.4 Sentez stratejisinde MsCl, aşağıdakilerden hangisini elde etmek için kullanılır?

- ☐ bir ayrılan grup
- ☐ bir koruyucu grup
- ☐ bir deaktive edilmiş grup
- ☐ bir yönlendirici grup

İlgili kutuyu işaretleyiniz.

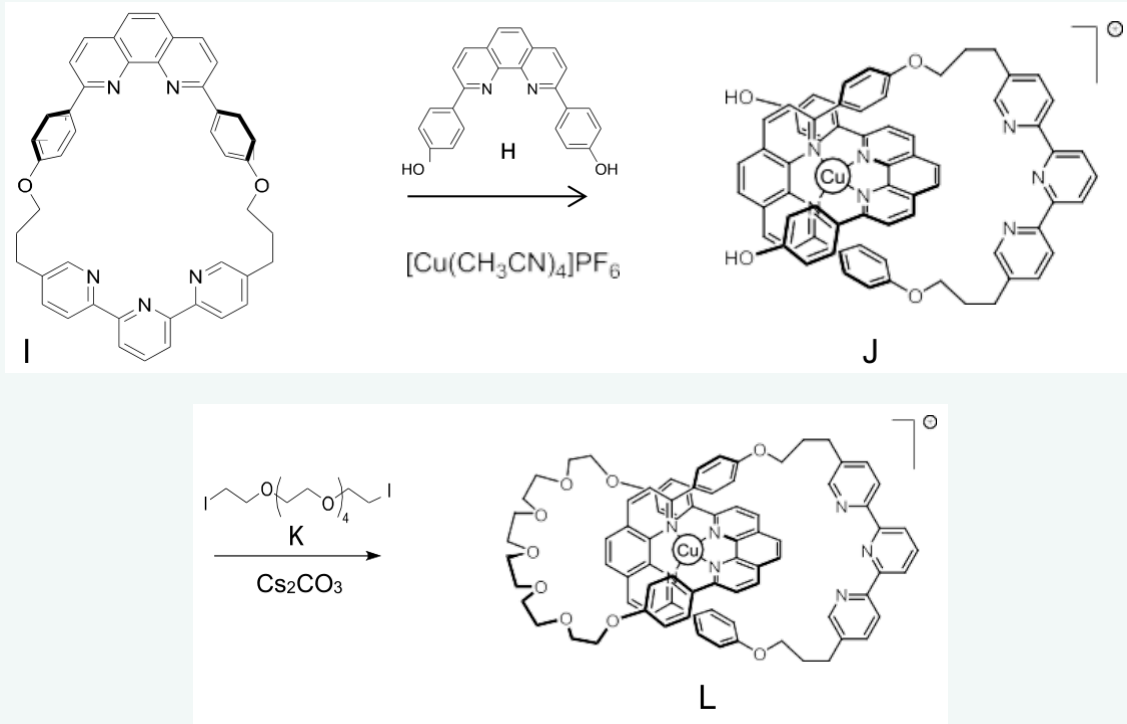
7.5 **G**, **F** ile LiBr'nin aseton içindeki tepkimesinden elde edilir. Bu tepkime:

- ☐ elektrofilik aromatik yer değiştirme,
- ☐ nükleofilik aromatik yer değiştirme,
- ☐ $\text{S}_{\text{N}}1$
- ☐ $\text{S}_{\text{N}}2$

İlgili kutuları işaretleyiniz.

7.6 F → G tepkimesinin hız belirleyici basamağının geçiş durumunu, üç boyutlu geometrisini göstererek çiziniz. Yalnızca bir tepkime merkezini gösteriniz. Ana karbon zinciri bir R grubu olarak gösterilebilir.

[2]katenan **L**'nin sentezinde bir bakır kompleksinin şablon etkisinden yararlanılır:



7.7 $Cu(0)$ 'ın temel hâlde tam elektron dizilimini yazınız. **J** kompleksindeki Cu 'nun yükseltgenme basamağını belirtiniz ve **J**'ye karşılık gelen serbest iyondaki Cu 'nun elektron dizilimini yazınız.

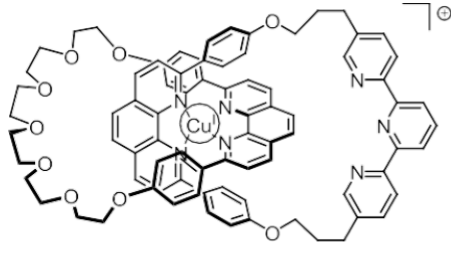
7.8 **L**'deki bakır ionunun geometrisini seçiniz. Bakır merkezi çevresindeki ligandların ideal bir geometriye sahip olduğunu varsayarak, kristal alan kuramına göre d orbitallerinin elektronik enerji düzeylerini çiziniz. Orbital diyagramını doldurunuz. Bu kompleks için spinin (S) en büyük değerini belirtiniz. **L**'deki Cu 'nun geometrisi:

- ☐ oktahedral,
- ☐ tetrahedral,
- ☐ kare düzlemsel,
- ☐ üçgen çift piramidal.

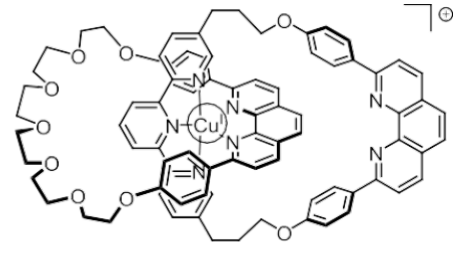
7.9 Aşağıdaki bileşiklerden, serbest [2]katenanı elde etmek için **L**'deki bakır ionunu uzaklaştırabilenleri seçiniz (ilgili kutuları işaretleyiniz):

- ☐ CH_3CN
- ☐ NH_4PF_6
- ☐ KCN
- ☐ tren

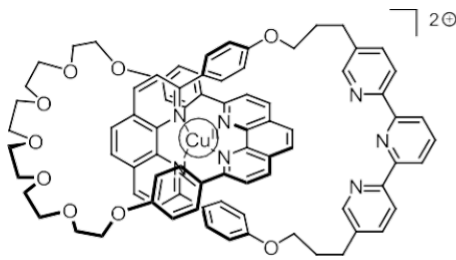
[2]katenan **L**'de bakır iyonu, (+I) veya (+II) olmak üzere iki yükseltgenme basamağında bulunabilir ve bunların her biri farklı bir koordinasyon küresine sahiptir (sırasıyla dört veya beş koordinasyonlu).



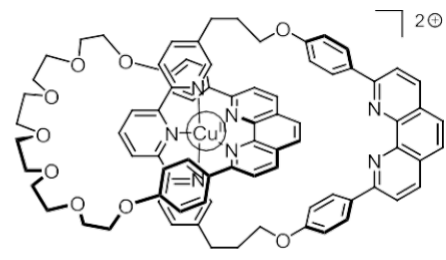
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$



$\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$



$\text{Cu}^{\text{II}}\text{N}_4$



$\text{Cu}^{\text{II}}\text{N}_5$

Şek. 2 – [2]katenat L'nin durumları

$\text{Cu}(\text{I})$ komplekslerinin kararlılığı, elektronik yapıları bir soy gazınlıkla karşılaştırılarak değerlendirilebilir.

7.10 Boşlukları bir sayı yazarak veya işaret koyarak doldurunuz:

- $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ kompleksinde metalin koordinasyon küresinde □ (sayı) elektron bulunur.
- $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$ kompleksinde metalin koordinasyon küresinde □ (sayı) elektron bulunur.
- $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ kompleksi (işaretleyiniz):

- $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$ kompleksinden daha kararlıdır veya
- $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$ kompleksinden daha az kararlıdır.

7.11 Düz çizgili kutuları Şek. 2'deki ilgili komplekslerin gösterimleriyle doldurunuz ve kesikli çizgili kutular için aşağıdaki gösterimleri kullanarak sistemin elektrokimyasal kontrolünü sağlayacak diziyi tamamlayınız:



(dönme) ; $+e^-$; $-e^-$.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

Burada **terpiridin**, 2, 2' : 6', 2''-terpiridin iskeletini ifade eder. İstenen her yapının ilk tanımlandığı yerde SMILES gösterimi verilmiştir; sonraki harf etiketleri bu yapılara karşılık gelir.

- **7.1 — B:** A'nın, her iki metil sübstitüentinin de $-\text{CH}_2-$ karbanyonlarına dönüştürüldüğü dilityum türevi: **5,5''-bis(lityometil)-2,2':6',2''-terpiridin**.

SMILES: [Li+].[Li+].[CH2-]c1ccc(-c2cccc(-c3ccc([CH2-])cn3)n2)nc1

- **7.2 — E, F ve G:**

- **E:** 5,5''-Bis(3-hidroksipropil)-2,2':6',2''-terpiridin.

SMILES: OCCc1ccc(-c2cccc(-c3ccc(CCO)cn3)n2)nc1

- **F:** 5,5''-Bis[3-(metansülfoniloksi)propil]-2,2':6',2''-terpiridin.

SMILES: CS(=O)(=O)OCCc1ccc(-c2cccc(-c3ccc(CCCOS(=O)(=O)C)cn3)n2)nc1

- **G:** 5,5''-Bis(3-bromopropil)-2,2':6',2''-terpiridin.

SMILES: BrCCc1ccc(-c2cccc(-c3ccc(CCCBr)cn3)n2)nc1

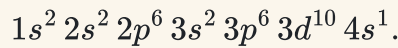
- **7.3:** Yalnızca H^+ , H_2O seçilmelidir: sulu asit, THP koruyucu gruplarını uzaklaştırır.

- **7.4:** Bir ayrılan grup seçilmelidir.

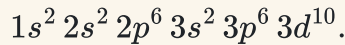
- **7.5:** Yalnızca $\text{S}_{\text{N}}2$ seçilmelidir.

- **7.6:** $\text{Br}\cdots\text{C}\cdots\text{O}$ aynı doğru üzerinde olacak şekilde, kısmen oluşmuş $\text{C}-\text{Br}$ ve kısmen kırılmış $\text{C}-\text{O}$ bağlarını içeren bir $\text{S}_{\text{N}}2$ geçiş durumu çizilmelidir. Karbonun R, H ve H sübstitüentleri bu eksene dik bir düzlemde bulunur.

- **7.7:** Bakır atomu, $[\text{Cu}]$:



J'deki bakır +I yükseltgenme basamağındadır. Serbest bakır(I) iyonunun, $[\text{Cu}^+]$, elektron dizilimi şöyledir:



- **7.8: Tetrahedral;** altta e orbitalleri ve üstte t_2 orbitalleri bulunur, doluluk $e^4 t_2^6$ şeklindedir. Her d orbitalinde iki elektron vardır; $S_{\text{max}} = 0$.

- **7.9: KCN ve tren** seçilmelidir:

- Potasyum siyanür: $[\text{K}^+].[\text{C}^-]\# \text{N}$

- Tris(2-aminoetil)amin, tren: NCCN(CCN)CCN

- **7.10: 18 elektron, 20 elektron ve $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ daha karardır.** Metalin iç kabuk elektronları da dâhil edildiğinde, karşılık gelen etkin atom numaraları 36 ve 38'dir.

- **7.11:** Döngü şöyledir:



Çözüm

7.1 — B'nin oluşumu ve yapısı

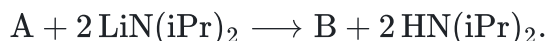
A bileşiği **5,5''-dimetil-2,2':6',2''-terpiridin** olup SMILES gösterimi şöyledir:

Cc1ccc(-c2cccc(-c3ccc(C)cn3)n2)nc1.

Lityum diizopropilamid, **LDA**, güçlü ve sterik engelli bir bazdır:

[Li+].CC(C)[N-]C(C)C.

Her bir eşdeğeri, metil sübstituentlerinden birinden bir proton uzaklaştırır. İki eşdeğer kullanıldığında her iki metil grubu da piridilmetil karbanyonlarına dönüşür:



Eşlenik asit **diizopropilamin**, $\text{CC}(\text{C})\text{NC}(\text{C})\text{C}$, olur.

B'yi çizmek için üç piridin halkasının tümünü ve aralarındaki bağlantıları **A**'dakiyle tamamen aynı tutunuz ve her $-\text{CH}_3$ grubunu $-\text{CH}_2^-$ ile değiştiriniz. İki Li^+ karşı iyonunu da ekleyiniz. Cevaplar bölümündeki iyonik SMILES gösterimi, lityumun koordinasyonunu veya agregasyonunu belirtmez.

Elektrofil **C**, **2-(2-bromoetoksi)tetrahidro-2H-pirandır**:

BrCCOC1CCCCO1.

Her karbanyon, bu bileşiğin brom bağlı birincil karbonuna saldırır:



Bunun sonucunda **D**'deki her kol şöyledir:



Başlangıçtaki metil karbonu ilk metilen grubunu, **C** ise sonraki ikisini sağlar.

7.2 — E, F ve G'nin yapıları

Bu dönüşümler boyunca terpiridin iskeleti ve üçer karbonlu iki yan zincir değişmeden kalır. Yalnızca uç fonksiyonel gruplar değişir:

Bileşik	5 ve 5'' konumlarındaki her bir sübstituent	Molekül formülü
E	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_2$
F	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OS}(=\text{O})_2\text{CH}_3$	$\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_6\text{S}_2$
G	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{Br}_2\text{N}_3$

Buna göre:

1. THP gruplarının uzaklaştırılmasıyla diol **E** elde edilir.
2. Her iki alkol grubunun mesillenmesiyle dimesilat **F** elde edilir.
3. Her iki mesilat grubunun bromürle yer değiştirmesiyle dibromür **G** elde edilir.

Bir tutarlılık kontrolü olarak, her bir alkolün mesilata dönüştürülmesi net olarak $\text{CH}_2\text{O}_2\text{S}$ ekler.

Dolayısıyla,



bu da **F** için verilen formülle uyumludur.

7.3 — D → E dönüşümünün koşulları

D bileşiği **5,5''-bis[3-(tetrahidro-2H-piran-2-iloksi)propil]-2,2':6',2''-terpiridin** olup SMILES gösterimi şöyledir:

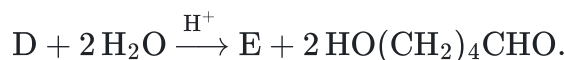
c1cc(-c2ccc(CCCOC3CCCCO3)cn2)nc(-c2ccc(CCCOC3CCCCO3)cn2)c1.

Bu bileşikteki THP eterleri asetaldır. Asetaller asit katalizli hidrolize uğrayarak korunmuş alkolleri yeniden oluşturur. Şu seçenek seçilmelidir:



Burada proton [H⁺], su ise O ile gösterilir.

THP'den türeyen ürün açık zincirli biçiminde yazıldığında, denkleştirilmiş denklem şöyledir:



Birlikte oluşan ürün **5-hidroksipentanal**, O=CCCCO, olup halkalı hemiasetali ile denge hâlinde bulunabilir.

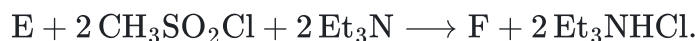
Listelenen diğer koşullar, gerekli koruyucu grup uzaklaştırma işlemini gerçekleştirmez:

- Sulu hidroksit normal koşullarda bir asetali hidroliz etmez.
- Metanol içindeki sodyum borohidür bu THP asetallerini parçalamaz.
- Pd/C ile hidrojen, THP eterleri için uygun hidrojenoliz yöntemi değildir.

Soruda THP asetal karbonlarındaki mutlak konfigürasyon belirtilmediğinden, ilgili SMILES gösterimlerinde de bu stereokimya belirtilmemiştir.

7.4 — MsCl'nin rolü

Metansülfonil klorür, diğer adıyla mesil klorür, CS(=O)(=O)Cl ile gösterilir. Her bir alkolü bir metansülfonat esterine dönüştürür:



Trietilamin, CCN(CC)CC, protonları alır ve **triethylamonyum klorür**, CC[NH⁺](CC)CC.[Cl⁻], oluşturur.

Bu dönüşüm, zayıf bir ayrılan grup olan hidroksitin yerine, iyi bir ayrılan grup olan ve **mesilat** olarak da adlandırılan **metansülfonatu**, CS(=O)(=O)[O⁻], getirir.

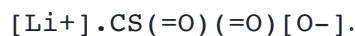
Bu nedenle doğru seçenek **bir ayrılan gruptur**.

7.5 — F → G dönüşümünün mekanizması

Lityum bromür, [Li⁺].[Br⁻], **bromür iyonlarını**, [Br⁻], sağlar. Bromür, mesilat grubunu taşıyan birincil karbona saldırır ve mesilatın yerini alır:



Tuz yapısındaki yan ürün **lityum metansülfonattır**:



Bu bir S_N2 tepkimesidir, çünkü:

- yer değiştirme, birincil ve doymuş bir karbonda gerçekleşir;
- bromür bir nükleofildir;
- mesilat iyi bir ayrılan gruptur;
- **aseton**, CC(=O)C, bu yer değiştirme için elverişli polar aprotik bir çözücüdür.

Tepkimeye giren karbon aromatik değildir ve birincil bir karbokatyon oluşması gerekmez.

7.6 — Geçiş durumu ve üç boyutlu geometrisi

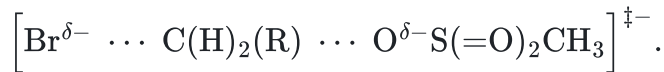
Bir tepkime merkezi için substratı, genel SMILES gösterimi *COS(=O)(=O)C olan bir **birincil alkil metansülfonat**, RCH₂OMs, olarak yazınız. Yıldız işareti molekülün geri kalanını temsil eder.

Tek bir eş zamanlı yer değiştirme basamağı şöyledir:



Karşılık gelen **birincil alkil bromürün** genel SMILES gösterimi *CBr şeklindedir.

Geçiş durumunun şematik gösterimi şöyledir:



İstenen çizimde şunlar gösterilmelidir:

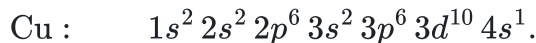
- Yaklaşan bromür ve ayrılan oksijen, karbonun zıt taraflarında bulunmalıdır; aralarındaki açı $\angle \text{Br}-\text{C}-\text{O} = 180^\circ$.
- Oluşan C—Br bağı ve kırılan C—O bağı için kesikli veya noktalı eksenel bağlar kullanılmalıdır.
- Geriye kalan üç sübstituent, R, H ve H, saldırı eksenine dik bir düzlemde, birbirlerine yaklaşık 120° açı yapmalıdır.
- Toplam -1 yük ve geçiş durumunu gösteren çift hançer işareti bulunmalıdır.

Perspektif çizim için saldırı eksenini yatay yerleştiriniz, R'ye giden bağ için normal bir çizgi, hidrojenlere giden iki bağ için ise bir dolu kama ve bir taralı kama kullanınız.

Elektron akışı, bromürün ortaklanmamış bir elektron çiftinden karbona doğrudur; aynı sırada C—O bağı elektron çifti ayrılan oksijene geçer. Standart SMILES, bu geçiş durumundaki kesirli bağları kodlayamaz. Arkadan saldırı, yerel tetrahedral düzenin ters dönmesine yol açar; ancak buradaki karbon iki hidrojen taşıdığı için stereojenik değildir.

7.7 — Bakırın elektron dizilimleri ve J'deki yükseltgenme basamağı

Bakırın atom numarası 29'dur. Temel hâl elektron dizilimi şöyledir:



Dolayısıyla temel hâl $[\text{Ar}] 3d^{10}4s^1$ şeklindedir; $[\text{Ar}] 3d^94s^2$ şeklinde değildir.

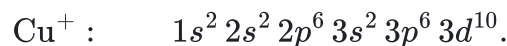
J'deki azot donörleri nötrdür ve kompleks bir birim pozitif yüklüdür. Bu nedenle,

$$\boxed{\text{J'deki bakırın yükseltgenme basamağı} = +\text{I}}.$$

İyonlaşma sırasında 4s elektronu uzaklaştırılır:



Bunun sonucunda serbest bakır(I) iyonunun elektron dizilimi şöyle olur:



7.8 — Geometri, kristal alan yarılması ve spin

L'de bakır(I), iki dişli iki fenantrolin bölgesine bağlanır; böylece dört azot donörü bulunur. Yaklaşık **tetrahedral** olan koordinasyonu, istenen orbital diyagramı için T_d olarak idealleştirilir.

Tetrahedral bir alanda, e ikilisi t_2 üçlüsünün altında yer alır:

Düzey	Orbitaller	Ağırlık merkezine göre enerji	Doluluk
Üst t_2	d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}	$+\frac{2}{5}\Delta_t$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$

Düzye	Orbitaler	Ağırlık merkezine göre enerji	Doluluk
Alt e	$d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$	$-\frac{3}{5}\Delta_t$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$

Diyagramı çizmek için, üç eş enerjili yatay çizginin altına iki eş enerjili yatay çizgi yerleştiriniz ve her çizgiye zıt spinli iki elektron koyunuz:

$$d^{10} = e^4 t_2^6.$$

Tüm elektronlar eşleşmiş olduğundan,

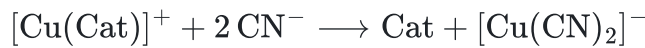
$$S_{\max} = 0.$$

7.9 — Bakırın uzaklaştırılması

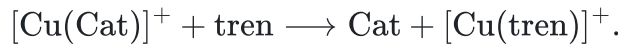
Potasyum siyanür ve **tren** seçilmelidir.

Siyanür çok kararlı bakır(I) kompleksleri oluşturur ve katenanın azot donörleriyle etkin biçimde rekabet eder. Tren — **tris(2-aminoetil)amin** — şelatlaşma yoluyla bakırı bağlayıp tutabilen dört dişli bir ligandır.

Cat, nötr ve mekanik olarak kenetlenmiş katenanı gösterebilir. Temsili ligand yer değiştirme denklemleri şöyledir:



ve



Siyanürün kesin koordinasyon sayısı, siyanür derişimine bağlı olabilir; ilk denklem **disiyanidokuprat(I)** oluşumunu gösterir. Bileşen SMILES gösterimi $[\text{Cu}^+] \cdot [\text{C}^-] \# \text{N} \cdot [\text{C}^-] \# \text{N}$ şeklindedir ve karbon üzerinden bağlanan iki siyanür ligandı içerir.

Bakır(I)–tren kompleksinin bileşen SMILES gösterimi $[\text{Cu}^+] \cdot \text{NCCN}(\text{CCN})\text{CCN}$ şeklindedir; azot koordinasyonunu tren sağlar.

Asetonitril, $\text{CC}\# \text{N}$, öngörülen koşullarda şelat oluşturan katenanla yeterince rekabet edemez.

Amonyum hekzaflorofosfat, $[\text{NH}_4^+] \cdot \text{F}[\text{P}^-](\text{F})(\text{F})(\text{F})(\text{F})\text{F}$, bakırı bağlayıp tutmaya uygun bir ligand sağlamaz.

Bakırın uzaklaştırılması, iki kapalı halkayı birbirinden ayırmaz: mekanik kenetlenmeleri korunur.

7.10 — Elektron sayıları ve görelî kararlılık

Bakır(I) on d elektronu sağlar. Her nötr azot donörü, bir ortaklanmamış elektron çifti, yani iki elektron katkıda bulunur.

Dört koordinasyonlu durum için,

$$N_e(\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4) = 10 + 4(2) = \boxed{18}.$$

Beş koordinasyonlu durum için,

$$N_e(\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5) = 10 + 5(2) = \boxed{20}.$$

Metalin 18 iç kabuk elektronu da dâhil edildiğinde etkin atom numaraları sırasıyla

$$18 + 18 = 36$$

ve

$$18 + 20 = 38,$$

olur. İlki kriptonu karşılık gelir.

Soruda istenen elektron sayımı yaklaşımı çerçevesinde, dört koordinasyonlu bakır(I) durumu, kararlılık açısından elverişli olan 18 elektron sayısına ulaşır. Dolayısıyla,

$\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$, şu kompleksten daha karardır: $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$.

7.11 — Elektrokimyasal olarak kontrol edilen döngü

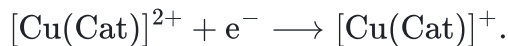
Elektron aktarımı önce yükseltgenme basamağını değiştirir. Ardından halkaların birbirine göre dönmesi, hangi bağlanma bölgesinin bakırı koordine ettiğini değiştirir.

Basamak	Başlangıç durumu	İşlem	Sonuç
1	$\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$	Bir elektron uzaklaştırılması	$\text{Cu}^{\text{II}}\text{N}_4$
2	$\text{Cu}^{\text{II}}\text{N}_4$	Halka dönmesi	$\text{Cu}^{\text{II}}\text{N}_5$
3	$\text{Cu}^{\text{II}}\text{N}_5$	Bir elektron eklenmesi	$\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$
4	$\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$	Halka dönmesi	$\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$

Cat değişmeyen katenan iskeletini göstermek üzere, denkleştirilmiş elektron aktarım basamakları şöyledir:



ve



Donör kümeleri şunlardır:

- **N4:** Her makrohalkadan bir fenantrolin, toplam $2 + 2 = 4$ azot donörü sağlar.
- **N5:** Küçük makrohalkanın fenantrolini ve büyük makrohalkanın terpiridini, toplam $2 + 3 = 5$ azot donörü sağlar.

N4 ve N5 etiketleri, koordine olmuş azot atomlarının sayısını belirtir; dönme sırasında moleküler iskelet azot kazanmaz veya kaybetmez.

İstenen kompleks tanımlamaları için aşağıdaki **bileşen SMILES gösterimleri**, halkaların tam kovalent yapılarını ve bakırın yükünü belirtir. Cu–N koordinasyonu, yukarıdaki donör açıklamalarıyla belirtilmiştir. Mekanik kenetlenme ve halkaların birbirine göre konformasyonları bu dizgelerde kodlanmamıştır.

Bakır(I) [2]katenan, $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ ve $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$ koordinasyon durumlarını kapsar:

[Cu+] .O1CCCc2ccc(-c3cccc(-c4ccc(CCCOc5ccc(-c6ccc7ccc8ccc(-c9ccc1cc9)nc8c7n6)cc5)cn4)n3)nc2.O1CCOCCOCCOCCOCCOCCOc2ccc(-c3ccc4ccc5ccc(-c6ccc1cc6)nc5c4n3)cc2

Bakır(II) [2]katenan, $\text{Cu}^{\text{II}}\text{N}_4$ ve $\text{Cu}^{\text{II}}\text{N}_5$ koordinasyon durumlarını kapsar:

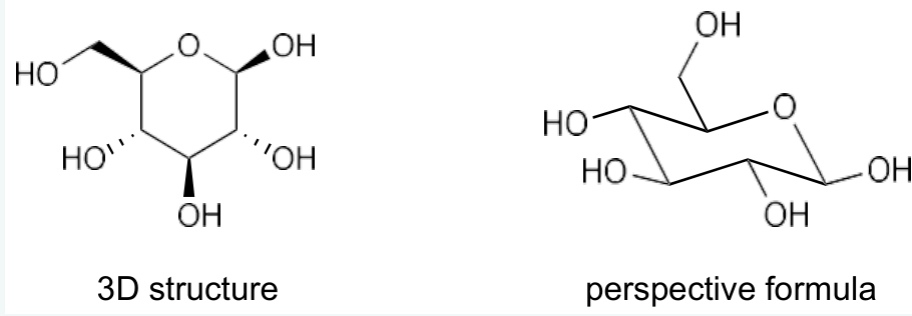
[Cu+2] .O1CCCc2ccc(-c3cccc(-c4ccc(CCCOc5ccc(-c6ccc7ccc8ccc(-c9ccc1cc9)nc8c7n6)cc5)cn4)n3)nc2.O1CCOCCOCCOCCOCCOCCOc2ccc(-c3ccc4ccc5ccc(-c6ccc1cc6)nc5c4n3)cc2

Her iki durumda da iki organik bileşen, ayrı ve serbestçe birbirinden ayrılabilen moleküller olarak değil, **mekanik olarak kenetlenmiş** yapılar olarak anlaşılmalıdır.

Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 8: İnositollerin tanımlanması ve sentezi

Bu soruda, "3B yapı" ve "perspektif formül" terimlerini aşağıdaki şekilde β -glikoz için gösterildiği biçimde tanımlıyoruz.



İnositoller, sikloheksan-1,2,3,4,5,6-hekzollerdir. Bu 6 üyeli karbosiklik bileşiklerin bazıları, özellikle *myo*-inositol, çeşitli biyolojik süreçlerde rol oynar.

***myo*-İnositolün yapısı**

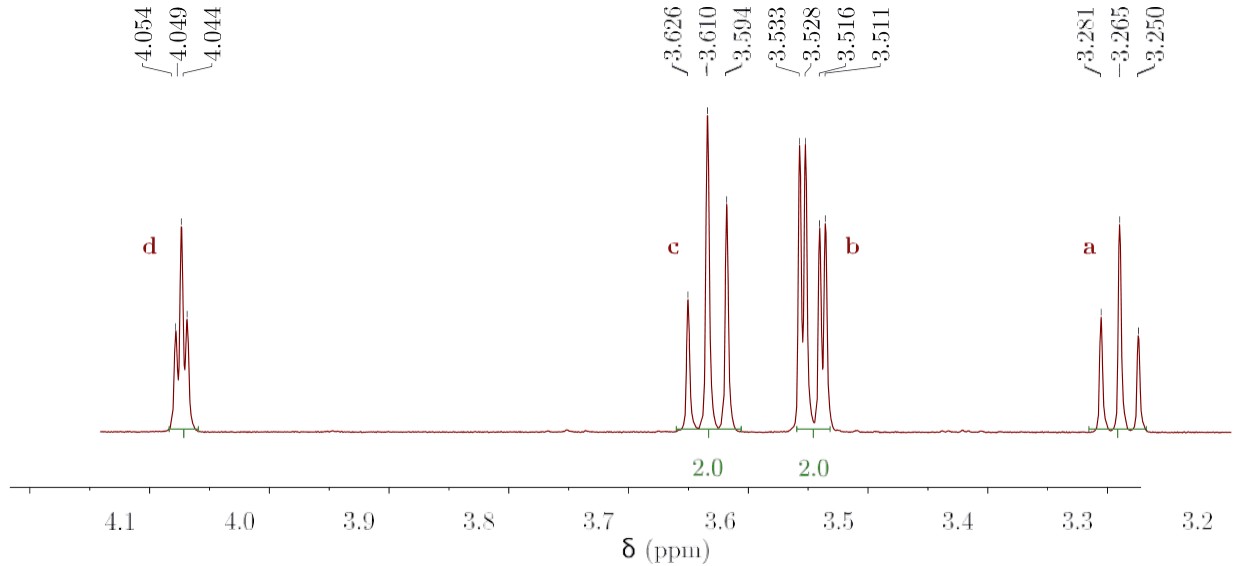
8.1 İnositollerin yapı formülünü stereokimyasal ayrıntıları göstermeden çiziniz.

Bu molekül ailesi, enantiyomerler de dahil olmak üzere 9 farklı stereoizomer içerir.

8.2 Optikçe aktif olan stereoizomerlerin tüm 3B yapılarını çiziniz.

Burada, *myo*-inositol adı verilen belirli bir inositolün yapısı incelenmektedir. Sandalye konformerlerinden yalnızca biri baskındır ve yapısı ^1H NMR spektrumundan çıkarılabilir. Aşağıdaki spektrum (sonraki sayfa), D_2O içinde 600 MHz'de elde edilmiştir. Spektrumda bu bileşiğe ait başka bir sinyal gözlenmemiştir. İntegral değerleri, aşağıdaki spektrumda her sinyalin altında belirtilmiştir.

8.3 Bu örnekte *myo*-inositolden türeyen ve ^1H NMR spektrumunda gözlenen proton sayısı ile uyumlu olan baskın bileşiğin molekül formülünü veriniz.

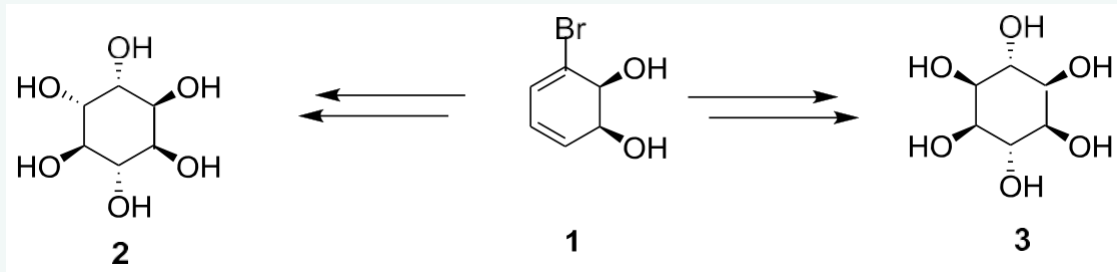


8.4 Proton sinyallerinin sayısına ve integral değerlerine dayanarak bu molekülde bulunan simetri düzlemlerinin sayısını veriniz.

8.5 *myo*-İnositolün en kararlı konformasyonunun aşağıdaki perspektif çizimini tamamlayınız. Ardından, yukarıdaki NMR spektrumuna göre her hidrojeni karşılık gelen harfle (a, b, c veya d) etiketleyiniz. Aşağıdaki gösterimde a protonu, a karbonu üzerinde olmalıdır. 3B yapısını çiziniz.

İnositollerin sentezi

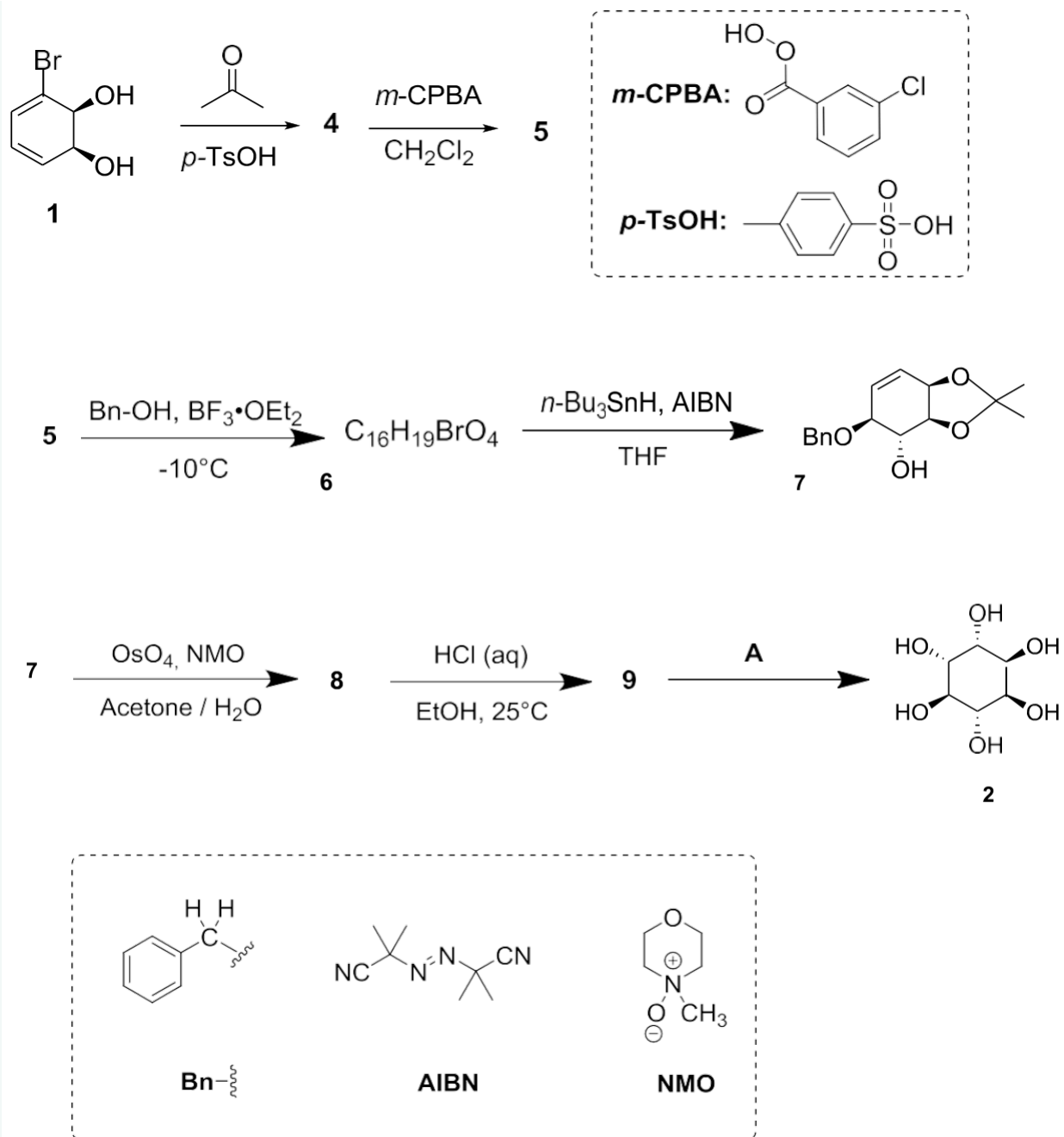
Tıbbi uygulamalar için bazı inositol fosfatların büyük ölçekte sentezlenmesi yararlıdır. Bromodiol **1**'den inositol **2**'nin sentezini inceleyeceğiz.



8.6 **2** ile **3** arasındaki doğru yapısal ilişkiyi veya ilişkileri seçiniz. İlgili kutuları işaretleyiniz.

- ☐ enantiyomerler
- ☐ epimerler
- ☐ diastereomerler
- ☐ atropizomerler

İnositol **2**, **1** bileşiğinden 7 basamakta elde edilebilir.



8.7 **4**'ün 3B yapısını çiziniz.

8.8 **5**'i oluşturan tepkime, elektron yoğunluğu en yüksek olan çift bağda gerçekleşir. **4**'ün bir alt yapısı olan ve aşağıda verilen 1-bromo-1,3-sikloheksadien yapısını göz önüne alınız. Elektron yoğunluğu en yüksek olan çift bağı daire içine alınız. Bromdan kaynaklanan tüm elektronik etkileri gösteriniz.

8.9 Ana diastereoizomer **5**'in 3B yapısını çiziniz.

8.10 Enantiyomerik olarak saf **1** bileşiğinden başlayarak bu sentezle elde edilmesi mümkün olan **5** stereoizomerlerinin toplam sayısını veriniz.

8.11 **5** → **6** basamağında, aynı molekül formülüne sahip, **6**' ile gösterilen başka bir ürün oluşabilir. **6** ve **6**''nün 3B yapılarını çiziniz.

8.12 Ana diastereomerler **8** ve **9**'un 3B yapılarını çiziniz.

8.13 2'yi elde etmek için doğru **A** koşullarını seçiniz. İlgili kutuları işaretleyiniz.

- ☐ $H_2, Pd/C$
- ☐ K_2CO_3, HF
- ☐ $HCOOH, H_2O$
- ☐ $BF_3 \cdot OEt_2$

8.14 1 bileşiğinde brom bulunmasaydı, 2'ye ek olarak başka bir stereoizomer elde edilirdi.

Sentezde gerçekleşen tepkimelerin stereoseçiciliğinin değişmediğini ve sonraki basamaklarda 2 için kullanılanla aynı sayıda eşdeğer kullanıldığını göz önüne alarak bu stereoizomerin 3B yapısını çiziniz ve 2 ile ilişkisini belirtiniz (ilgili kutuları işaretleyiniz).

- ☐ enantiyomerler
- ☐ epimerler
- ☐ diastereoizomerler
- ☐ atropizomerler

8.15 1'den 2'nin sentezi sırasında koruyucu veya yönlendirici grupların uzaklaştırıldığı basamakları seçiniz.

☐ 1 → 4	☐ 7 → 8
☐ 4 → 5	☐ 8 → 9
☐ 5 → 6	☐ 9 → 2
☐ 6 → 7	

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

Çizimlerin kesin olarak tarif edilebilmesi için bir altıgeni **en üst köşesinden başlayarak saat yönünde** numaralandırınız: C1 üstte, C2 sağ üstte, C3 sağ altta, C4 altta, C5 sol altta ve C6 sol üsttedir. Bu, aşağıda tutarlı biçimde kullanılan çalışma numaralandırmasıdır.

+, okuyucuya doğru yönelen dolu bir kamayı; — ise okuyucudan uzağa yönelen taralı bir kamayı belirtir. Altı işaretten oluşan bir dizi, C1–C6'daki karbon–oksijen bağlarının yönlerini verir. Her doymuş halka karbonunda hidrojen, karşı yüzde bulunur.

- 8.1** İnositol, **sikloheksan-1,2,3,4,5,6-hekzol**: her karbonunda bir hidroksi grubu taşıyan altı üyeli bir karbon halkası.
Stereokimya içermeyen SMILES: OC1C(O)C(O)C(O)C(O)C1O.
- 8.2** Yalnızca **iki chiro-inositol enantiyomeri**, yani D/L çifti, optikçe aktiftir. Birbirinin ayna görüntüsü olan iki çizim şöyledir:

Chiro-inositol enantiyomeri I, aynı zamanda **2** bileşiği: $(-, +, +, -, +, -)$.

O[C@H]1[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@H]1O

Chiro-inositol enantiyomeri II, bunun ayna görüntüsü: $(+, -, -, +, -, +)$.

O[C@H]1[C@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H]1O

- **8.3 Hidroksi grupları döteryumlanmış myo-inositol;** molekül formülü

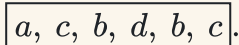


Altı hidroksi grubu ağırlıklı olarak OD biçimindedir.

SMILES: [2H]O[C@@H]1[C@@H](O[2H])[C@H](O[2H])[C@H](O[2H])[C@H](O[2H])[C@H]1O[2H].

- **8.4 Bir simetri düzlemi.**

- **8.5 Myo-inositol,** baskın sandalye konformasyonunda **beş ekvatoryal hidroksi grubuna ve bir aksiyal hidroksi grubuna** sahiptir. **d** hidrojeni ekvatoryaldir; diğer beş halka hidrojeni aksiyaldir. Belirtilen a karbonundan başlayarak halka çevresindeki hidrojen etiketleri şöyledir:



Buna karşılık gelen altıgen çizimde hidroksi yönleri $(-, +, -, -, -, +)$ şeklindedir.

SMILES: O[C@@H]1[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)[C@H](O)[C@H]1O.

- **8.6 Epimerler ve diastereomerler** seçeneklerini işaretleyiniz.
- **8.7 Bromodiol asetonidi 4:** C2 ve C3'teki başlangıçtaki iki oksijen atomunu ortak bir $C(CH_3)_2$ grubu üzerinden bağlayınız. Her iki halka karbon-oksijen bağı da dolu kama olarak kalır. C1'deki bromu ve C1=C6 ile C4=C5 çift bağlarını koruyunuz.
SMILES: BrC1[C@@H](O2)[C@@H](OC2(C)C)C=CC=1.
- **8.8 Brom taşımayan çift bağı, C4=C5'i** daire içine alınız. Brom, **negatif indüktif etki, $-I$** ve **pozitif mezomerik etki, $+M$** gösterir.
- **8.9 Epoksit 5:** C4=C5 bağı epoksitleyiniz ve **epoksitin her iki karbon-oksijen bağına da taralı yüze,** asetonidin karşı tarafına yerleştiriniz.
SMILES: BrC1[C@@H](O2)[C@@H](OC2(C)C)[C@H]3[C@H](O3)C=1.
- **8.10 $\boxed{2}$ stereoizomer: iki diastereomer.**
- **8.11 Benzil alkolle halka açılması sonucu oluşan iki rejyoizomerik ürün** şöyledir:

6: C4, taralı OH; C5, dolu kamalı OBn taşır.

BrC1[C@@H](O2)[C@@H](OC2(C)C)[C@H](O)[C@@H](OCc2ccccc2)C=1

6': C4, dolu kamalı OBn; C5, taralı OH taşır.

BrC1[C@@H](O2)[C@@H](OC2(C)C)[C@@H](OCc2ccccc2)[C@H](O)C=1

Her ikisinde de başlangıçtaki asetonid ve brom taşıyan C1=C6 çift bağı korunur.

- **8.12 Korunmuş chiro-inositol 8:** 7'nin asetonidini ve benzil eterini koruyarak **hem C1 hem de C6** konumuna taralı hidroksi grupları ekleyiniz.
O[C@@H]1[C@@H](O2)[C@@H](OC2(C)C)[C@H](O)[C@@H](OCc2ccccc2)[C@@H]1O

Monobenzil ile korunmuş chiro-inositol 9: 8'in asetonidini hidroliz ederek C2 ve C3'teki dolu kamalı hidroksi gruplarını açığa çıkarınız. C5'teki benzil eterini koruyunuz.

O[C@@H]1[C@@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@@H](OCc2ccccc2)[C@@H]1O

- **8.13** Yalnızca H_2 , Pd/C seçeneğini işaretleyiniz.

- **8.14** Ek ürün, **2'nin enantiyomeri**, yani **ent-2**'dir. Başlangıçtaki halka yöneliminde hidroksi yönleri (–, +, +, –, –, +) şeklindedir.
SMILES: O[C@@H]1[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)[C@H]1O.
Yalnızca **enantiyomerler** seçeneğini işaretleyiniz.
- **8.15** Şunları işaretleyiniz:

6 → 7, 8 → 9, 9 → 2.

Çözüm

8.1 — İnositolün bağlanma düzeni

Sikloheksan-1,2,3,4,5,6-hekzol, bir halka oluşturacak şekilde birbirine bağlanmış altı CH(OH) biriminden oluşur. Dolayısıyla her köşesine sıradan bir tek bağla bağlı bir hidroksi grubu içeren, kama veya taralı bağ kullanılmamış bir altıgen çiziniz.

Molekül formülü $C_6H_{12}O_6$ 'dır. Bağlanma düzeni, 8.1'de verilen ve stereokimya içermeyen SMILES ile gösterilmiştir.

8.2 — Optikçe aktif stereoizomerler

Dokuz konfigürasyonel stereoizomer, yedi akiral biçim ve bir enantiyomer çiftinden oluşur: **D- ve L-chiro-inositol**.

Bu, her hidroksi grubunu halkanın iki yüzünden birine atayarak doğrudan kontrol edilebilir. Altıgenin düzleminde döndürülmesi, yüz işaretlerinin sırasını korur. Altıgenin ters çevrilmesi, bunların sırasını tersine çevirir ve her işareti değiştirir. Ayna görüntüsü ise sıralarını tersine çevirmeden her işareti değiştirir.

Yüz örüntülerinin öz dönmeler altında sınıflandırılması dokuz farklı konfigürasyon verir. Bunların yedisi kendi ayna görüntülerine eşdeğerdir; iki chiro konfigürasyonu ise değildir.

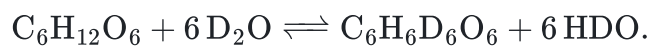
Cevaplar bölümünde belirtilen

(–, +, +, –, +, –) ve (+, –, –, +, –, +),

çifti, dolayısıyla istenen iki çizimi verir. Ayna görüntüsünde her dolu kama taralı kamaya dönüşür. Konfigürasyonları, stereokimyasal bilgi içeren iki SMILES'ta kodlanmıştır; belirli bir sandalye konformasyonu SMILES ile kodlanmaz.

8.3 — Hidroksi hidrojenlerinin değişimi

Her inositol molekülü, karbona bağlı altı hidrojen ve altı hidroksi hidrojeni içerir. Ağır suda hidroksi hidrojenleri döteryumla yer değiştirir:



Ağır su, döteryum oksittir, $[2H]O[2H]$; monodöteryumlanmış su ise $[2H]O$ 'dur.

Karbona bağlı altı hidrojen, ^1H NMR ile gözlemlenebilir durumda kalır. OD gruplarındaki altı döteryum, bu spektruma katkıda bulunmaz. Sonuç olarak baskın izotopolog şudur:



8.4 — Moleküler simetri

Dört rezonans, aşağıdaki proton popülasyonlarını temsil eder:

$$1 : 2 : 2 : 1.$$

Dolayısıyla iki halka hidrojeninin her biri kendine özgüken diğer dördü iki eşdeğer çift oluşturur.

a ve **d** hidrojenlerini taşıyan karbonlardan geçen bir ayna düzlemi, bu iki hidrojeni ayrı ayrı değişmeden bırakır ve iki **b** hidrojenini birbiriyle, iki **c** hidrojenini de birbiriyle yer değiştirir. Bu nedenle baskın sandalye konformasyonunun **bir ayna düzlemi** vardır.

Çalışma numaralandırmasında bu düzlem C1 ve C4'ten geçer; C2 ile C6'yı ve C3 ile C5'i birbiriyle yer değiştirir.

8.5 — NMR ataması ve baskın sandalye konformasyonu

600 MHz'lik bir spektrometre frekansında,

$$J \text{ (Hz)} = 600 \text{ (Hz ppm}^{-1}) \times \Delta\delta \text{ (ppm)}.$$

Örneğin, **d** sinyalinin komşu çizgileri arasındaki uzaklık şu değeri verir:

$$J_d = 600(4.054 - 4.049) = 3.0 \text{ Hz}.$$

c sinyali için,

$$J_c \approx 600(3.626 - 3.610) = 9.6 \text{ Hz}.$$

Dubletlerin dubleti olan **b** için görünür iki eşleşme sabiti şöyledir:

$$J_{\text{small}} = 600(3.533 - 3.528) = 3.0 \text{ Hz},$$

$$J_{\text{large}} = 600(3.533 - 3.516) = 10.2 \text{ Hz}.$$

Bu nedenle spektrum aşağıdaki gibi özetlenebilir. Değerler, yuvarlatılmış pik etiketlerinden okunan görünür yarılmalardır.

Sinyal	Yaklaşık δ / ppm	Hidrojen sayısı	Görünüm	Eşleşme bilgisi
a	3.265	1	Triplet	Yaklaşık 9–10 Hz büyüklüğünde iki büyük eşleşme
b	3.522	2	Dubletlerin dubleti	Yaklaşık 10.2 Hz büyüklüğünde bir büyük eşleşme ve 3.0 Hz büyüklüğünde bir küçük eşleşme
c	3.610	2	Görünür triplet	Yaklaşık 9.6 Hz büyüklüğünde, birbirine benzer iki büyük eşleşme
d	4.049	1	Triplet	3.0 Hz büyüklüğünde iki küçük eşleşme

Sikloheksanın sandalye konformasyonunda komşu aksiyal hidrojenler yaklaşık antiperiplanar geometriye ve büyük bir visinal eşleşmeye sahiptir. Bir aksiyal–ekvatoryal çift çok daha küçük bir eşleşme verir.

Dolayısıyla:

- **a** aksiyaldir ve iki aksiyal **c** komşusu vardır.
- Her **c** aksiyaldir; aksiyal **a** ile aksiyal **b** arasında yer alır.
- Her **b** aksiyaldir; aksiyal **c** ile ekvatoryal **d** arasında yer alır.
- **d** ekvatoryaldir ve iki eşdeğer aksiyal **b** komşusu vardır.

Sonuç olarak halka dizisi şöyledir:

$$a - c - b - d - b - c.$$

Eksik sandalye şablonunu tamamlamak için, belirtilen a karbonunu C1 olarak adlandırınız ve halka çevresinde bu diziye izleyiniz. Sandalye konformasyonunun kesin bir tarifi şöyledir:

Karbon	Hidrojen etiketi	Hidrojen yönelimi	Hidroksi yönelimi
C1	a	Aksiyal, yukarı	Ekvatoryal, aşağı
C2	c	Aksiyal, aşağı	Ekvatoryal, yukarı
C3	b	Aksiyal, yukarı	Ekvatoryal, aşağı
C4	d	Ekvatoryal, yukarı	Aksiyal, aşağı
C5	b	Aksiyal, yukarı	Ekvatoryal, aşağı
C6	c	Aksiyal, aşağı	Ekvatoryal, yukarı

Buna karşılık gelen, dolu ve taralı kamaların kullanıldığı altıgen çizimde hidroksi yönleri şöyledir:

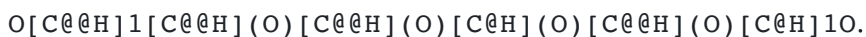
$$(-, +, -, -, -, +).$$

Bu sandalye konformasyonunda yalnızca **bir aksiyal hidroksi grubu** vardır. Halka ters dönmesi, beş aksiyal hidroksi grubu oluşturarak elverişsiz aksiyal etkileşimleri artırır; bu nedenle gösterilen sandalye konformasyonu baskındır.

8.6 — 2 ile 3 arasındaki ilişki

2 bileşiği, 8.2'de belirtilen chiro-inositol enantiyomeridir.

Onun C6 epimeri olan **3** bileşiği, sikloheksan-1,2,3,4,5,6-hekzolün bir stereoizomeridir ve SMILES gösterimi şöyledir:



Hidroksi konfigürasyonları şöyledir:

$$\begin{aligned} \mathbf{2} : & (-, +, +, -, +, -), \\ \mathbf{3} : & (-, +, +, -, +, +). \end{aligned}$$

Yalnızca C6'nın konfigürasyonu değişir. Bu nedenle **epimerlerdir** ve dolayısıyla aynı zamanda **diastereomerlerdir**. Ne birbirlerinin ayna görüntüleridir ne de atropizomerlerdir.

8.7 — Asetonid 4'ün oluşumu

Başlangıç maddesi **1**, **cis-3-bromosikloheksa-3,5-dien-1,2-diol**ün gösterilen enantiyomeridir: BrC1[C@@H](O)[C@@H](O)C=CC=1.

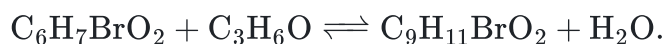
Aseton, yani propan-2-on, CC(=O)C, **p-toluensülfonik asit**, Cc1ccc(S(=O)(=O)O)cc1, katalizörlüğünde cis diolle tepkimeye girer.

Diolün iki oksijen atomu, başlangıçta asetonun karbonil grubuna ait olan karbon üzerinden birbirine bağlanır. Oluşan köprü şöyledir:



Böylece yaygın olarak **asetonid** adı verilen beş üyeli bir halkalı asetal oluşur. Başlangıçtaki halka karbon-oksijen bağları korunur; dolayısıyla her ikisi de dolu kama olarak kalır.

Denkleştirilmiş net tepkime şöyledir:



Suyun SMILES gösterimi O'dur. **4** bileşiğinin formülü $C_9H_{11}BrO_2$ 'dir ve tam stereokimyasal SMILES gösterimi Cevaplar bölümünde verilmiştir.

8.8 — Bromun elektronik etkileri

Model alt yapı, **1-bromosikloheksa-1,3-dien**, $BrC1=CC=CCC1$ 'dir. Çalışma numaralandırmasında konjuge zinciri şu şekilde uzanır:

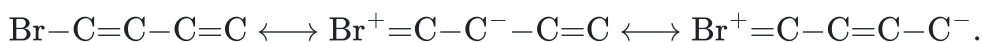


Bromun burada ilgili iki elektronik etkisi vardır:

1. **Negatif indüktif etki**, $-I$. Karbon–brom sigma bağı üzerinden elektron yoğunluğunu çeker. Bağ polarizasyonu okunu broma doğru çiziniz. Bu elektron çekme etkisi, brom taşıyan çift bağıın yakınında en güçlüdür.
2. **Pozitif mezomerik etki**, $+M$. Bromun bir ortaklanmamış elektron çifti, konjuge sisteme elektron verebilir.

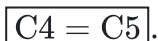
Rezonans oklarını göstermek için bromun bir ortaklanmamış elektron çiftinden $Br-C1$ bağına doğru kıvrık bir ok çiziniz ve $C1=C6$ π elektronlarını $C6$ üzerine taşıyınız. Oluşan negatif yük daha sonra delokalize olabilir: $C6$ 'daki ortaklanmamış elektron çiftini $C6-C5$ bağına taşıyınız ve $C5=C4$ π elektronlarını $C4$ üzerine taşıyınız.

Halkanın geri kalanı gösterilmediğinde bu katkı yapıları şöyledir:



Model molekülün karşılık gelen yük ayrışmalı katkı yapıları, $[Br^+]=C1[CH-]C=CCC1$ ve $[Br^+]=C1C=C[CH-]CC1$ olarak kodlanabilir. Bunlar ayrı tepkime ürünleri değil, rezonans katkı yapılarıdır.

Doğrudan brom taşıyan çift bağıın elektron yoğunluğu, bromun indüktif etkisiyle daha fazla azalır. Elektronca daha zengin olan ve dolayısıyla daire içine alınması gereken çift bağ şudur:



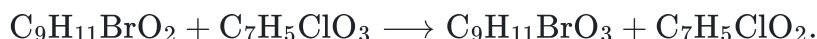
8.9 — Epoksit 5'in oluşumu ve konfigürasyonu

Reaktif, **m-kloroperoksibenzoik asit**, yani m-CPBA, $OOC(=O)c1cccc(C1)c1$ 'dir.

Perasitle epoksitleme, bir oksijen atomunu eş zamanlı bir tepkimede alkenin her iki karbonuna aktarır. Böylece iki yeni karbon–oksijen bağı aynı yüzde oluşur.

Asetonid, dolu kamalı yüzde bulunur. $C4=C5$ 'e sterik engeli daha az olan karşı yüzden saldırı, her iki epoksit karbon–oksijen bağı da taralı olan ana epoksit **5**'i verir. $C2$ ve $C3$ 'teki başlangıç konfigürasyonları değişmez.

Denkleştirilmiş tepkime şöyledir:



Yan ürün, **m-klorobenzoik asit**, $O=C(O)c1cccc(C1)c1$ 'dir. Çözücü olan **diklorometan**ın gösterimi $ClCCl$ 'dir.

8.10 — 5'in olası stereoizomerlerinin sayısı

Epoksitleme, seçilen çift bağıın her iki yüzünden de gerçekleşebilir.

Enantiyomerik olarak saf **1**'in başlangıçtaki stereomerkezleri sabit kalır; dolayısıyla iki ürün yalnızca epoksinin bulunduğu yüz bakımından farklıdır. Bunlar **diastereomerlerdir**.

Epoksinin iki yeni merkezi, sabit bir bağlı konfigürasyonla birlikte oluşur; konfigürasyonları birbirinden bağımsız olarak seçilemez. Dolayısıyla,

$$N = 2.$$

Her iki epoksit bağı da dolu kamalı yüzde bulunan minör epoksinin SMILES gösterimi şöyledir:

BrC1[C@@H](O2)[C@@H](OC2(C)C)[C@@H]3[C@@H](O3)C=1.

8.11 — Epoksinin açılarak **6** ve **6'** oluşturması

Benzil alkol, OCC1CCCCC1, Lewis asidiyle etkinleştirilmiş epoksit halkasını açar.

Bor triflorür dietil eterat, bileşenleriyle FB(F)F.COCC olarak gösterilebilir; gerçek katılma bileşiğinde eterin oksijeni bora koordine olur. Bağlantısız SMILES gösterimi, bu koordinasyon bağına kodlamaz.

Arkadan saldırı, saldırılan karbondaki epoksit karbon–oksijen bağına kırar. Bu nedenle gelen benziloksi grubu ile korunan hidroksi grubu birbirine göre **anti** konumundadır.

6 için:

- Benzil alkol C5'e saldırır.
- C5'teki taralı epoksit bağı, dolu kamalı benziloksi bağına dönüşür.
- C4'teki oksijen taralı yüzde kalır ve bir hidroksi grubuna dönüşür.

6' için:

- Benzil alkol C4'e saldırır.
- C4'e dolu kamalı bir benziloksi grubu bağlanır.
- C5, hidroksi grubuna dönüşen taralı oksijeni korur.

Her iki ürün de verilen molekül formülüne uyar:



7'nin gösterilen yapısı, **6**'nın C5'te benziloksi ve C4'te hidroksi taşıyan ürün olduğunu belirler.

Sonraki radikal tepkime, bu stereomerkezleri değiştirmeden bromu hidrojenle değiştirir. **Korunmuş sikloheksentetrol 7**'nin SMILES gösterimi şöyledir:

C1[C@@H](O2)[C@@H](OC2(C)C)[C@H](O)[C@@H](OCc2ccccc2)C=1.

Denkleştirilmiş debromlama tepkimesi şöyledir:



Buradaki bütıl grupları normal bütıl gruplarıdır. **Tri-n-bütılkalay hidrürün** gösterimi [SnH](CCCC)(CCCC)CCCC; **tri-n-bütılkalay bromürün**ki ise Br[Sn](CCCC)(CCCC)CCCC'dir.

Radikal başlatıcı **AIBN**, yani 2,2'-azobis(2-metilpropannitril), CC(C)(C#N)N=NC(C)(C)C#N'dir. Çözücü **tetrahidrofuran**ın gösterimi C1CCOC1'dir.

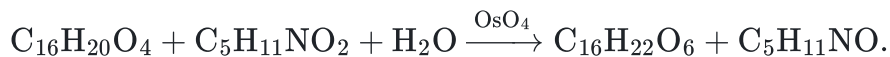
8.12 — Dihidroksilleme ve asetonidin uzaklaştırılması

8'in oluşumu. Osmiyum tetroksit, O=[Os](=O)(=O)=O, kalan C1=C6 çift bağına **syn dihidroksilleme** yoluyla katılır.

Sterik engeli daha az olan yüz, dolu kamalı asetonid ve benziloksi sübstitüentlerinin karşısındadır. Bu nedenle her iki yeni hidroksi grubu da C1 ve C6'da taralı yüzde yer alır. Önceden var olan konfigürasyonlar değişmez.

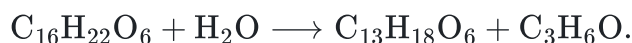
Yeniden yükseltgeme reaktifi, **N-metilmorfolin N-oksit**, yani NMO, $C[N^+](O^-)CCOCC1$ 'dir. İndirgenmiş ürünü **N-metilmorfolin**, $CN1CCOCC1$ 'dir.

Katalitik yükseltgeme için denkleştirilmiş bir net denklem şöyledir:



Dolayısıyla **8**, Cevaplar bölümünde belirtilen benzil/asetonid ile korunmuş chiro-inositoldür.

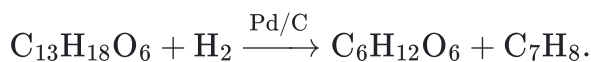
9'un oluşumu. Sulu asit, asetonidi hidroliz ederek C2 ve C3'teki hidroksi gruplarını yeniden oluşturur ve asetonu serbest bırakır. Başlangıçtaki halka karbon–oksijen bağları korunur; dolayısıyla bu hidroksi grupları dolu kama olarak kalır.



Benzil eteri bu işlem sırasında korunur. Dolayısıyla **9**, **2**'nin C5 monobenzil eteridir ve halkadaki altı konfigürasyonun tümü, son üründe gerekli olan konfigürasyonlara zaten sahiptir.

8.13 — Benzil eterinin uzaklaştırılması için koşullar

Hidrojen, $[H][H]$, karbon üzerinde paladyum ile birlikte benzil eterini hidrojenoliz yoluyla parçalar:



Organik yan ürün **toluen**, $Cc1ccccc1$ 'dir.

Kopma benzil–oksijen bağında gerçekleşir; inositol karbonu ile oksijen arasındaki bağ sağlam kalır. Sonuç olarak C5'teki konfigürasyon korunur.

Bu nedenle doğru seçenek şudur:



Listelenen diğer koşullar, gerekli benzil eteri hidrojenolizini sağlamaz.

8.14 — Brom bulunmadığında elde edilen ürün

Brom bulunmadığında başlangıçtaki cis diol, aşağıdaki gibi gösterilen, simetri bakımından ilişkili çift bağlara sahip akiral bir diene dönüşür:

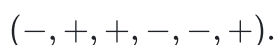


İki çift bağ enantiyotopiktir. Bu nedenle epoksitlemedeki aynı yüz tercihi, birbirinin ayna görüntüsü olan iki tepkime dizisinden herhangi birine yol açabilir.

Dizilerden biri C4=C5'i epoksitler ve **2**'yi verir. Diğerinde:

1. C1=C6, taralı yüzden epoksitlenir.
2. Buna karşılık gelen epoksit açılması, C1'de taralı hidroksi ve C6'da dolu kamalı benziloksi verir.
3. Syn dihidroksilleme, C4 ve C5'te taralı hidroksi grupları verir.
4. Koruyucu grupların uzaklaştırılması, altı hidroksi grubunun tamamını açığa çıkarır.

Başlangıçtaki yönelimde son yüz dizisi şöyledir:



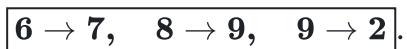
Bu, çizim döndürüldüğünde **2**'nin ayna görüntüsüdür. Stereokimyasal SMILES gösterimi 8.14'te verilmiştir.

Başlangıçtaki atom etiketleri sabit tutulduğunda iki konum farklı görünse de molekülün bütünü açısından doğru ilişki epimerlik değil, **enantiyomerliktir**. Yalnızca **enantiyomerler** seçeneğini işaretleyiniz.

8.15 — Koruyucu veya yönlendirici grupların uzaklaştırılması

Basamak	Uzaklaştırılan grup	Sentezdeki işlevi
6 → 7	Brom	İki çift bağı elektronik açıdan geçici olarak farklılaştırır
8 → 9	Asetonid	Başlangıçtaki cis diolü korur
9 → 2	Benzil grubu	Epoksit açılmasıyla eklenen hidroksi grubunu korur

Dolayısıyla istenen uzaklaştırma basamakları şunlardır:



Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 9: Levobupivakain sentezi

Bölüm I.

Lokal anestetik bupivakain (Marcaine adıyla pazarlanmaktadır), Dünya Sağlık Örgütünün Temel İlaçlar Listesi'nde yer almaktadır. İlaç günümüzde rasemik karışım olarak kullanılsa da bupivakainin enantiyomerlerinden biri olan levobupivakainin rasemattan daha az kardiyotoksik olduğu ve dolayısıyla daha güvenli olduğu gösterilmiştir. Levobupivakain, doğal bir amino asit olan L-lizinden sentezlenebilir.

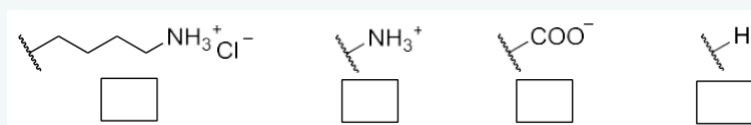


L-Lizin hidroklorür

9.1 L-lizin hidroklorürdeki stereojenik merkezin mutlak konfigürasyonunu belirleyin ve sübstitüentleri öncelik sırasına göre sıralayarak cevabınızı gerekçelendirin.

Konfigürasyon: ☐ *R* ☐ *S*

Öncelik $1 > 2 > 3 > 4$:



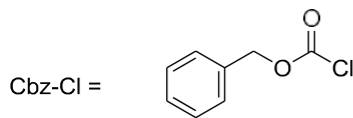
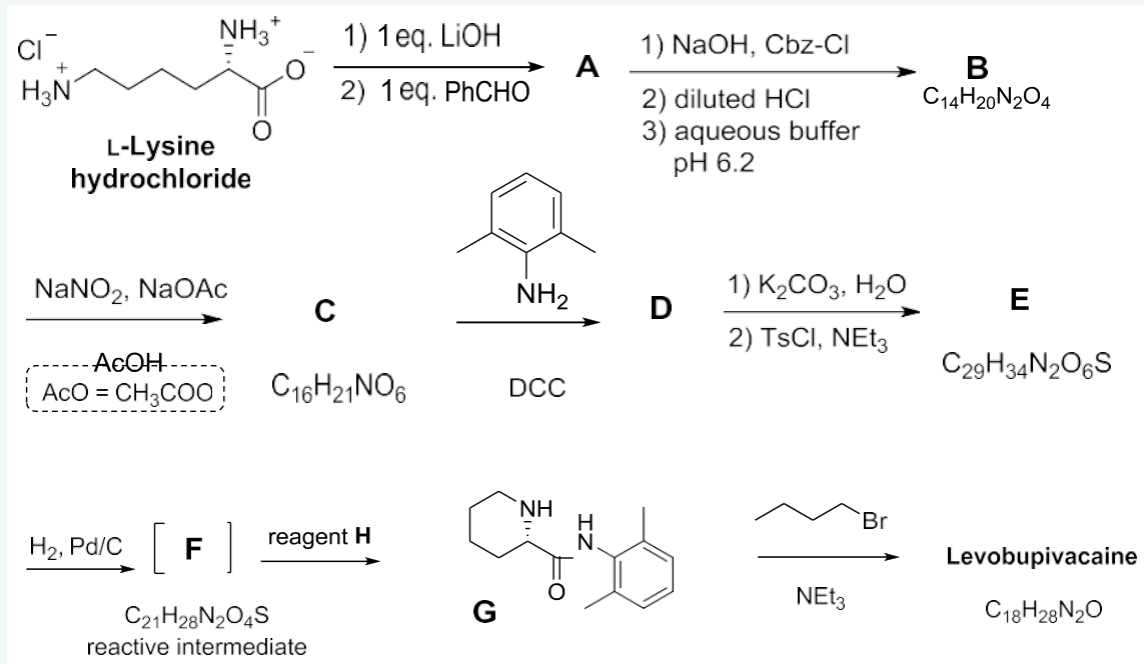
9.2 L-lizindeki L ön eki bağıl konfigürasyonu belirtir. Doğru olan tüm ifadeleri seçin:

- ☐ Doğal L-amino asitler sola çevirendir.
- ☐ Doğal L-amino asitler sola çeviren veya sağa çeviren olabilir.
- ☐ Doğal L-amino asitlerin tümü (*S*) konfigürasyonundadır.
- ☐ Doğal L-amino asitlerin tümü (*R*) konfigürasyonundadır.

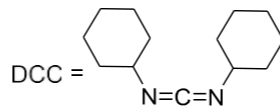
Çoğu zaman L-lizindeki amino gruplarından yalnızca birinin tepkimeye girmesini isteriz. Fazla miktarda sulu hidroksit ile birlikte kullanılan bir Cu^{2+} tuzu, amino gruplarından birinin reaktivitesini seçici olarak maskeleyebilir. Kompleks oluştuğundan sonra yalnızca kompleksleşmemiş NH_2 grubu tepkimeye girebilir.

9.3 L-lizinin iki dişli bir ligand olarak davrandığını ve sulu hidroksit varlığında iki L-lizinin bir Cu^{2+} iyonuna koordine olduğunu göz önünde bulundurarak ara kompleksin yapısını çizin.

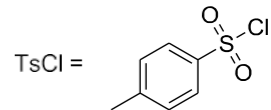
Neyse ki aşağıda gösterilen levobupivacain sentezinde, Cu^{2+} tuzu olmadan da aynı amino grubu tepkimeye girer.



(benzyloxycarbonyl chloride)



(*N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide)



(*p*-toluenesulfonyl chloride)

Bu noktadan itibaren yukarıdaki şemada önerilen kısaltmaları kullanabilirsiniz.

9.4 Uygun stereokimiyayı da göstererek **A** bileşiğinin yapısını çizin.

9.5 L-lizinin **A**'ya dönüşümü (uygun cevapları seçin):

- ☐ enantiyoseçici bir tepkimedir
- ☐ enantiyoözümlü bir tepkimedir
- ☐ bölge seçici bir tepkimedir

9.6 Uygun stereokimiyayı da göstererek **B – F** bileşiklerinin yapılarını çizin.

9.7 C → D dönüşümünde DCC'nin rolü nedir? İlgili kutuları işaretleyin.

- ☐ Amino grubu için koruyucu grup.
- ☐ Hidroksi grubu için koruyucu grup.
- ☐ Amit bağı oluşumu için etkinleştirici reaktif.

9.8 Sentezde TsCl, aşağıdakilerden hangilerini mümkün kılmak için kullanılır (ilgili kutuları işaretleyin):

- ☐ Bir amino grubunun nükleofilik yer değiştirmesi.
- ☐ Bir amino grubunun elektrofilik yer değiştirmesi.
- ☐ Bir hidroksi grubunun nükleofilik yer değiştirmesi.
- ☐ Bir hidroksi grubunun elektrofilik yer değiştirmesi.

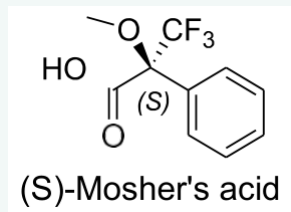
9.9 H reaktifi olarak kullanılabilecek tüm reaktifleri işaretleyin:

☐ seyreltik HCl	☐ Zn/HCl
☐ K ₂ CO ₃	☐ H ₂ SO ₄
☐ seyreltik KMnO ₄	☐ seyreltik NaOH
☐ SOCl ₂	☐ PCl ₅

9.10 Uygun stereokimyası da göstererek levobupivakainin yapısını çizin.

Bölüm II.

Levobupivakain sentezi, enantiyomerik olarak saf L-lizin kullanılmasını gerektirir. Amino asitlerin enantiyomerik saflığını doğrulamak için yaygın olarak kullanılan bir yöntem, Mosher asidi kullanılarak amide dönüştürülmeleridir ((*S*) izomerinin aşağıdaki yapısına bakın).



(*S*)-Mosher asidi

9.11 L-lizinin α-amino grubu (*S*)-Mosher asidi ile türevlendirildiğinde oluşan amidin yapısını çizin. Her bir kiral merkezin stereokimyasını açıkça gösterin.

9.12 Rasemik lizin ve (*S*)-Mosher asidinden kaç ürün oluşur (lizin yalnızca α-amino grubunun türevlendirildiğini kabul edin)? İlgili kutuları işaretleyin.

- ☐ İki diastereoizomer.
- ☐ Dört diastereoizomer.
- ☐ İki enantiyomerin rasemik karışımı.
- ☐ Dört bileşik: iki enantiyomer ve iki diastereoizomer.

9.13 Lizinin (*S*)-Mosher asidi ile türevlendirilmesinden sonra enantiyomerik saflığını nicel olarak belirlemek için kullanılabilecek yöntemleri seçin. İlgili kutuları işaretleyin:

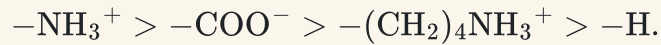
- ☐ NMR spektroskopisi
- ☐ Sıvı kromatografisi
- ☐ NMR spektroskopisi
- ☐ Sıvı kromatografisi

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

Cbz, benziloksikarbonili; Ts, *p*-toluensülfonili belirtir. Aşağıdaki stereokimyasal SMILES gösterimleri, konfigürasyonları çizimin yöneliminden bağımsız olarak belirtir.

- **9.1:** *S*. Öncelikler:



Dört kutuyu soldan sağa **3, 1, 2, 4** ile doldurun.

- **9.2:** Yalnızca **"Doğal L-amino asitler sola çeviren veya sağa çeviren olabilir."** ifadesini işaretleyin.
- **9.3:** Her bir ligandın **α -amino azotu ve bir karboksilat oksijeni** üzerinden koordine olduğu **bis(L-lizinato)bakır(II)**. Her iki uç amino grubu da serbest kalır.

Koordinatif bağları gösteren SMILES: [Cu+2]12(<-N[C@@H](CCCCN)C(=O)[O-]->1)<-N[C@@H](CCCCN)C(=O)[O-]->2

İki beş üyeli şelat halkası içeren kare düzlemsel bir CuN_2O_2 çekirdeği çizin; iki azot donörünün birbirinin karşısında bulunduğu bir düzen uygundur. SMILES, bu geometriyi değil, koordinasyon bağlanma düzenini kodlar.

- **9.4: A:** N^ϵ -benziliden-L-lizin, zwitteriyon biçiminde gösterilmiştir; başlangıçtaki stereomerkez *S* olarak kalır.

[NH3+][C@@H](CCCCN=Cc1ccccc1)C(=O)[O-]

- **9.5:** **"bölge seçici bir tepkimedir."** seçeneğini işaretleyin.
- **9.6:** Beş bileşiğin tümü $2S$ konfigürasyonunu korur.

Bileşik	Adı	Stereokimyasal SMILES
B	N^α -Cbz-L-lizin, zwitteriyonik biçim	<chem>O=C(OCc1ccccc1)N[C@@H](CCCC[NH3+])C(=O)[O-]</chem>
C	(2S)-6-Asetoksi-2-(Cbz-amino)hekzanoik asit	<chem>O=C(OCc1ccccc1)N[C@@H](CCCCOC(C)=O)C(=O)O</chem>
D	(2S)-6-Asetoksi-2-(Cbz-amino)-N-(2,6-dimetilfenil)hekzanamit	<chem>O=C(OCc1ccccc1)N[C@@H](CCCCOC(C)=O)C(=O)Nc1c(C)cccc1C</chem>
E	(2S)-2-(Cbz-amino)-N-(2,6-dimetilfenil)-6-(tosiloksi)hekzanamit	<chem>O=C(OCc1ccccc1)N[C@@H](CCCCOS(=O)(=O)c1ccc(C)cc1)C(=O)Nc1c(C)cccc1C</chem>

Bileşik	Adı	Stereokimyasal SMILES
F	(2S)-2-Amino-N-(2,6-dimetilfenil)-6-(tosiloksi)hekzanamit	<chem>N[C@@H](CCCCOS(=O)(=O)c1ccc(C)cc1)C(=O)Nc1c(C)cccc1C</chem>

- **9.7: "Amit bağı oluşumu için etkinleştirici reaktif."** seçeneğini işaretleyin.

DCC, **N,N'-disikloheksilkarbodiimit** bileşiğidir, C1CCCCC1N=C=NC1CCCCC1.

- **9.8: "Bir hidroksi grubunun nükleofilik yer değiştirmesi."** seçeneğini işaretleyin.

TsCl, **p-toluensülfonil klorür** bileşiğidir, Cc1ccc(S(=O)(=O)Cl)cc1.

- **9.9: Potasyum karbonat, K_2CO_3 , $[K^+].[K^+].[O-]C(=O)[O-]$, ve seyreltik sodyum hidroksit, $NaOH$, $[Na^+].[OH-]$, seçeneklerini işaretleyin.**
- **9.10: Levobupivakain: (2S)-1-bütül-N-(2,6-dimetilfenil)piperidin-2-karboksamit.**

CCCCN1[C@@H](CCCC1)C(=O)Nc1c(C)cccc1C

- **9.11: L-lizinin α -N-[(S)-Mosher açıl] türevi.** Hem Mosher merkezi hem de lizin merkezi *S* konfigürasyonundadır.

CO[C@@](C(F)(F)F)(c1ccccc1)C(=O)N[C@@H](CCCCN)C(=O)O

- **9.12: "İki diastereoizomer."** seçeneğini işaretleyin. (**Mosher merkezi, lizin merkezi**) sırasıyla konfigürasyonları (*S, S*) ve (*S, R*) şeklindedir.
- **9.13: Hem NMR spektroskopisi hem de sıvı kromatografisi.** Basılı soruda her iki seçenek de herhangi bir ek koşul belirtilmeden tekrarlandığından, basılı dört seçeneğin tümü uygulanabilir yöntemleri tanımlar.

Çözüm

9.1 — L-lizinin mutlak konfigürasyonu

Gösterilen L-lizin hidroklorür, **(S)-2,6-diaminoheksanoik asit hidroklorür** bileşiğidir:

[NH3+][C@@H](CCCC[NH3+])C(=O)[O-].[Cl-]

Stereojenik karbon için doğrudan bağlı atomları karşılaştırın. Azotun atom numarası karbonunkinden büyükken hidrojeninki en küçüktür:

$$N > C > H.$$

İki karbon sübstitüentini birbirinden ayırmak için bu karbonlara bağlı atomları karşılaştırın; çift bağı CIP'nin atomları çoğaltma kuralına göre hesaba katın:

karboksilat karbonu: (O, O, O),
yan zincir karbonu: (C, H, H).

Dolayısıyla,

$$1 = -NH_3^+, \quad 2 = -COO^-, \quad 3 = -(CH_2)_4NH_3^+, \quad 4 = -H.$$

Verilen çizimde amino grubu gözlemciden uzağa, açıkça gösterilmeyen hidrojen ise gözlemciye doğru yönelmiştir. Bu nedenle görünürde saat yönünde olan $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ sırası tersine çevrilmelidir; böylece S elde edilir. Klorür karşı iyonu öncelik karşılaştırmasına dahil edilmez.

9.2 — Bağıl konfigürasyon ve optik çevirme

L gösterimi bağıl bir stereokimyasal ilişkiyi tanımlar; optik çevirmenin işaretini belirtmez. Dolayısıyla bir L-amino asit sola çeviren veya sağa çeviren olabilir.

L her zaman S anlamına da gelmez. Örneğin **L-sistein**, $N[C@@H](CS)C(=O)O$, R konfigürasyonuna sahiptir: kükürt içeren yan zinciri, CIP karşılaştırmasında karboksil grubundan daha yüksek önceliklidir.

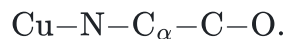
Bu nedenle yalnızca ikinci ifade doğrudur.

9.3 — Bakır kompleksi

Fazla hidroksit varlığında karboksil grubu protonunu kaybeder ve her iki amino grubu da nötr aminler olarak bulunabilir. Her lizinat ligandı şu noktalardan bağlanır:

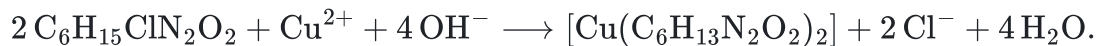
1. α -amino azotunun ortaklanmamış elektron çifti;
2. bir karboksilat oksijeni.

Bu, aşağıdaki sıralamaya sahip, oluşumu elverişli beş üyeli bir şelat halkası verir:



Bu tür iki ligand, koordinasyon SMILES gösterimi Cevaplar bölümünde verilen **bis(L-lizinato)bakır(II)** kompleksini oluşturur. Her ligandın yükü -1 olduğundan Cu^{2+} ile oluşan kompleks nötrdür.

Soruda gösterilen hidroklorürden başlayan denkleştirilmiş bir denklem şöyledir:



Çizim, bakırın çevresinde iki beş üyeli şelat halkasını göstermelidir. Her iki stereomerkez de S olarak kalır ve her iki uç ε -amino grubu koordine olmadan dışa doğru uzanır. Bu uç amino grupları tepkimeye girebilir durumda kalır.

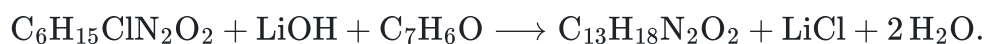
9.4 — A'nın belirlenmesi

Benzaldehit, $O=Cc1ccccc1$, uçtaki ε -amino grubu ile seçici olarak kondenzasyona girerek bir **Schiff bazı**, yani imin oluşturur.

İşlem sırası şöyledir:

- lityum hidroksit bir eşdeğer asidi nötrleştirir;
- uç amino grubu benzaldehitte tepkimeye girer;
- su ayrılması uçta benziliden imini oluşturur.

Toplam denkleştirilmiş denklem şöyledir:



Dolayısıyla **A**, N^{ε} -benziliden-L-lizindir. Uç grubu $-N=CHPh$ iken α -amino grubu sonraki koruma işlemi için kullanılabilir durumda kalır.

Stereojenik karbondaki hiçbir bağ kırılmaz. Sübstitüentlerini başlangıçtaki lizinde olduğu gibi aynı uzaysal düzenle çizin: S . Şema iminin E/Z geometrisini belirlemediğinden SMILES gösteriminde bu geometri belirtilmemiştir.

9.5 — Dönüşümün sınıflandırılması

Tepkime, farklı konumlardaki iki amino grubunu ayırt eder ve imini uçtaki ϵ -amino grubunda oluşturur. Bu nedenle **bölge seçicidir**.

Yeni bir stereojenik merkez oluşmaz ve tepkime enantiyomerler arasında seçim yapmaz. Mevcut *S* merkezi yalnızca korunur. Buna göre "enantiyoseçici" terimi uygun değildir.

9.6 — B-F'nin belirlenmesi

Bu tepkime dizisi, uçtaki imini geçici bir koruyucu grup olarak kullanarak α -amino grubunun bağımsız olarak korunmasını sağlar.

A → B: α -amino grubunu koruyun, ardından imini uzaklaştırın.

Benzil kloroformat, yani Cbz-Cl, O=C(Cl)OCC1CCCCC1, serbest α -amino grubunu bir Cbz karbamata dönüştürür. Ardından seyreltik hidroklorik asit uçtaki imini hidroliz ederek benzaldehiti serbest bırakır ve uç amino grubunu yeniden oluşturur.

Koruma ve ardından imin hidrolizi için denkleştirilmiş net denklem şöyledir:



Tepkime sonrasındaki asit/baz işlemleri son protonlanma durumunu belirler. pH 6.2'de **B**, yani N^α -Cbz-L-lizin, SMILES gösteriminde olduğu gibi ağırlıklı olarak bir karboksilat ve uçta bir amonyum grubu içeren biçimde gösterilir.

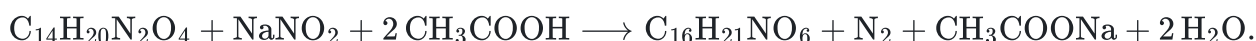
Molekül formülü, verilen C_{14}H_{20}N_2O_4 formülüdür.

B → C: uç amino grubunu asetatla değiştirin.

Asitlendirilmiş nitrit, nitroz asit, ON=O, oluşturur. Korunmamış uç birincil amin, nitrozasyon ve deaminasyona uğrayarak azot açığa çıkarır. Asetik asit/asetat ortamında uç karbona bir asetoksi grubu bağlanır.

Asetik asit CC(=O)O biçimindedir; bir asetoksi sübstitüentinin bağlanma düzeni -O-C(=O)-CH_3 şeklindedir.

Reaktiflerle uyumlu, denkleştirilmiş bir net denklem şöyledir:



Korunmuş α -azotu değişmeden kalır. Dolayısıyla **C**, formülü C_{16}H_{21}NO_6 olan uç asetattır. Bu formül, onu karşılık gelen uç alkolden ayırt eder.

C → D: aromatik amidi oluşturun.

Karboksilik asit, kenetleme reaktifi olarak DCC kullanılarak **2,6-dimetilanilin**, Nc1c(C)cccc1C, ile tepkimeye girer. Uç asetat ve Cbz grubu değişmeden kalır.

DCC, **N,N'-disikloheksilüreye**, O=C(NC1CCCCC1)NC1CCCCC1, dönüşür.

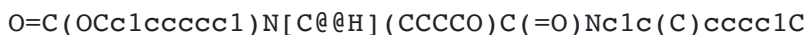
Denkleştirilmiş kenetleme denklemi şöyledir:



Bu nedenle **D**, formülü C_{24}H_{30}N_2O_5 olan *N*-(2,6-dimetilfenil) karboksamittir.

D → E: asetatı hidroliz edin, ardından tosilatı oluşturun.

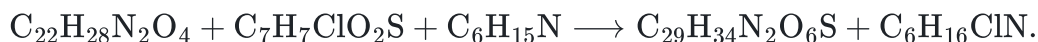
Sulu potasyum karbonat, uçtaki asetil koruyucu grubunu uzaklaştırır. Ara ürün **(2S)-2-(Cbz-amino)-N-(2,6-dimetilfenil)-6-hidroksihekzanamit** bileşiğidir:



Formülü $C_{22}H_{28}N_2O_4$ şeklindedir. Hidroliz, iyonik biçimde denkleştirilebilir:



Oluşan alkol, TsCl ve **triethylamin**, $CCN(CC)CC$, ile tepkimeye girerek uç tosilat **E**'yi verir:



Ürünün formülü, verilen $C_{29}H_{34}N_2O_6S$ ile uyumludur.

E → F: Cbz grubunu hidrojenolizle uzaklaştırın.

Karbon destekli paladyum üzerinde hidrojen, Cbz koruyucu grubunu uzaklaştırır. Serbest amine eşlik eden ürünler **toluen**, $Cc1ccccc1$, ve **karbon dioksit**, $O=C=O$, bileşikleridir:



Dolayısıyla **F**, serbest bir α -amino grubu ve uçta bir tosilat içerir. Formülü, verilen $C_{21}H_{28}N_2O_4S$ formülüdür.

B–F boyunca başlangıçtaki stereojenik karbondaki bağlar uzaysal düzenlerini korur. Azot en yüksek öncelikli sübstitüent olarak kalır; karboksilden türeyen grup ikinci, yan zincir ise üçüncü sırada kalır. Bu nedenle her bileşik $2S$ olarak kalır.

9.7 — DCC'nin rolü

DCC, amit oluşumu için **C**'nin karboksil grubunu etkinleştirir.

Karboksil grubu, karbodiimit ile tepkimeye girerek geleneksel olarak **O-açilizoüre** şeklinde tanımlanan etkinleştirilmiş bir açıl ara ürünü oluşturur. Anilin azotu açıl karbonuna saldırır ve ara ürünün çökmesiyle amit **D** ile disikloheksilüre oluşur.

Dolayısıyla DCC, amino veya hidroksi grubunu koruyan bir grup değil, **amit bağı oluşumu için bir etkinleştirici reaktiftir**.

9.8 — TsCl'nin rolü

Değişikliğe uğramamış bir hidroksi grubu zayıf bir ayrılan gruptur. Tosilleme onu bir sülfonat esterine, $-OTs$, dönüştürür.

Sonraki halka kapanması sırasında amino azotu, bu grubu taşıyan karbona saldırır ve **p-toluensülfonat anyonunu**, $Cc1ccc(S(=O)(=O)[O-])cc1$, uzaklaştırır.

Sonuç olarak TsCl, hidroksi grubunun tosilata dönüştürülmesinden sonra **hidroksi grubunun nükleofilik yer değiştirmesini** mümkün kılar.

9.9 — H reaktifi ve halka kapanması

F'deki serbest α -amino grubu, molekül içi bir S_N2 tepkimesiyle tosilatı taşıyan uç karbona saldırır. Oluşan halka şunları içerir:

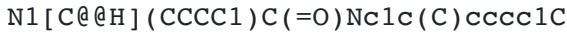
- amino azotu;
- başlangıçtaki stereojenik karbon;

- aradaki dört metilen karbonu.

Bu nedenle **altı üyeli bir piperidin halkasıdır**.

Halkalaşmanın ilk ürünü bir amonyum türüdür; baz bir protonu uzaklaştırarak nötr ikincil amini verir. Baz ayrıca başlangıçtaki aminin protonlanmamış, nükleofilik biçiminde bulunmasını sağlar. Uygun seçenekler **potasyum karbonat** ve **seyreltik sodyum hidroksittir**.

Ürün **G**, **(2S)-N-(2,6-dimetilfenil)piperidin-2-karboksamit** bileşiğidir:



Kabul edilebilir iki baz için denkleştirilmiş denklemler şöyledir:



ve



Asitler amino grubunu protonlar ve nükleofilliğini baskılar. Listelenen yükseltgeyici, indirgeyici ve klorlayıcı alternatifler, gerekli bazik halkalaşma koşullarını sağlamaz.

Yer değiştirme, başlangıçtaki stereomerkezde değil, uçtaki bir metilen karbonunda gerçekleşir. Stereomerkezin *S* konfigürasyonu korunur.

9.10 — Levobupivakain

G'nin ikincil halka azotu, **1-bromobütan**, CCCCBr, ile nükleofilik yer değiştirme yoluyla tepkimeye girer ve bir *n*-bütil grubu bağlanır. Trietilamin, nötr üçüncül amin oluşurken açığa çıkan protonu alır.

Denkleştirilmiş denklem şöyledir:

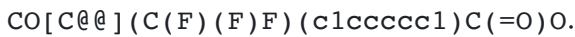


Oluşan **levobupivakain**, SMILES gösterimi Cevaplar bölümünde verilen **(2S)-1-bütil-N-(2,6-dimetilfenil)piperidin-2-karboksamit** bileşiğidir.

İstenen çizim için azotunda bir *n*-bütil grubu ve C2 konumunda bir $-C(=O)-NH-(2,6-dimetilfenil)$ sübstitüenti taşıyan bir piperidin halkası kullanın. C2'yi *S* olarak gösterin. Belirli bir sandalye konformasyonu gerekli değildir.

9.11 — L-lizinin Mosher amidi

(S)-Mosher asidi, yani **(S)-3,3,3-trifloro-2-metoksi-2-fenilpropanoik asit**, şu yapıdadır:

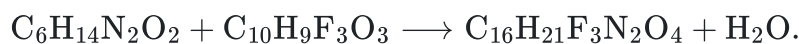


L-lizinin nötr biçimdeki bağlanma düzeni gösterimi şöyledir:



Mosher karboksil grubu, lizinin α -**amino azotu** ile bir amit oluşturur. Lizinin karboksil grubu ve uç amino grubu değişmeden kalır.

Biçimsel kondenzasyon denklemi şöyledir:



Bu, net amitleşmeyi temsil eder; amidin deneysel olarak oluşması, karboksil grubunun uygun biçimde etkinleştirilmesini gerektirir.

Stereojenik karbonların hiçbirisi yer değiştirmeye uğramaz. Her ikisi de *S* olarak kalır. Mosher merkezinde amitteki öncelik sırası şöyledir:

metoksi oksijeni > triflorometil karbonu > amit karbonil karbonu > fenil karbonu.

Dolayısıyla amitleşme, Mosher merkezinin *S* tanımlayıcısını da korur.

Çizim için Mosher karbonil karbonunu lizinin α -azotuna bağlayın ve her iki stereojenik merkezi de *S* olarak etiketleyin. Ürünün tam SMILES gösterimi Cevap 9.11'de verilmiştir; nötr asit/amin gösterimi kullanılmıştır.

9.12 — Rasemik lizinden oluşan ürünler

Rasemik lizin, α -karbonunda her iki konfigürasyonu da içerir. Mosher asidinin tek bir enantiyomeri ile tepkimesi şu ürünleri verir:

Ürün	Konfigürasyon: (Mosher, lizin)
L-lizinin (S)-Mosher amidi	(<i>S</i> , <i>S</i>)
D-lizinin (S)-Mosher amidi	(<i>S</i> , <i>R</i>)

İkinci ürünün, **D-lizinin α -N-[(S)-Mosher açıl] türevinin**, SMILES gösterimi şöyledir:

CO[C@@](C(F)(F)F)(c1ccccc1)C(=O)N[C@H](CCCCN)C(=O)O.

Bu ürünler, iki stereojenik merkezlerinden yalnızca birinde farklılık gösterdiğinden **diastereoizomerdir**. Birbirlerinin ayna görüntüsü değildirler: Mosher merkezi her ikisinde de aynı konfigürasyona sahiptir.

Bu nedenle **iki diastereoizomer** oluşur.

9.13 — Enantiyomerik saflığın nicel olarak belirlenmesi

Türevlendirme, başlangıçtaki enantiyomerleri diastereoizomerlere dönüştürür. Bunlar, akiral bir analitik ortamda bile farklı özelliklere sahip olabilir.

NMR spektroskopisi: İki türev farklı kimyasal kaymalar verebilir. Nicel ölçüm koşullarında uygun, birbirinden ayrılmış sinyallerin integrasyonu, bunların mol oranını verir. Triflorometil gruplarının ^{19}F rezonansları özellikle yararlıdır; çünkü her türev üç eşdeğer flor çekirdeği katkısı sağlar.

Molekül başına p_L, p_D çekirdeği temsil eden I_L, I_D integralleri için,

$$\frac{n_L}{n_D} = \frac{I_L/p_L}{I_D/p_D}.$$

Sıvı kromatografisi: Diastereoizomerler, uygun bir akiral sabit fazda da dahil olmak üzere farklı alıkonma sürelerine sahip olabilir. Birbirinden ayrılmış pik alanları, dedektör yanıt faktörleri hesaba katıldıktan sonra bunların mol oranını verir:

$$\frac{n_L}{n_D} = \frac{A_L/r_L}{A_D/r_D},$$

burada A_i pik alanı, r_i ise madde miktarı başına yanıttır.

Başlangıçtaki lizinin bileşimi şu bağıntıdan elde edilir:

$$\%L = 100 \frac{n_L}{n_L + n_D},$$

ve enantiyomerik fazlalığın büyüklüğü şöyledir:

$$ee(\%) = 100 \frac{|n_L - n_D|}{n_L + n_D}.$$

Bu, türevlendirmenin rasemizasyon olmadan ve iki lizin enantiyomerinin eşit olmayan, düzeltilmemiş dönüşümlerine yol açmadan gerçekleştirilmesini gerektirir. Dolayısıyla listelenen her iki analitik yöntem de uygundur.

Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi.