

IChO 2022

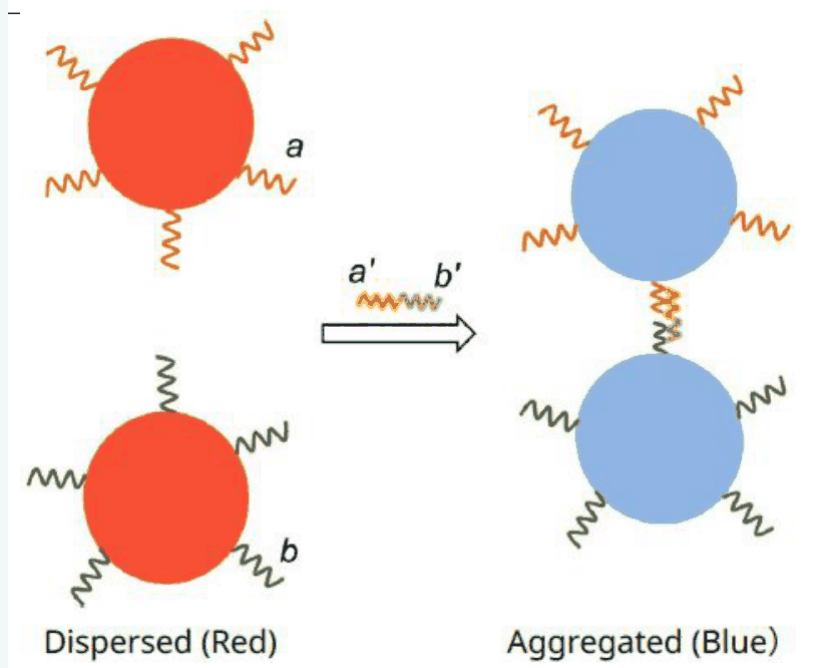
Teorik sorular ve çözümler · Tianjin, Çin (uzaktan düzenlendi) · 9 teori sorusu, tam çözümleriyle

eulersolve.org/icho/2022/

Soru 1: COVID-19 için Hızlı ve Görsel Nükleik Asit Testi

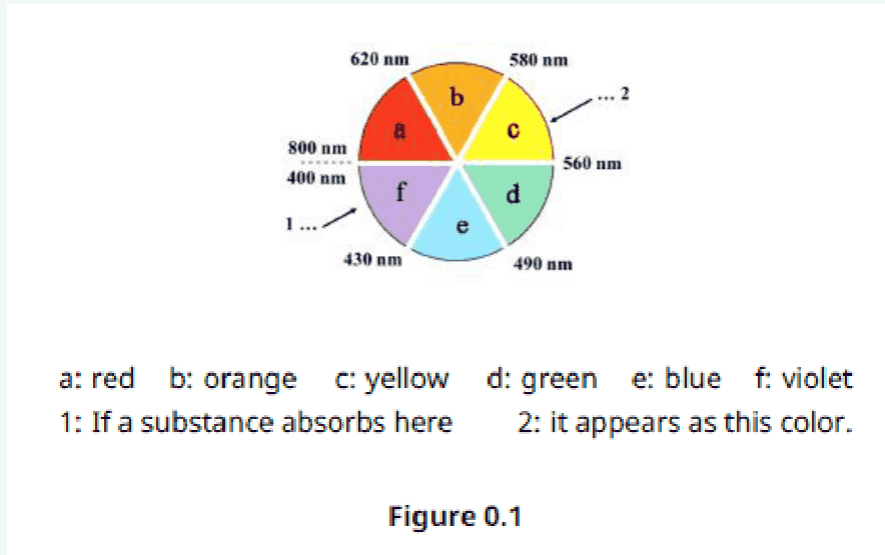
COVID-19'un erken tespiti için hızlı ve basit yöntemlere acilen ihtiyaç duyulmaktadır. Altın nanoparçacıkların yardımıyla tespit, umut vadeden yöntemlerden biridir. Altın nanoparçacıklar, yüksek molar sönüm katsayıları (molar absorptivite) nedeniyle test şeritlerinde görsel bir gösterge olarak yaygın biçimde kullanılır. Altın nanoparçacıkların görünen rengi, boyutları ve dağılma durumlarıyla yakından ilişkilidir. Genel olarak, altın nanoparçacıklar ne kadar büyükse renk o kadar kırmızımsıdır. Nanoparçacıklar agregat oluşturduğunda renk kırmızıdan maviye döner.

Altın nanoparçacıkların yüzeyi, iki tür tek zincirli nükleik asit parçası olan a ve b ile modifiye edildiğinde, altın nanoparçacıklar hedef nükleik asidin ($a'b'$) varlığında agregat oluşturur ve çözeltinin rengi birkaç dakika içinde kırmızıdan maviye döner (aşağıda gösterildiği gibi). Bu ilkeye dayanarak, bir örnekteki koronavirüsten elde edilen hedef nükleik asitler tespit edilebilir.



1.1 Dağılmış altın nanoparçacıkların soğurma bandının bulunduğu bölgeyi uygun bir harfle (**Genel Talimatlar** bölümündeki **Şekil 0.1**'in renk çemberinde a-f) **belirtiniz**.

Renk Çemberi



Şekil 0.1

1.2 Altın nanoparçacıklar agregat oluşturduğunda soğurma spektrumunda meydana gelen değişimi belirtiniz. Dağılmış altın nanoparçacıkların soğurma dalga boyuna kıyasla, agregat oluşturmuş nanoparçacıkların soğurma dalga boyu

- (a) uzar
- (b) kısalır
- (c) değişmez

Altın nanoparçacıklar, katı altındaki gibi sıkı paketlenmiş altın atomlarından oluşur (yoğunluk $\rho = 19.3 \text{ g cm}^{-3}$).

1.3 Çapı 30.0 nm olan küresel bir altın nanoparçacıkta kaç altın atomu (N) bulunduğunu hesaplayınız.

Altın nanoparçacıkların sentezi, hidrojen tetrakloroaurat(III) ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, $MW = 394$) ile indirgen maddeler (sodyum sitrat gibi) arasındaki redoks tepkimesine dayanır. 5.2 mg $\text{HAuCl}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, 100.0 mL tepkime çözeltisinde tamamen, çapı 30.0 nm olan eş boyutlu küresel altın nanoparçacıklara dönüştürülmüştür. Elde edilen kırmızı çözeltinin absorbanı, bir UV-Vis spektrometresiyle 530 nm'de 0.800 olarak ölçülmüştür.

1.4 Elde edilen altın nanoparçacık çözeltisinin 530 nm'deki molar sönüm katsayısını (molar absorptivitesini), altın nanoparçacıkların molü başına hesaplayınız. Kullanılan küvetin optik yol uzunluğu 1 cm'dir. 1.3'te altın atomlarının sayısını (N) bulamadıysanız, $N = 1.00 \times 10^5$ kullanınız.

Hedef nükleik asidin kolorimetrik tespiti için standart ekleme yöntemi kullanılmıştır. Başlangıçtaki boğaz sürüntüsü örneği alınmış ve iki eşit kısma bölünmüştür. Prob çözeltileri ve su eklendikten sonra (aşağıda gösterildiği gibi), elde edilen iki çözeltinin absorbanı 600 nm'de ayrı ayrı ölçülmüştür.

No.	Boğaz sürüntüsü örneğinin hacmi (mL)	Nükleik asit parçalarıyla modifiye edilmiş altın nanoparçacık çözeltisinin hacmi (mL)	$2.0 \mu\text{g mL}^{-1}$ hedef nükleik asit içeren standart çözeltinin hacmi (mL)	Suyun hacmi (mL)	Absorbans
1	0.10	0.80	0.00	0.10	0.400
2	0.10	0.80	0.10	0.00	0.900

1.5 Başlangıçtaki boğaz sürüntüsü örneğinde bulunan viral nükleik asitlerin derişimini hesaplayınız.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **1.1:** **d**, yeşil bölge, yaklaşık 490–560 nm.
- **1.2:** **(a) uzar**: soğurma bandı kırmızıya kayar.
- **1.3:** $N = 8.34 \times 10^5$ nanoparçacık başına altın atomu.
- **1.4:** $\epsilon_{530} = 5.1 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, nanoparçacıkların molü başına.
- **1.5:** $C_{\text{başlangıç}} = 1.6 \mu\text{g mL}^{-1}$.

Çözüm

1.1

Gözlenen renk, soğurulan rengin tamamlayıcısıdır. Verilen renk çemberinde kırmızı, yeşilin karşısında yer alır. Dolayısıyla, kırmızı görünen dağılmış nanoparçacıklar, yaklaşık 490–560 nm aralığındaki **yeşil bölgede, d**, soğurma yapar. Belirtilen 530 nm ölçüm dalga boyu bu bölgede yer alır.

1.2

Agregat oluşturmuş nanoparçacıklar mavi görünür. Verilen çemberde mavi, yaklaşık 580–620 nm aralığına karşılık gelen turuncunun tamamlayıcısıdır.

Bu nedenle agregat oluşumu, soğurmayı yeşil bölgeden daha uzun dalga boylarına kaydırır:

$$\lambda_{\text{aggregated}} > \lambda_{\text{dispersed}}.$$

Cevap **(a) uzar** seçeneğidir.

1.3

Standart sabitleri kullanalım:

$$M(\text{Au}) = 197.0 \text{ g mol}^{-1}, \quad N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

Nanoparçacığın yarıçapı şöyledir:

$$r = \frac{30.0}{2} \text{ nm} = 15.0 \text{ nm} = 1.50 \times 10^{-6} \text{ cm}.$$

Hacmi ve kütlesi şöyledir:

$$V_p = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3}\pi(1.50 \times 10^{-6} \text{ cm})^3 = 1.4137 \times 10^{-17} \text{ cm}^3,$$

$$m_p = \rho V_p = (19.3 \text{ g cm}^{-3})(1.4137 \times 10^{-17} \text{ cm}^3) = 2.7285 \times 10^{-16} \text{ g}.$$

Dolayısıyla, bir nanoparçacıktaki altın atomlarının sayısı şöyledir:

$$N = \frac{m_p}{M(\text{Au})} N_A = \frac{2.7285 \times 10^{-16} \text{ g}}{197.0 \text{ g mol}^{-1}} (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}).$$

$$N = 8.34 \times 10^5 \text{ nanoparçacık başına atom}.$$

1.4

Başlangıç maddesinin her formül birimi bir altın atomu içerir. Dolayısıyla tam dönüşüm sonucunda şu elde edilir:

$$n_{\text{Au}} = \frac{5.2 \times 10^{-3} \text{ g}}{394 \text{ g mol}^{-1}} = 1.3198 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

Her nanoparçacık N altın atomu içerdiğinden, nanoparçacıkların madde miktarı şöyledir:

$$n_{\text{NP}} = \frac{n_{\text{Au}}}{N} = \frac{1.3198 \times 10^{-5}}{8.34 \times 10^5} \approx 1.582 \times 10^{-11} \text{ mol}.$$

Buna göre, 100.0 mL içindeki molar derişimleri şöyledir:

$$c_{\text{NP}} = \frac{1.582 \times 10^{-11} \text{ mol}}{0.1000 \text{ L}} = 1.582 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}.$$

Beer–Lambert yasasını kullanarak,

$$A = \epsilon c_{\text{NP}} l,$$

$$\epsilon_{530} = \frac{0.800}{(1.582 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1})(1 \text{ cm})} \approx 5.06 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}.$$

Verilen başlangıç maddesi kütlesiyle tutarlı olacak şekilde iki anlamlı basamağa yuvarlayarak,

$$\epsilon_{530} = 5.1 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}.$$

Bu katsayı **nanoparçacıkların** molü başına ifade edildiğinden, kullanılan derişim parçacık sayısına dayanmalıdır.

1.5

Ölçüm yapılan her iki çözeltinin son hacmi aynıdır:

$$V_f = 1.00 \text{ mL}.$$

Başlangıçtaki örneğin derişimi C_x olsun. Her çözelti, bu örnekten $V_x = 0.10 \text{ mL}$ içerir. İkinci çözelti ayrıca $V_s = 0.10 \text{ mL}$ hacminde, derişimi $C_s = 2.0 \mu\text{g mL}^{-1}$ olan standart çözelti içerir.

Bu standart ekleme tayininde varsayılan doğrusal absorbands yanıtını, ortak bir k orantı sabitiyle kullanarak,

$$A_1 = k \frac{C_x V_x}{V_f}, \quad A_2 = k \frac{C_x V_x + C_s V_s}{V_f}.$$

Çıkarma işlemi yapıp oran alarak hem k hem de V_f elenir:

$$\frac{A_1}{A_2 - A_1} = \frac{C_x V_x}{C_s V_s}.$$

Böylece,

$$C_x = \frac{A_1}{A_2 - A_1} \frac{C_s V_s}{V_x} = \frac{0.400}{0.900 - 0.400} \frac{(2.0 \mu\text{g mL}^{-1})(0.10 \text{ mL})}{0.10 \text{ mL}}.$$

$$\boxed{C_x = 1.6 \mu\text{g mL}^{-1}}.$$

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 2: Eski Çağlarda ve Günümüzde Krom



(Fotoğraf Saray Müzesi'nin web sitesinden alınmıştır)

Siyah sırlı porselen, Çin'e özgü özel bir porselen türüdür ve Tang ve Song hanedanları dönemlerinde (yaklaşık 1000 yıl önce) yaygın olarak kullanılmıştır. Bu seramik eşyalarda başlıca renk verici madde olarak demir oksitler bulunuyordu; bunlar, kızıl kahverengi, koyu kahverengi veya siyah gibi farklı renkler elde etmek için diğer geçiş metali oksitleriyle karıştırılıyordu. Siyah sırlı porselen günümüzde de Çin'de yaygın olarak kullanılmaktadır.

Tipik siyah sır, spinel yapısına sahip Fe içeren oksitlerden oluşur. Spinel oksitlerin genel formülü AB_2O_4 olup yapıları, bir birim hücre için Şekil 2.1(a)'da gösterildiği gibi, **A** katyonlarının tetrahedral boşlukların sekizde birini, **B** katyonlarının ise oktahedral boşlukların yarısını doldurduğu, O^{2-} iyonlarından oluşan kübik sıkı paketlenmiş bir dizilimden meydana gelir.

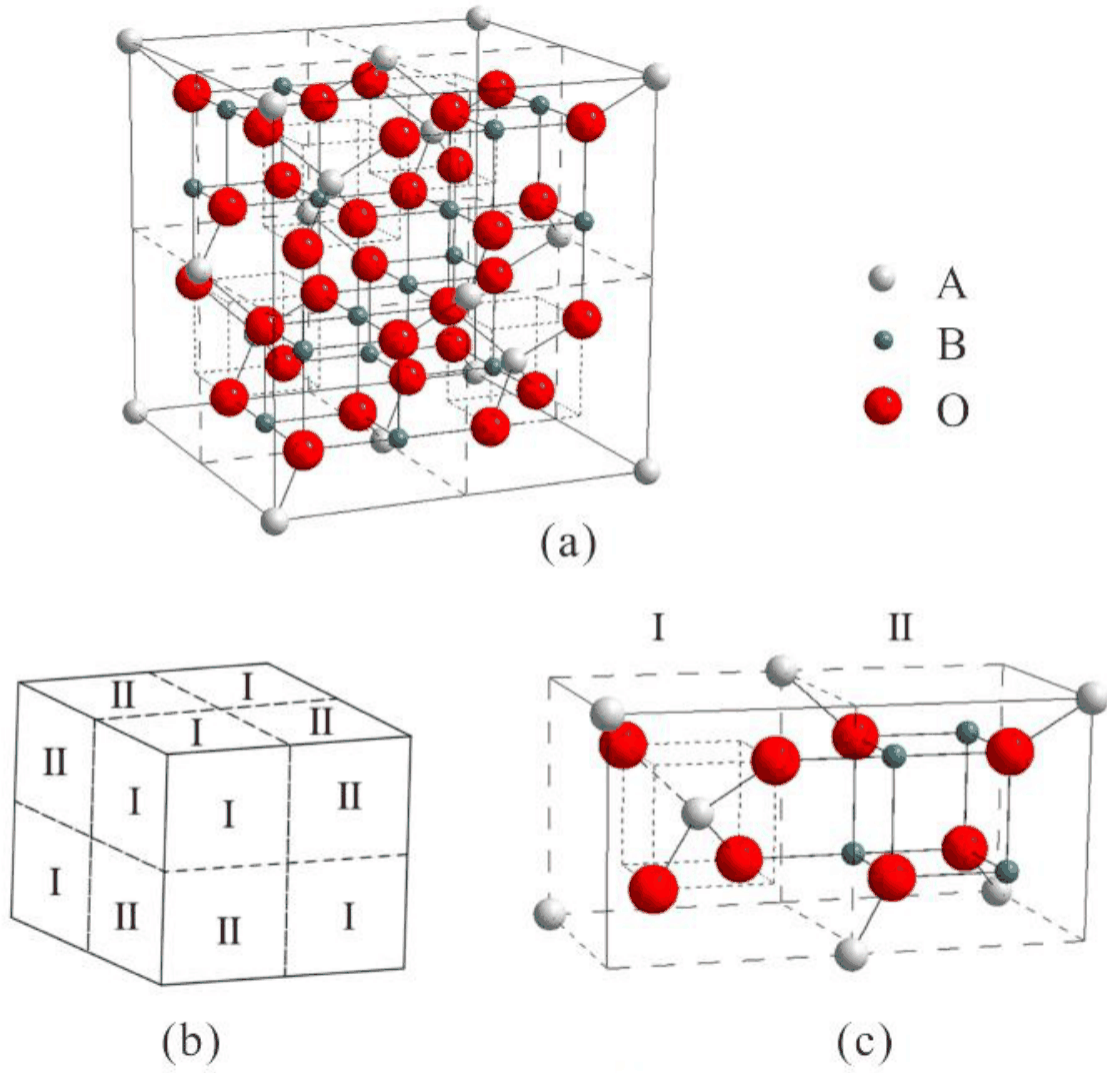


Figure 2.1 Illustration of spinel structure

Şekil 2.1 Spinel yapısının gösterimi

Spinel yapısının kübik birim hücresi 8 kübik alt birime ayrılabilir; kesikli çizgiler alt birimlerin iç kenarlarını göstermektedir. Alt birimlerin 4'ü tip I, diğer 4'ü ise tip II'dir (Şekil 2.1(b)). Birbirine komşu tip I ve tip II alt birimlerin ayrıntıları Şekil 2.1(c)'de gösterilmiştir.

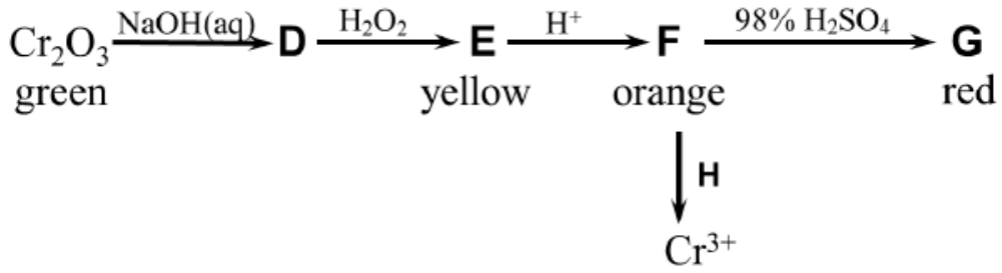
2.1 Bir birim hücrede **A** ve **B** türlerinden kaçar katyon vardır?

Spinel yapısına sahip siyah seramik sır, Fe_2O_3 ve Cr_2O_3 'ün belirli bir oranda, indirgen bir atmosferde kavrulmasıyla üretilebilir (tepkime (I)). Fe_2O_3 ve Cr_2O_3 , 63.6 : 36.4 kütle oranında tepkimeye sokulduğunda tamamen saf, stokiyometrik bir bileşiğe dönüşür. Ürün, tetrahedral **A** konumlarının yalnızca demir katyonları tarafından doldurulduğu bir spinel yapısına sahiptir.

2.2 Tepkime (I)'de hangi element indirgenir?

2.3 Bir birim hücrenin **B** konumlarındaki Fe^{3+} ve Cr^{3+} sayılarını hesaplayınız.

Krom içeren pigmentler, siyah seramik sıra katkı olarak eklenmelerinin yanı sıra, kromun +2, +3 ve +6 gibi farklı yükseltgenme basamaklarından kaynaklanan renk çeşitliliği nedeniyle resim ve baskıda da kullanılır. Krom yeşili (Cr_2O_3) pigmenti, aşağıdaki süreçte bir dizi başka bileşiğe (**D-G**) dönüştürülebilir; burada **E**, **F** ve **G** sırasıyla sarı, turuncu ve kırmızıdır.



2.4 E'nin kimyasal formülünü yazınız.

2.5 $\text{F} \rightarrow \text{G}$ dönüşümünün tepkime denklemini yazınız.

2.6 H olabilecek reaktifi seçiniz.

- (A) FeSO_4
- (B) FeCl_3
- (C) ZnSO_4
- (D) CuSO_4

Kromun değişken değeri yalnızca pigment üretimi için önemli olmakla kalmaz, katalizde de yarar sağlar. Örneğin, etilenin polimerleşmesinde kullanılan tipik bir Phillips katalizörü, amorf silika gibi gözenekli bir destek malzemesine bağlanmış krom oksit türlerinden oluşur. Dört koordinasyonlu Cr(VI) türü, ön katalizörün (1) merkezini oluşturur; başlangıçta etilen molekülleri tarafından hızla altı koordinasyonlu bir Cr(II) türüne (2) indirildiği öne sürülmektedir. Daha sonra 2'nin etilen moleküllerinin polimerleşmesini katalizlediği öne sürülmektedir.

2.7 1'in etilenle tepkimesi, görünür bölgede 1'in 21500 cm^{-1} 'de, 2'nin ise 16700 cm^{-1} 'de ışık soğurduğunu gösteren UV-vis spektrumlarıyla izlenebilir. 1 ve 2'nin renkleri için uygun bileşimi seçiniz.

- (A) sırasıyla turuncu ve beyaz
- (B) sırasıyla turuncu ve mavi
- (C) sırasıyla mavi ve turuncu
- (D) sırasıyla mavi ve beyaz

2.8 2'deki Cr(II) iyonunun, yarılmaya enerjisi Δ_o 16000 cm^{-1} olan düzgün oktahedral bir kristal alanda bulunduğunu varsayarak, 2'deki Cr(II) iyonunun d elektronlarının yerleşimini çizin ve bu iyonun kristal alan kararlılık enerjisini (CFSE) hesaplayınız. (Not: 2'deki Cr(II) için eşleşme enerjisi P , 23500 cm^{-1} 'dir.)

2.9 Koordinasyon bileşikleriyonları eşleşmemiş elektron içerdiklerinde paramanyetizma gösterir; geçiş metali katyonlarının buna karşılık gelen manyetik momentini (μ), n eşleşmemiş elektron sayısı olmak üzere, $\mu = \sqrt{n(n+2)}\mu_B$ bağıntısıyla hesaplanır. 2'deki Cr(II) iyonunun manyetik momentini μ_B cinsinden hesaplayınız.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **2.1:** Birim hücre başına **8 A katyonu** ve **16 B katyonu**.
- **2.2:** Fe^{3+} 'ten Fe^{2+} 'ye indirgenen **demir**.
- **2.3:** Normal spinel yerleşimine göre B konumlarında **7 Fe^{3+}** ve **9 Cr^{3+}** iyonu.
- **2.4:** **Sodyum kromat**, Na_2CrO_4 ; sarı renkli iyonu kromattır, CrO_4^{2-} .
- **2.5:** %98'lik sülfürik asit kullanılarak
$$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 2 \text{CrO}_3 (\text{s}) + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$$
. **G**, krom(VI) oksittir.
- **2.6:** **(A)** FeSO_4 , demir(II) sülfat.
- **2.7:** **(B): 1 turuncudur; 2 mavidir**.
- **2.8:** Dört eşleşmemiş elektron içeren **yüksek spinli** $d^4, t_{2g}^3 e_g^1$. $\text{CFSE} = -9600 \text{ cm}^{-1}$; bu, 9600 cm^{-1} büyüklüğünde bir kararlılık kazanımına karşılık gelir.
- **2.9:** $\mu = \sqrt{24} \mu_B \approx 4.90 \mu_B$.

Adlar, SMILES gösterimleri ve yapısal açıklamalar aşağıdaki tanımlamalarla birlikte verilmiştir.

Çözüm

2.1 — Katyon sayıları

Geleneksel spinel hücresi, kübik sıkı paketlenmiş oksit diziliminin sekiz alt birimini içerir. Her bir alt birime dört oksit iyonu düşer; böylece

$$N_O = 8 \times 4 = 32.$$

Oksit iyonu O^{2-} olup SMILES gösterimi $[\text{O}-2]$ 'dir.

N anyon içeren sıkı paketlenmiş bir dizilimde $2N$ tetrahedral boşluk ve N oktahedral boşluk bulunur. Dolayısıyla,

$$N_A = \frac{1}{8}(2 \times 32) = [8], \quad N_B = \frac{1}{2}(32) = [16].$$

Böylece hücre, sekiz AB_2O_4 formül birimi içerir. Spinel, uzanımlı bir kristal yapıdır; moleküler bir SMILES gösterimi, onun periyodik birim hücre geometrisini temsil edemez.

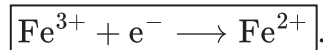
2.2 — İndirgenen element

Başlangıçta, Fe_2O_3 ve Cr_2O_3 'te her iki metalin yükseltgenme basamağı da $+3$ 'tür.

Burada kastedilen normal spinel yerleşiminde, B konumlarındaki iyonlar üç değerlidir. Bu durumda AB_2O_4 'ün yük nötrlüğü

$$q_A + 2(+3) + 4(-2) = 0,$$

olmasını gerektirir; dolayısıyla $q_A = +2$ 'dir. A konumları yalnızca demir içerdiğinden, demir indirgenmelidir:



Bu türler, **demir(III) iyonu**, $[\text{Fe}+3]$, ve **demir(II) iyonu**, $[\text{Fe}+2]$ 'dir.

2.3 — B konumlarındaki demir(III) ve krom(III)

100.0 g'lık bir karışım ele alalım. Yaklaşık molar kütleler

$$M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 159.7 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 152.0 \text{ g mol}^{-1},$$

kullanıldığında metal atomlarının madde miktarları

$$n(\text{Fe}) = 2 \frac{63.6 \text{ g}}{159.7 \text{ g mol}^{-1}} \approx 0.796 \text{ mol},$$
$$n(\text{Cr}) = 2 \frac{36.4 \text{ g}}{152.0 \text{ g mol}^{-1}} \approx 0.479 \text{ mol}.$$

olur. Buna göre,

$$n(\text{Fe}) : n(\text{Cr}) \approx 1.66 : 1 \approx 5 : 3.$$

Birim hücre başına $8 + 16 = 24$ metal iyonu bulunduğundan, bunlara karşılık gelen tam sayı iyon sayıları

$$N_{\text{Fe}} = 24 \frac{5}{8} = 15, \quad N_{\text{Cr}} = 24 \frac{3}{8} = 9.$$

olur. A konumları yalnızca demir içerdiğinden, dokuz krom iyonunun tamamı B konumlarında bulunmalıdır. Krom üç değerli kalır: **krom(III) iyonunun** SMILES gösterimi $[\text{Cr}+3]$ 'tür.

Normal spinel yerleşiminde, A konumlarındaki sekiz iyon Fe^{2+} 'dir. Geriye kalan yedi demir iyonu, B konumlarında Fe^{3+} olarak bulunur:

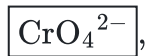
$$N_B(\text{Fe}^{3+}) = 15 - 8 = 7, \quad N_B(\text{Cr}^{3+}) = 9.$$

Hem konum sayısı hem de yük dengesi sağlanır:

$$7 + 9 = 16,$$
$$8(+2) + 7(+3) + 9(+3) + 32(-2) = 0.$$

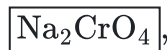
2.4 — E'nin belirlenmesi

Hidrojen peroksit, H_2O_2 , SMILES OO , bazik çözeltide krom(III)'ü krom(VI)'ya yükseltir. Sarı renkli krom(VI) türü **kromat iyonudur**:



SMILES $[\text{O-}][\text{Cr}](=\text{O})(=\text{O})[\text{O-}]$.

Çözelti, sodyum hidroksitten gelen sodyum iyonlarını içerdiğinden, **E sodyum kromattır**:

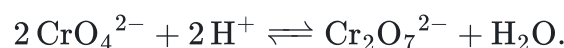


SMILES $[\text{Na+}] \cdot [\text{Na+}] \cdot [\text{O-}][\text{Cr}](=\text{O})(=\text{O})[\text{O-}]$.

Kromatta, kromun çevresindeki koordinasyon tetrahedraldır. SMILES, bağlanmanın biçimsel bir gösterimini verir; tetrahedral geometriyi veya oksijen atomları arasındaki bağlanmanın delokalizasyonunu açıkça göstermez.

2.5 — F'nin G'ye dönüştürülmesi

Asitlendirme, kromat dengesini turuncu renkli **dikromat iyonu**, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, yönüne kaydırır:



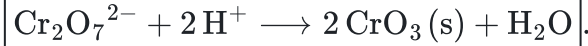
Dikromatin SMILES gösterimi $[O-][Cr](=O)(=O)O[Cr](=O)(=O)[O-]$ 'dir; yapısal olarak, bir oksijen atomunu paylaşan iki krom–oksijen tetrahedrinden oluşur.

Dolayısıyla **F sodyum dikromattır**, $Na_2Cr_2O_7$, SMILES $[Na+].[Na+].[O-][Cr](=O)(=O)O[Cr](=O)(=O)[O-]$.

%98'lik sülfürik asitle muamele edildiğinde, **krom trioksit** olarak da adlandırılan kırmızı renkli **krom(VI) oksit**, CrO_3 , oluşur:



Buna karşılık gelen net iyon denklemi



şeklinde. Kromun yükseltgenme basamağı +6 olarak kalır. Derişik sülfürik asit, asitlendirme ve su uzaklaştırma yoluyla oksit oluşumunu kolaylaştırır.

Krom trioksitin formül birimi için bir SMILES gösterimi $O=[Cr](=O)=O$ 'dur. Bu gösterim, birbirine bağlı krom–oksijen tetrahedrlerini içeren polimerik katı yapıyı göstermez.

Bu denklemlerdeki diğer türler şunlardır:

- **Sülfürik asit**, H_2SO_4 : $OS(=O)(=O)O$.
- **Sodyum sülfat**, Na_2SO_4 : $[Na+].[Na+].[O-]S(=O)(=O)[O-]$.
- **Hidrojen iyonu**, H^+ : $[H+]$.
- **Su**, H_2O : O .

2.6 — H'nin belirlenmesi

Dikromattaki krom(VI), krom(III)'e indirgenmelidir. Demir(II), demir(III)'e yükseltgenerek elektron sağlar; dolayısıyla uygun reaktif **demir(II) sülfattır**, $FeSO_4$, SMILES $[Fe+2].[O-]S(=O)(=O)[O-]$.

İki krom atomunun her biri üç elektron alır; bunun için altı demir(II) iyonu gerekir:



Dolayısıyla,



2.7 — 1 ve 2'nin renkleri

Dalga boyu ile dalga sayısı arasındaki ilişki

$$\lambda(\text{nm}) = \frac{10^7}{\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})}.$$

şeklinde. **1** için,

$$\lambda_1 = \frac{10^7}{21500} \text{ nm} \approx 465 \text{ nm}.$$

Bu değer mavi bölgeye karşılık gelir. Mavi ışığın soğurulması, gözlenen rengin tamamlayıcı renk olan **turuncu** olmasını sağlar.

2 için,

$$\lambda_2 = \frac{10^7}{16700} \text{ nm} \approx 599 \text{ nm}.$$

Bu değer turuncu bölgeye karşılık gelir ve gözlenen rengin tamamlayıcı renk olan **mavi** olmasını sağlar. Böylece,

(B) seçeneği: 1 turuncudur ve 2 mavidir.

2.8 — Elektron dizilimi ve CFSE

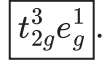
Krom(II) iyonu, Cr^{2+} , SMILES $[\text{Cr}^{+2}]$, $3d^4$ elektron dizilimine sahiptir. Bu SMILES yalnızca metal iyonunu temsil eder; destek üzerindeki merkezin ligandları verilmediğinden, varsayılan oktahedral koordinasyon ayrıca belirtilmelidir.

Oktahedral bir alanda:

$$E(t_{2g}) = -0.4\Delta_o, \quad E(e_g) = +0.6\Delta_o.$$

$$\Delta_o = 16000 \text{ cm}^{-1} < P = 23500 \text{ cm}^{-1},$$

olduğundan, dördüncü elektronu bir e_g orbitaline yerleştirmek, onu bir t_{2g} orbitalinde eşleştirmekten daha az enerji gerektirir. Bu nedenle dizilim **yüksek spinlidir**:



İstenen çizim için: alt enerji düzeyinde, her biri aynı spinli bir elektron içeren üç eş enerjili t_{2g} orbitali çizin. Bunların üzerine, biri aynı spinli tek bir elektron içeren, diğeri boş olan iki eş enerjili e_g orbitali çizin. Düzeyler arasındaki enerji farkı Δ_o 'dur.

Elektron çifti bulunmadığından,

$$\begin{aligned} \text{CFSE} &= 3(-0.4\Delta_o) + 1(+0.6\Delta_o) \\ &= -0.6\Delta_o \\ &= -0.6(16000 \text{ cm}^{-1}). \end{aligned}$$

Böylece,

$$\text{CFSE} = -9600 \text{ cm}^{-1}.$$

Kararlılık kazanımının büyüklüğü 9600 cm^{-1} 'dir.

Kontrol amacıyla, alternatif düşük spinli t_{2g}^4 diziliminde bir elektron çifti bulunur ve toplam enerji

$$-1.6\Delta_o + P = -25600 + 23500 = -2100 \text{ cm}^{-1},$$

olur; bu değer, yüksek spinli durumun enerjisinden 7500 cm^{-1} daha yüksektir.

2.9 — Manyetik moment

Yüksek spinli $t_{2g}^3 e_g^1$ diziliminde dört eşleşmemiş elektron vardır. Verilen bağıntıda yerine yazıldığında

$$\mu = \sqrt{n(n+2)} \mu_B = \sqrt{4(4+2)} \mu_B = \sqrt{24} \mu_B.$$

elde edilir. Dolayısıyla,

$$\mu \approx 4.90 \mu_B.$$

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 3: Karbondioksitin Yakalanması ve Dönüştürülmesi

İklim değışikliği, günümüzün en kritik küresel sorunlarından biridir. Atmosferdeki CO₂ derişiminin artması, küresel ısınmanın başlıca nedeni olarak kabul edilmektedir. CO₂'nin yakalanması ve dönüştürülmesine yönelik çalışmalar büyük ilgi görmektedir.

CO₂'yi doğrudan ortam havasından ayırmayı amaçlayan doğrudan havadan yakalama (DAC) teknolojisi umut vericidir. Geleneksel DAC yöntemi, alkali hidroksit çözeltileriyle (genellikle NaOH) yaş yıkamadır; bu yöntemde havadaki CO₂, pH ≈ 10 olana kadar absorplanır (adım 1). Kullanılmış sorbent, sisteme kalsiyum hidroksit eklenerek rejenere edilir (adım 2). Adım 2'de elde edilen beyaz çökelek **A**, 700 °C'de ayrışarak CO₂ ve başka bir beyaz bileşik olan **B**'yi oluşturur (adım 3). Son olarak, **B**'nin hidratasyonu kalsiyum hidroksit elde edilebilir. Bu süreç çok yüksek miktarda enerji gerektirir. (H₂CO₃: $K_{a1} = 4.5 \times 10^{-7}$, $K_{a2} = 4.7 \times 10^{-11}$).

3.1 Sırasıyla **A** ve **B**'nin formüllerini yazınız.

3.2 Adım 1-3'teki olası tüm tepkimelerin denkleştirilmiş denklemlerini yazınız. Sorbent olarak NaOH çözeltisi kullanılmaktadır.

Yakın zamanda, DAC uygulamasındaki yaş yıkama sürecinde alkali çözeltinin rejenerasyonu için elektrokimyasal bir süreç geliştirilmiş ve depolamaya veya kullanıma uygun saf CO₂ gazı geri kazanılabilmektedir. Süreç, Şekil 3.1'de gösterildiği gibi, H₂'nin geri devrettirildiği bir elektrokimyasal sisteme (HRES) dayanmaktadır.

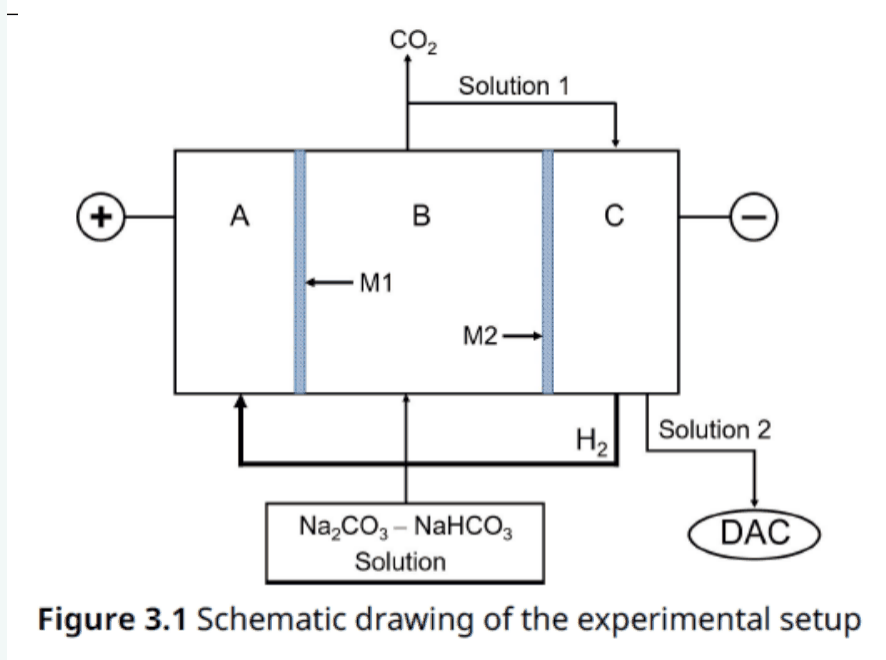


Figure 3.1 Schematic drawing of the experimental setup

Şekil 3.1 Deney düzeneğinin şematik çizimi

Elektrokimyasal hücre üç bölmeden oluşur: anot bölgesi (A), asitlendirme bölgesi (B) ve katot bölgesi (C). Bu bölmeler, iyon seçici geçirgen M1 ve M2 membranlarıyla birbirinden ayrılır. Çalışma sırasında, anotta H₂'nin yükseltgenmesiyle oluşan protonlar, hava kontaktöründen gelen kullanılmış çözeltinin (Na₂CO₃-NaHCO₃) beslendiği asitlendirme bölgesine taşınır. Çözeltinin pH'sının düşmesi, karbonatın hidrojenkarbonata (tepkime 1) ve hidrojenkarbonatın karbonik aside (tepkime 2) dönüşmesine yol açar. Çözelti, çözünmüş CO₂ bakımından doygunluğa ulaştığında

(çözünürlük: 0.033 mol L^{-1}), pH'nın daha da düşmesi CO_2 gazının açığa çıkmasına yol açar (tepkime 3). Katotta oluşan H_2 anoda beslenir ve katottan çıkan çözelti DAC absorbenti olarak yeniden kullanılabilir.

3.3 Sırasıyla anottaki (A) ve katottaki (C) elektrot tepkimelerini yazınız.

3.4 Asitlendirme bölgesindeki (B) **1–3** tepkimelerinin denkleştirilmiş denklemlerini yazınız.

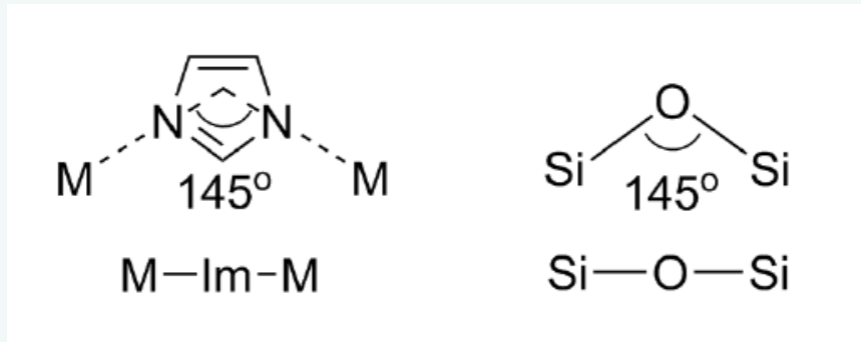
3.5 Sistemin çalışması sırasında katyonların hareketini doğru tanımlayan seçeneklerin tümünü işaretleyiniz.

- (a) H^+ iyonları M1'den geçerek A'dan B'ye gider.
- (b) H^+ iyonları M2'den geçerek B'den C'ye gider.
- (c) Na^+ iyonları M1'den geçerek B'den A'ya gider.
- (d) Na^+ iyonları M2'den geçerek B'den C'ye gider.
- (e) Hem H^+ hem de Na^+ iyonları M1 ve M2'den geçebilir.

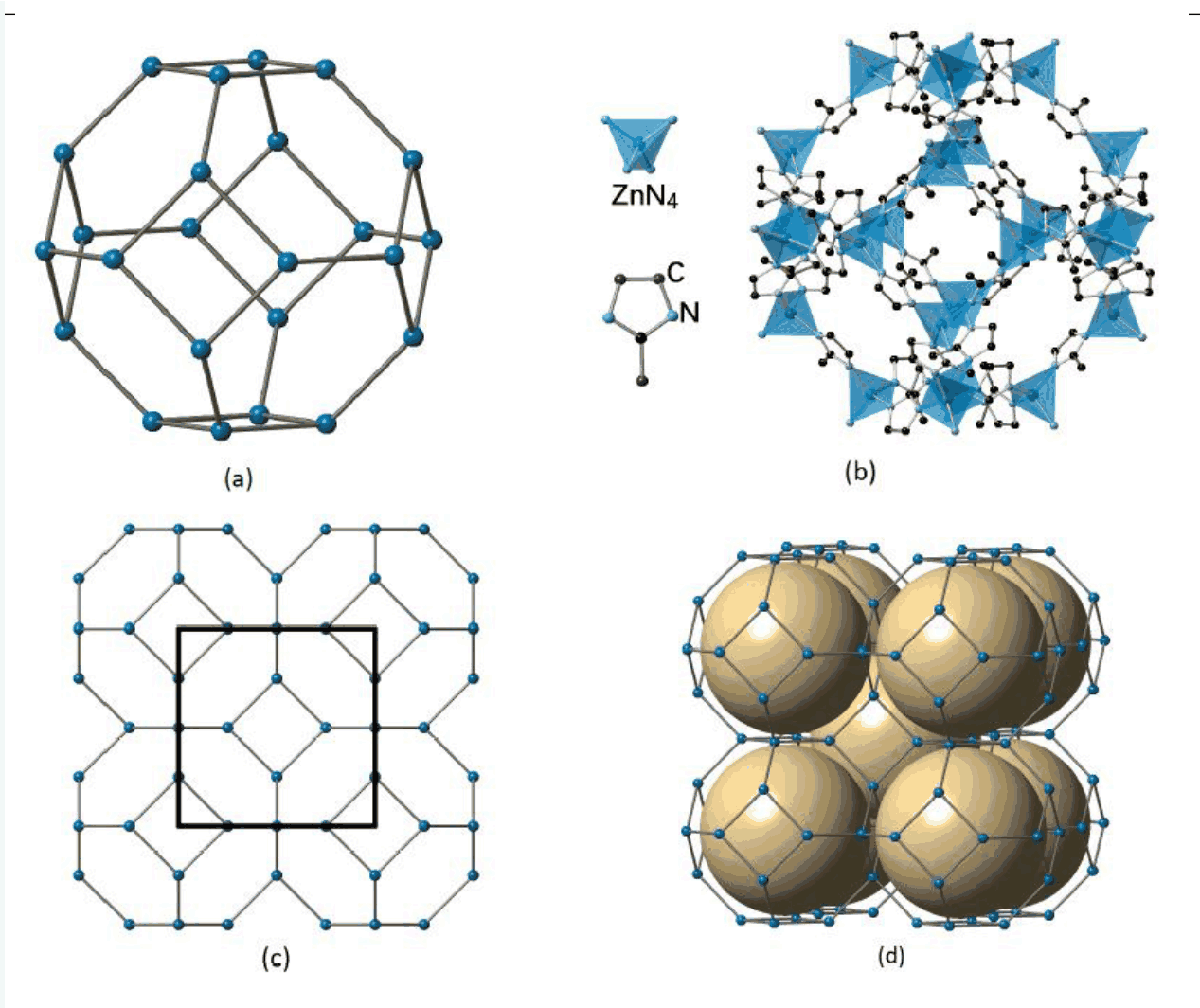
Hücreden geçen akım 2.00 A ve B bölgesine giren çözeltinin ($0.050 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3 - 0.10 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$) hacimsel akış hızı 10.0 mL min^{-1} olduğunda hücre kararlı hâlde çalışmaktadır. Kararlı hâlde anot bölmesinin pH'sı 1'de tutulmaktadır.

3.6 CO_2 gazının oluşum hızını (mmol min^{-1} cinsinden) hesaplayınız.

Metal–organik iskeletlerin (MOF'ler) bir alt sınıfı olan zeolitik imidazolat iskeletleri (ZIF'ler), CO_2 'nin yakalanması ve kullanılması için umut verici malzemelerdir. ZIF'lerin yapıları zeolitlere benzer. İmidazolat (Im^-) ve türevleriyle köprülenmiş, tetrahedral koordinasyonlu metal iyonlarıyla (örneğin Zn^{2+} , Co^{2+}) üç boyutlu iskeletler oluştururlar. İmidazolün (HIm) eşlenik bazı olan imidazolat anyonu, iki N atomu aracılığıyla metal katyonlarına (M) bağlanır. $\text{M}-\text{Im}-\text{M}$ açısının, zeolitlerde tercih edilen $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ açısına (145°) benzemesi (aşağıda gösterildiği gibi), zeolit tipi tetrahedral topolojilere sahip çok sayıda ZIF'in sentezlenmesini sağlamıştır.



ZIF-8, Şekil 3.2'de gösterildiği gibi sodalit iskeletine (SOD) sahip, ZIF'lerin temsili örneklerinden biridir. ZIF-8 ilk kez Çinli bilim insanı Xiao-Ming Chen ve çalışma arkadaşları tarafından (MAF-4 olarak adlandırılmıştır), Zn^{2+} 'nin 2-metilimidazol ($\text{CH}_3(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_3)$, HmIm) ile tepkimesiyle sentezlenmiştir. Çözücü içermeyen fazı, $a = 1.632 \text{ nm}$ hücre parametresiyle kübik sistemde kristallenir ve etkin gözenek çapı (Şekil 3.2d'de içerideki sanal küreyle gösterilmiştir) 1.16 nm 'dir.



Şekil 3.2 SOD'un topolojisi ve ZIF-8'in yapısı

(a) SOD kafesinin topolojisi;

(b) ZIF-8'de Zn^{2+} (tetrahedronların merkezlerinde) ve imidazolat tarafından oluşturulan SOD kafesi (açıklık için H atomları gösterilmemiştir);

(c) Birim hücrenin kare kutuyla gösterildiği SOD iskeleti;

(d) ZIF-8'deki bazı gözenekler sanal kürelerle vurgulanmıştır.

Not: İsterseniz, aşağıdaki soruları çözerken sırasıyla 2-metilimidazol ve 2-metilimidazolatı temsil eden "HmIm" ve "mIm" simgelerini kullanabilirsiniz.

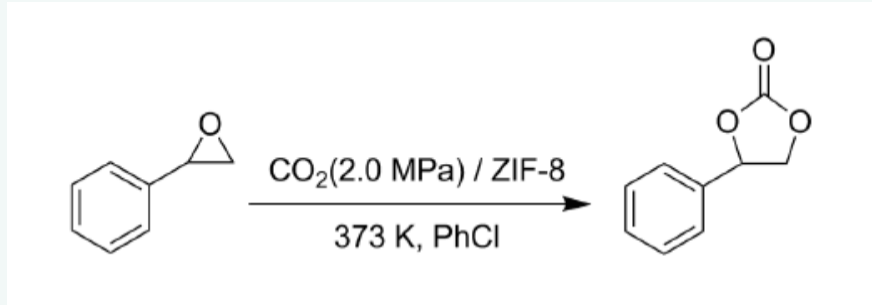
3.7 Tek bir sodalit kafesinin formülünü yazınız.

3.8 ZIF-8'in birim hücresinin bileşimini yazınız.

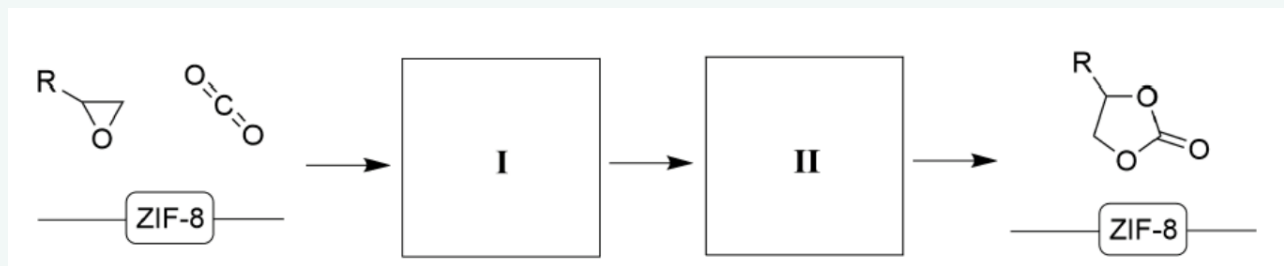
3.9 1 g ZIF-8'in gözeneklerinin (sanal kürelerle modellenen) iç yüzey alanını (S) (m^2 cinsinden) hesaplayınız. Birim hücrenin bileşimini bulamadıysanız, birim hücrenin formül ağırlığı olarak 3500 kullanınız.

3.10 ZIF-8'in gözenekliliğini R (R , gözenek hacminin malzemenin gerçek hacmine oranıdır) ve 1 g ZIF-8'in gözenek hacmini (V_p , cm^3 cinsinden) hesaplayınız.

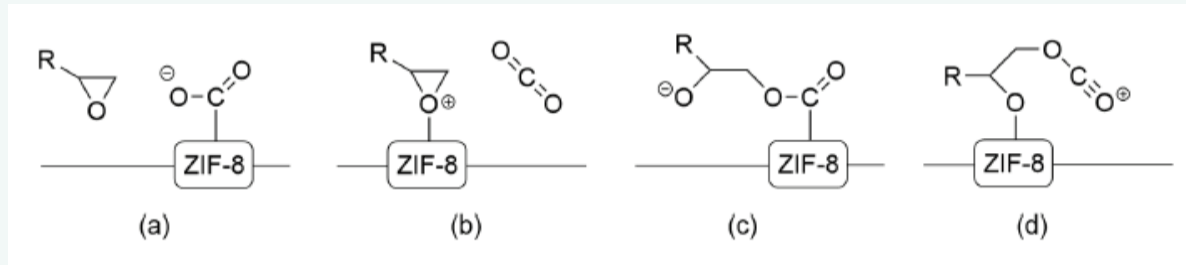
ZIF-8, CO_2 'nin katma değeri yüksek kimyasallara dönüşümünü kolaylaştıran bir katalizör olarak da işlev görebilir. CO_2 bağlanması için en umut verici yollardan biri, CO_2 siklokatılması yoluyla halkalı karbonatların hazırlanmasıdır. Aşağıda bir örnek gösterilmiştir:



CO_2 'nin ZIF-8 katalizörü üzerinde halkalı karbonata katalitik dönüşümü için bir mekanizma önerilmiştir:



3.11 Yukarıdaki katalitik süreçte ZIF-8 asit merkezleri sağlıyorsa, aşağıdaki türler arasından uygun ara ürünleri seçerek mekanizmayı tamamlayınız:



Sırasıyla I ve II'ye karşılık gelen ara ürünleri seçiniz.

ZIF-8 nispeten yüksek bir ısı kararlılık gösterir. Ancak yakın zamanda yapılan bir çalışma, nemli ve asidik bir ortamda kullanılması durumunda yapısının bozulacağını ortaya koymuştur. CO_2 ve H_2O 'nun ZIF-8 ile birlikte bulunması, ZnCO_3 oluşumuyla sonuçlanmıştır.

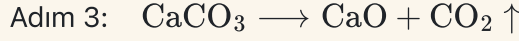
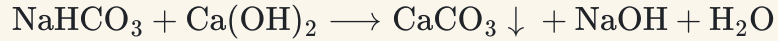
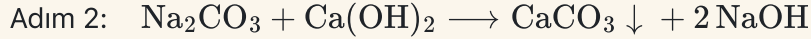
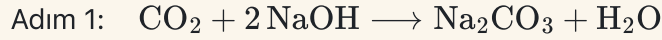
3.12 ZIF-8'in CO_2 ve H_2O ile tepkimesinin denkleştirilmiş denklemini yazınız.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

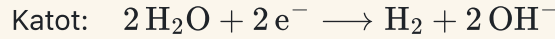
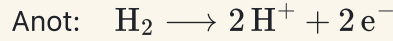
- 3.1 A:** kalsiyum karbonat, CaCO_3 , $[\text{Ca}+2] \cdot [\text{O}-]\text{C}(=\text{O})[\text{O}-]$. **B:** kalsiyum oksit, CaO , $[\text{Ca}+2] \cdot [\text{O}-2]$.

- **3.2** Başlıca tepkimeler şunlardır:

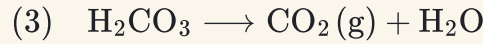
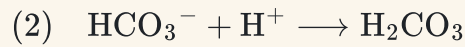
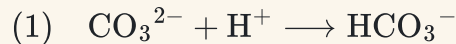


Eşdeğer net tepkimeler ve son hidratasyon tepkimesi çözümde yer almaktadır.

- **3.3**



- **3.4**



- **3.5** Amaçlanan ideal taşıyım modeline göre **(a)** ve **(d)**.

- **3.6** $\dot{n}_{\text{CO}_2(\text{g})} \approx 0.41 \text{ mmol min}^{-1}$; yuvarlanmamış stokiyometrik sonuç $0.4137 \text{ mmol min}^{-1}$ 'dir.

- **3.7** Bir geometrik kafes $[\text{Zn}_{24}(\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_2)_{36}]^{12+}$ içerir; bu, geleneksel olarak $[\text{Zn}_{24}(m \text{Im})_{36}]^{12+}$ biçiminde yazılır.

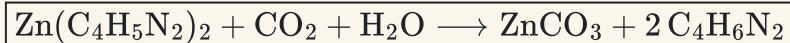
- **3.8** Birim hücre başına $[\text{Zn}_{12}(\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_2)_{24}]$ veya $\text{Zn}_{12}\text{C}_{96}\text{H}_{120}\text{N}_{48}$.

- **3.9** 1 g için $S = 1.86 \times 10^3 \text{ m}^2$.

- **3.10** 1 g için $R = 0.376 = 37.6\%$ ve $V_p = 0.360 \text{ cm}^3$.

- **3.11** $\text{I} = (b)$, $\text{II} = (d)$. Adlar ve şematik SMILES gösterimleri aşağıda verilmiştir.

- **3.12**



Açığa çıkan organik bileşik 2-metilimidazoldür, Cc1ncc[nH]1.

Çözüm

Aşağıdaki adlar ve SMILES gösterimleri, denklemler boyunca kullanılan türleri tanımlar. Tuzlar için noktalarla ayrılmış SMILES gösterimleri, tuzu oluşturan iyonları belirtir; kristal örgüyü tanımlamaz.

Tür	SMILES
Karbondioksit, CO_2	<chem>O=C=O</chem>
Su, H_2O	<chem>O</chem>
Sodyum hidroksit, NaOH	<chem>[Na+].[OH-]</chem>

Tür	SMILES
Sodyum karbonat, Na_2CO_3	[Na+].[Na+].[O-]C(=O)[O-]
Sodyum hidrojenkarbonat, NaHCO_3	[Na+].O=C(O)[O-]
Kalsiyum hidroksit, $\text{Ca}(\text{OH})_2$	[Ca+2].[OH-].[OH-]
Kalsiyum karbonat, CaCO_3	[Ca+2].[O-]C(=O)[O-]
Kalsiyum oksit, CaO	[Ca+2].[O-2]
Hidrojen, H_2	[H][H]
Proton, H^+	[H+]
Hidroksit iyonu, OH^-	[OH-]
Karbonat iyonu, CO_3^{2-}	[O-]C(=O)[O-]
Hidrojenkarbonat iyonu, HCO_3^-	O=C(O)[O-]
Karbonik asit, H_2CO_3	O=C(O)O
Sodyum iyonu, Na^+	[Na+]
Çinko(II) iyonu, Zn^{2+}	[Zn+2]
2-Metilimidazolat, $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_2^-$, kısaltması $m\text{Im}^-$	Cc1ncc[n-]1
2-Metilimidazol, $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$, kısaltması HmIm	Cc1ncc[nH]1
Çinko karbonat, ZnCO_3	[Zn+2].[O-]C(=O)[O-]

3.1

Çökelek, kalsiyum hidroksitten sağlanan kalsiyumu ve absorplanan karbondioksitten elde edilen karbonatı içerir. Dolayısıyla **A**, **kalsiyum karbonattır**, CaCO_3 .

Isıl ayrışması karbondioksit açığa çıkarır ve geride **B** olarak **kalsiyum oksit**, CaO , bırakır. Bu oksidin hidratasyonu kalsiyum hidroksiti yeniden oluşturur.

3.2

pH 10'da,

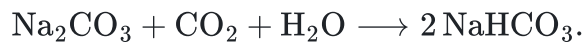
$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{K_{a2}}{[\text{H}^+]} = \frac{4.7 \times 10^{-11}}{10^{-10}} = 0.47.$$

Bu nedenle hem karbonat hem de hidrojenkarbonat dikkate alınmalıdır.

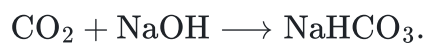
Adım 1'de karbondioksit başlangıçta kuvvetli alkali çözeltiyle tepkimeye girer:



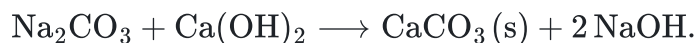
Absorpsiyonun devam etmesi hidrojenkarbonat oluşturur:



Hidrojenkarbonat oluşumuna karşılık gelen toplam denklem şöyledir:



Adım 2'de kalsiyum karbonat çöker ve sodyum hidroksit yeniden oluşur:



Hidrojenkarbonat da tepkimeye girer:



Burada hidroksit önce hidrojenkarbonatın protonunu uzaklaştırır,



ve oluşan karbonat kalsiyumla çöker.

Daha az kalsiyum hidroksitle kısmi rejenerasyon için eşdeğer bir olası net tepkime şöyledir:

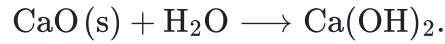


Kalan sodyum karbonat daha sonra adım 2'nin ilk tepkimesine girebilir.

Adım 3'te ısıtma kalsinasyona yol açar:



Son olarak, belirtilen hidrasyon kalsiyum döngüsünü tamamlar:

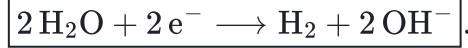


3.3

Hidrojen anotta yükseltgenir ve aktarılan her elektron başına bir proton oluşur:

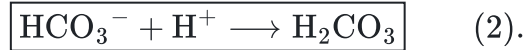
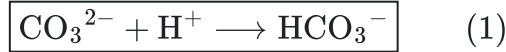


Su katotta indirgenerek geri devrettirilecek hidrojeni ve alkali absorbentin rejenerasyonu için gereken hidroksiti oluşturur:

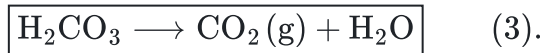


3.4

B'deki ardışık protonlanmalar şu tepkimeleri verir:



Karbonik asit çözünmüş karbondioksit sağlar; doyumluğa ulaşıldığında karbondioksit gaz olarak ayrılır:



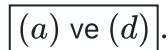
Bu tepkimeler, soruda benimsenen karbonik asit gösterimini kullanarak asit–baz ve gaz çıkışı süreçlerini temsil eder.

3.5

Sürecin gerçekleşmesini sağlayan iyon akışları şunlardır:

- Protonlar M1'den geçerek **A'dan B'ye** gider ve tepkime 1 ve 2 için gereken asidi sağlar.
- Sodyum iyonları M2'den geçerek **B'den C'ye** gider, katoda doğru pozitif yük taşır ve orada oluşan hidroksiti yük bakımından dengeler.

Dolayısıyla amaçlanan seçimler şunlardır:



3.6

$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ kullanılır. Proton oluşum hızı şöyledir:

$$\dot{n}_{\text{H}^+} = \frac{I}{F} = \frac{(2.00 \text{ C s}^{-1})(60 \text{ s min}^{-1})}{96485 \text{ C mol}^{-1}} = 1.2437 \text{ mmol min}^{-1}.$$

Giren karbonat ve hidrojenkarbonatın molar akış hızları şöyledir:

$$\dot{n}_{\text{CO}_3^{2-},\text{in}} = (0.050)(0.0100) = 0.500 \text{ mmol min}^{-1},$$

$$\dot{n}_{\text{HCO}_3^-, \text{in}} = (0.10)(0.0100) = 1.00 \text{ mmol min}^{-1}.$$

Önce, yaklaşık $0.500 \text{ mmol min}^{-1}$ hızında sağlanan protonlar karbonatı hidrojenkarbonata dönüştürür. Geriye kalan protonlar, hidrojenkarbonatı karbonik asit/çözünmüş karbondioksit havuzuna dönüştürür:

$$\dot{n}_{\text{dönüşüm sonucu oluşan CO}_2} = 1.2437 - 0.500 = 0.7437 \text{ mmol min}^{-1}.$$

B'den çıkan doygun sıvı, çözünmüş karbondioksiti şu hızda taşır:

$$\dot{n}_{\text{CO}_2(\text{aq}),\text{out}} = (0.033 \text{ mol L}^{-1})(0.0100 \text{ L min}^{-1}) = 0.330 \text{ mmol min}^{-1}.$$

Buna göre,

$$\begin{aligned}\dot{n}_{\text{CO}_2(\text{g})} &= 0.7437 - 0.330 \\ &= 0.4137 \text{ mmol min}^{-1}.\end{aligned}$$

Dolayısıyla, uygun bir hassasiyetle,

$$\boxed{\dot{n}_{\text{CO}_2(\text{g})} \approx 0.41 \text{ mmol min}^{-1}}.$$

Tutarlılık kontrolü olarak, kalan hidrojenkarbonatın molar akış hızı şöyledir:

$$0.500 + 1.00 - 0.7437 = 0.7563 \text{ mmol min}^{-1},$$

bu da yaklaşık $0.0756 \text{ mol L}^{-1}$ derişime karşılık gelir. Verilen asit sabitiyle şu sonuç elde edilir:

$$[\text{H}^+]_{\text{B}} \approx K_{\text{a1}} \frac{0.033}{0.0756} = 1.96 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1},$$

yani $\text{pH}_{\text{B}} \approx 6.71$. Bu pH'da,

$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \approx 2.4 \times 10^{-4},$$

olduğundan kalan karbonatın ihmal edilmesi uygundur. Belirtilen pH 1 değeri, anot bölgesi A'ya aittir.

3.7

Sodalit kafesi, altı dörtgen yüzü ve sekiz altıgen yüzü olan bir kesik oktahedronudur. Her ayrıt iki yüze ait olduğundan,

$$E = \frac{6(4) + 8(6)}{2} = 36.$$

Her köşede üç kafes ayrıtı birleşir; dolayısıyla,

$$V = \frac{2E}{3} = 24.$$

Her köşede bir çinko iyonu ve her ayrıt üzerinde bir 2-metilimidazolat bağlayıcısı bulunur. Bu nedenle geometrik kafes şunu içerir:



veya $[\text{Zn}_{24}(m \text{ Im})_{36}]^{12+}$.

Bu, genişleyen iskelet içinde tek bir kafesi tanımlayan atomların ve bağlayıcıların sayımıdır. Her çinkonun bu kafes boyunca üç bağlantısı ve çevredeki ağı uzanan dördüncü bir bağlantısı vardır. Yalnızca sayılan bileşenler ayrılmış bir parça olarak ele alınsaydı, bunların formal yükü $24(2) - 36 = +12$ olurdu; kafes, yalıtılmış nötr bir molekül değildir.

Bileşen iyonların SMILES gösterimleri $[Zn+2]$ ve $Cc1ncc[n-]1$ şeklindedir. Bunların periyodik Zn–N koordinasyonu ve tetrahedral geometrisi, bağlantısız bir moleküler SMILES gösterimiyle değil, iskelet tanımıyla belirtilir.

3.8

Kübik birim hücre iki eşdeğer kafes merkezi içerir:

$$8 \left(\frac{1}{8} \right) + 1 = 2.$$

Uzayı dolduran SOD düzeninde her çinko köşesi dört kafese, her bağlayıcı ayrıtı ise üç kafese aittir. Dolayısıyla birim hücrenin içeriği şöyledir:

$$N_{Zn} = \frac{2(24)}{4} = 12, \quad N_{mIm} = \frac{2(36)}{3} = 24.$$

Böylece,

$$\boxed{Zn_{12}(C_4H_5N_2)_{24} = Zn_{12}C_{96}H_{120}N_{48}}.$$

Basit formül $Zn(C_4H_5N_2)_2$ 'dir. İyonik bileşiminin SMILES gösterimi $[Zn+2].Cc1ncc[n-]1.Cc1ncc[n-]1$ şeklindedir; bu dizge periyodik koordinasyon bağlarını kodlamaz.

3.9

Standart atom kütleleri $C = 12.01$, $H = 1.008$, $N = 14.01$ ve $Zn = 65.38$ kullanılarak,

$$M_{mIm} = 4(12.01) + 5(1.008) + 2(14.01) = 81.10 \text{ g mol}^{-1}.$$

Dolayısıyla birim hücrelerin molar kütlesi şöyledir:

$$M_{cell} = 12(65.38) + 24(81.10) = 2730.96 \text{ g mol}^{-1}.$$

Her hücre iki küresel gözenek içerir.

$$N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1},$$

değeri kullanıldığında, 1 g'daki gözenek sayısı şöyledir:

$$N_{pores} = \frac{(1.00 \text{ g})(2N_A)}{M_{cell}} = 4.4103 \times 10^{20}.$$

Gözenek yarıçapı şöyledir:

$$r = \frac{1.16}{2} = 0.580 \text{ nm}.$$

Dolayısıyla,

$$\begin{aligned} S &= N_{pores} 4\pi r^2 \\ &= (4.4103 \times 10^{20}) 4\pi (0.580 \times 10^{-9} \text{ m})^2 \\ &= 1.8644 \times 10^3 \text{ m}^2. \end{aligned}$$

Buna göre,

$$S = 1.86 \times 10^3 \text{ m}^2 \text{ 1 g için}.$$

3.10

Bir küresel gözenğin hacmi şöyledir:

$$V_{\text{sphere}} = \frac{4}{3}\pi(0.580)^3 = 0.817283 \text{ nm}^3.$$

Birim hücrenin hacmi şöyledir:

$$V_{\text{cell}} = a^3 = (1.632)^3 = 4.346708 \text{ nm}^3.$$

Hücre başına iki gözenek bulunduğundan,

$$R = \frac{2V_{\text{sphere}}}{V_{\text{cell}}} = \frac{2(0.817283)}{4.346708} = 0.376047.$$

Dolayısıyla,

$$R = 0.376 = 37.6\%.$$

$1 \text{ nm}^3 = 10^{-21} \text{ cm}^3$ kullanılarak, 1 g'daki gözenek hacmi şöyle bulunur:

$$\begin{aligned} V_p &= N_{\text{pores}} V_{\text{sphere}} \\ &= (4.4103 \times 10^{20})(0.817283 \times 10^{-21} \text{ cm}^3) \\ &= 0.36044 \text{ cm}^3. \end{aligned}$$

Buna göre,

$$V_p = 0.360 \text{ cm}^3 \text{ 1 g için}.$$

3.11

Bir Lewis asidi merkezi, epoksit oksijeninden bir elektron çifti kabul eder. Bu, epoksiti halka açılmasına karşı etkinleştirir ve **ara ürün (b)**'ye karşılık gelir.

Ardından karbondioksitin bir oksijen atomu, şemada gösterilen uç epoksit karbonuna saldırır. Saldırıya uğrayan karbon ile epoksit oksijeni arasındaki bağ kırılır ve halkası açılmış, katalizöre bağlı **(d)** ara ürünü oluşur.

Son olarak, başlangıçtaki epoksit oksijeni karbondioksitten gelen karbona saldırır. Halkanın kapanması ve asit merkezinden ayrılma, beş üyeli halkalı karbonatı oluşturur.

Böylece,

$$\text{I} = (b), \quad \text{II} = (d).$$

Kesin şematik SMILES gösterimleri için $[*:1]$ katalizörün asit merkezini, $[*:2]$ ise R süstituentini gösterebilir:

Tür	Ad	Şematik SMILES
Başlangıç epoksiti	R-süstitüe oksiran	$[*:2]\text{C1CO1}$
I, seçenek (b)	Oksonyum katılma ürünü olarak çizilmiş, asit merkezine bağlı epoksit	$[*:1][\text{O}^+]\text{C}([*:2])\text{C1}$
II, seçenek (d)	Katalizöre bağlı, halkası açılmış alkoksikarbonil katyonu	$[*:1]\text{OC}([*:2])\text{COC}\#[\text{O}^+]$

Tür	Ad	Şematik SMILES
Ürün	4-R-1,3-dioksolan-2-on	<chem>O=C1OCC([*:2])O1</chem>

II için karbonil katyonu rezonans biçimi eşdeğer olarak $[*:1]OC([*:2])CO[C+]=O$ şeklinde yazılabilir.

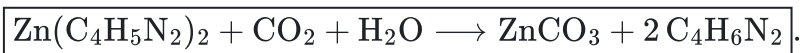
Bu SMILES gösterimleri şematik bağlanma düzenini ve formal yükleri kodlar. Katalizör için kullanılan joker simge belirli bir atomu belirtmez ve çizimler yüzey koordinasyon geometrisini tam olarak tanımlamaz. Elektron çifti verme, bağ kırılması ve halka kapanması, yukarıda açıklanan elektron akışı adımlarıdır.

Gösterilen fenil sübstitüe örnekte substrat **stiren oksit (2-feniloksiran)**, c1ccccc1C1CO1, ürün ise **4-fenil-1,3-dioksolan-2-on**, O=C1OCC(c2ccccc2)O1, bileşiğidir. Soruda mutlak stereokimya belirtilmemiştir.

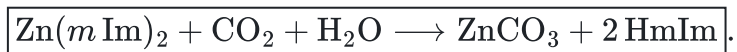
3.12

Her nötr iskelet formül birimi, bir çinko iyonu ve iki 2-metilimidazolat anyonu içerir. Karbondioksit ve su, karbonat grubunu ve iki nötr 2-metilimidazol molekülünü serbest bırakmak için gereken iki protonu sağlar.

Formül birimi başına,



İzin verilen ligand kısaltmaları kullanılarak eşdeğer biçimde,



Çinko karbonat çökerken, koordine olan ligandların protonlanması Zn–N iskelet bağlantılarını koparır.

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

Soru 4: Kadim Kükürt İçin Yeni Bir Yolculuk



Kükürt, antik çağlardan beri bilinmekte ve kullanılmaktadır. Günümüzde kükürt, ucuz bir kimyasal ham madde olarak kimyasal üretimde ve ilaç endüstrisinde yaygın biçimde kullanılmaktadır.

Pirit (FeS_2), elementel kükürdün endüstriyel üretiminde yaygın olarak ham madde olarak kullanılır. Pirit sınırlı hava beslemesi altında ısıtıldığında, elementel kükürdün teorik verimi %100 olur ve diğer ürün siyah, manyetik bir oksittir (Fe_3O_4).

4.1 Yukarıdaki dönüşümü açıklayan denkleştirilmiş tepkime denklemini yazınız.

Gerçek işlem sırasında kükürde ek olarak yan ürün olarak az miktarda SO_2 oluşur. Bu tepkime, SO_2 miktarı ölçülerek izlenebilir. İzleme için aşağıdaki yöntem kullanılır:

Ham cevher tozu, sıcaklık kontrollü bir tüp fırında ısıtılır. Oluşan SO_2 , $2 \text{ mol L}^{-1} \text{NaOH}$ çözeltisinde absorplanır. Tepkime tamamlandığında çözelti 500 mL'lik bir balonjojeye aktarılır ve damıtık suyla çizgisine kadar seyreltilir. Ardından bu seyreltilmiş çözeltinin 25.00 mL'si, 50.00 mL $0.05122 \text{ mol L}^{-1} \text{I}_2$ standart çözeltisi ve 5 mL %20'lik H_2SO_4 çözeltisi içeren bir iyot erlenine eklenir. İyot erleni karanlıkta 5 dakika bekletildikten sonra çözelti, $0.1012 \text{ mol L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ standart çözeltisiyle titre edilir. Çözeltinin rengi açık kahverengiye döndüğünde 3 mL %0.5'lik nişasta indikatörü eklenir. Mavi renk kaybolana kadar titrasyona devam edilir.

4.2 Yukarıdaki ölçümde I_2 'nin yer aldığı denkleştirilmiş tepkime denklemlerini yazınız.

4.3 Pirit ile başlanan böyle bir deneyde 17.6 g elementel kükürt toplanmıştır. Yan ürün gazlarının yukarıdaki yöntemle göre analizi sonucunda 18.47 mL $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ standart çözeltisi tüketilmiştir. Kükürt içeren başka hiçbir türün oluşmadığını varsayarak, piritteki kükürdün yüzde kaçının yan ürün olarak kaybedildiğini hesaplayınız.

Lityum-kükürt pili, yüksek teorik enerji yoğunluğu geleneksel Li-iyon pillerinkini aştığı için ilgi çekici bir enerji depolama sistemidir. Bir lityum-kükürt pilinin net tepkimesi şöyle basitleştirilebilir: $16 \text{Li} + \text{S}_8 \rightarrow 8 \text{Li}_2\text{S}$. Deşarj sırasında katodun aktif maddesi kükürt, anodun aktif maddesi ise metalik lityumdur.

4.4 Deşarj sırasında katotta (a) ve anotta (b) gerçekleşen tepkimelerin denkleştirilmiş denklemlerini yazınız.

4.5 Pilin net tepkimesine göre katot aktif maddesinin anot aktif maddesine kütle oranını hesaplayınız.

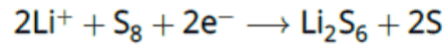
Ortalama çalışma gerilimi 3.8 V ve kullanılabilir kapasitesi 3110 mAh olan bir lityum-iyon pil (LIB), tam şarj edildiğinde bir cep telefonunun 22 saat boyunca kesintisiz video oynatması için enerji sağlayabilir.

4.6 LIB'nin yerine, ortalama çalışma gerilimi 4.2 V olan ve deşarj sırasında stokiyometrik olarak tepkimeye girebilen aktif elektrot maddesi olarak 23 g kükürt içeren ideal bir lityum-kükürt pil paketi takılırsa, yeni pil paketinin tam şarjdan sonra telefonun kesintisiz video oynatması için kaç saat enerji sağlayacağını hesaplayınız.

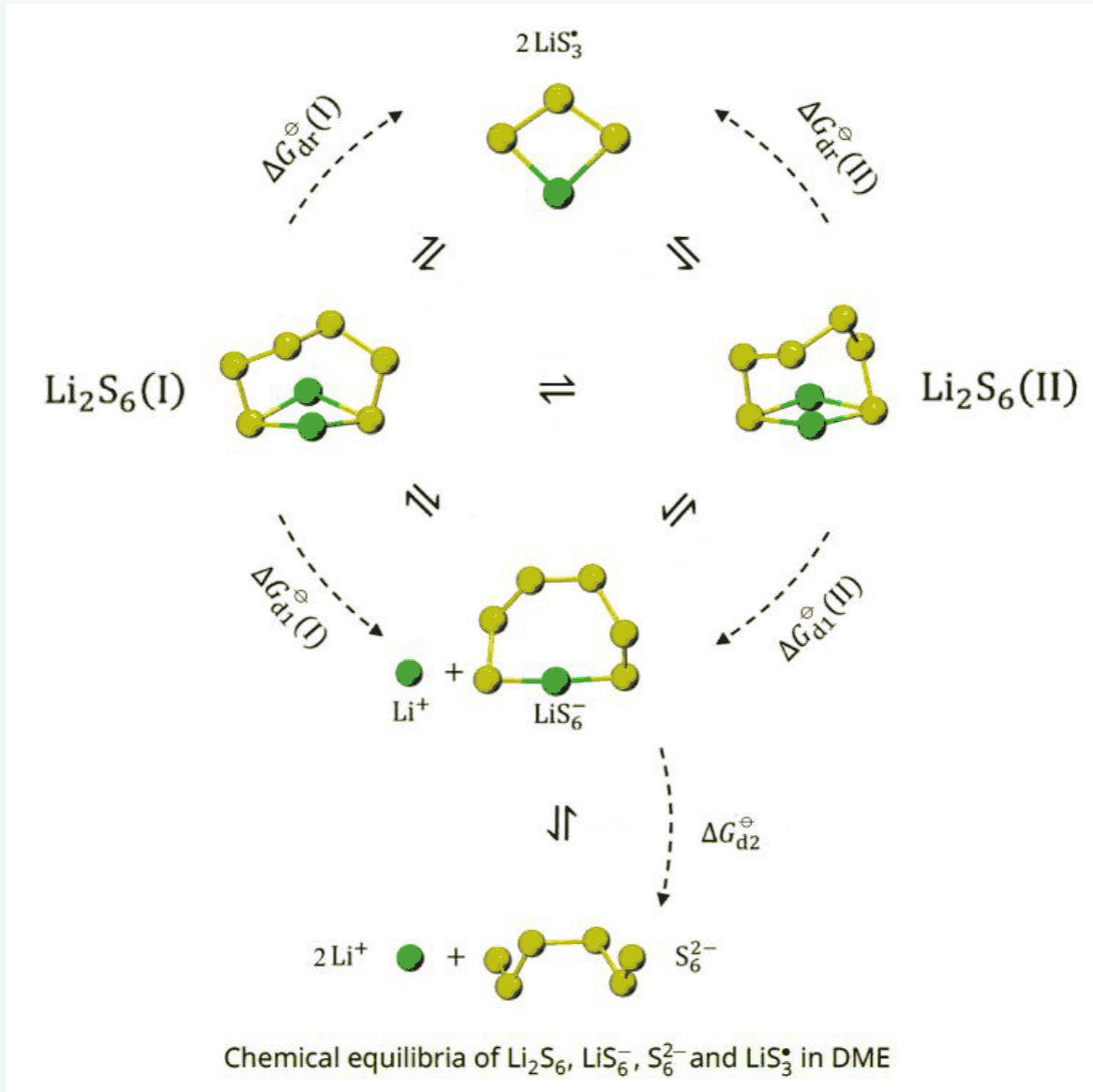
Elementel kükürt genellikle S_8 molekülleri hâlinde bulunur. Gerçek lityum-kükürt pillerinde S_8 , deşarj sırasında doğrudan Li_2S 'ye indirgenmez; bunun yerine farklı çözünür lityum polisülfürlerin (Li_2S_n , $n = 3-8$) oluştuğu basamaklı tepkimeler geçirir. Bu lityum polisülfürler anoda difüzlenerak onu korozyona uğratabilir; bu da aktif elektrot maddelerinin kaybına yol açar. Bu olguya "mekik etkisi" denir.

4.7 Çözünür lityum polisülfürlerin (Li_2S_n) anodu korozyona uğratarak Li_2S oluşturduğu tepkimenin denkleştirilmiş denklemini yazınız.

"Mekik etkisi"ni baskılamak amacıyla, polisülfürlerin bir elektrolit içinde bulunduğu biçimler kapsamlı olarak incelenmiştir. Li_2S_6 , en tipik ara ürünlerden biridir:



Teorik bir çalışma, enerjileri birbirine yakın iki konformerin, $\text{Li}_2\text{S}_6(I)$ ve $\text{Li}_2\text{S}_6(II)$ 'nin, lityum-kükürt pillerinde yaygın bir elektrolit çözücüsü olan 1,2-dimetoksietan (DME) içinde bir arada bulunduğunu göstermektedir. Li_2S_6 'nın DME içindeki ayrışması aşağıda gösterilmiştir:



DME içinde Li_2S_6 , LiS_6^- , S_6^{2-} ve $\text{LiS}_3^\bullet$ 'ün kimyasal dengeleri

Tablo 4.1 DME içindeki farklı tepkimelerin ayrışma Gibbs enerjileri (kJ mol^{-1}) (298.15 K, 1 bar)

$\Delta G_{d1}^\ominus(I)$	$\Delta G_{d1}^\ominus(II)$	$\Delta G_{d2}^\ominus$	$\Delta G_{dr}^\ominus(I)$	$\Delta G_{dr}^\ominus(II)$
20.68	18.92	100.55	45.13	43.37

4.8 Tablo 4.1'deki verileri kullanarak, iki konformerin DME içindeki (298.15 K, 1 bar) denge

derişimleri oranını, $\frac{\text{Li}_2\text{S}_6(II)}{\text{Li}_2\text{S}_6(I)}$, hesaplayınız.

4.9 Tablo 4.1'deki verileri kullanarak, DME içinde (298.15 K, 1 bar) $\text{Li}_2\text{S}_6 \longrightarrow \text{Li}^+ + \text{LiS}_6^-$ tepkimesinin görünür ayrışma sabitini hesaplayınız.

4.10 DME içindeki şu denge derişimlerini azalan sırayla sıralayınız: $[\text{Li}_2\text{S}_6]$, $[\text{LiS}_6^-]$, $[\text{S}_6^{2-}]$, $[\text{LiS}_3^\bullet]$.

4.11 Metalik lityumun suda 298.15 K ve 1 bar'daki standart indirgenme potansiyeli şöyledir:

$$E^\ominus(\text{Li}^+/\text{Li}) = -3.040 \text{ V}$$

Gaz hâlindeki Li^+ (g)'nin farklı çözücülerde Li^+ (sol)'ye dönüşümünün standart solvatasyon Gibbs enerjileri.

	$\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})$	$\text{Li}^+(\text{DME})$
$\Delta G^\ominus/\text{kJ mol}^{-1}$	-116.9	-114.6

Metalik lityum elektrodun DME içindeki standart indirgenme potansiyelini hesaplayınız.

Çalışmalar, DME yerine dimetil sülfoksit (DMSO) kullanıldığında bir lityum-kükürt pilinin elektromotor kuvvetinin artacağını göstermiştir. Bu nedenle polisülfürlerin DMSO içinde bulunduğu biçimler de araştırmacıların ilgisini çekmektedir.

Bir deneyde, belirli miktarda Li_2S ve 4.81 mg kükürt tozu 10.00 mL DMSO'ya eklenmiş, ardından tamamen çözünene kadar ısıtılıp karıştırılmıştır (hacim değişimini ihmal ediniz). DMSO içinde yalnızca şu polisülfürlerin bulunduğunu varsayınız: $\text{S}_3^{\bullet-}$, S_4^{2-} , S_5^{2-} , S_6^{2-} , S_7^{2-} , S_8^{2-} . Kükürt içeren türlerin denge derişimleri oranı şöyledir:

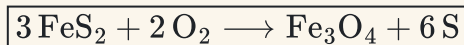
$$[\text{S}_3^{\bullet-}] : [\text{S}_4^{2-}] : [\text{S}_5^{2-}] : [\text{S}_6^{2-}] : [\text{S}_7^{2-}] : [\text{S}_8^{2-}] = 17.50 : 1.00 : 4.50 : 55.00 : 5.00 : 0.75$$

4.12 DMSO'ya başlangıçta eklenen Li_2S 'nin m kütesini (mg cinsinden) hesaplayınız.

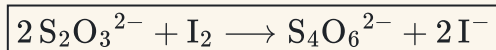
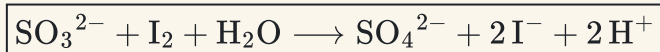
Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

• **4.1**

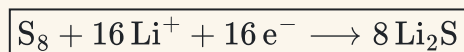


• **4.2**

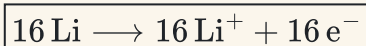


• **4.3** Başlangıçtaki kükürdün 5.59% 'i SO_2 olarak kaybedilmiştir.

• **4.4** Katot (a):



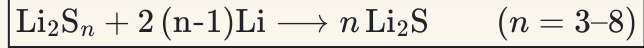
Anot (b):



• **4.5** $m_{\text{cathode}} : m_{\text{anode}} = 2.31 : 1$.

- 4.6 $t \approx 3.0 \times 10^2 \text{ h}$; yuvarlanmamış sonuç 300.7 h'tir.

- 4.7

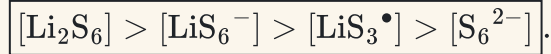


- 4.8

$$\frac{[\text{Li}_2\text{S}_6(II)]}{[\text{Li}_2\text{S}_6(I)]} = 0.492$$

- 4.9 Boyutsuz aktiviteler kullanıldığında $K_{\text{app}} = 1.60 \times 10^{-4}$. Buna karşılık gelen derişim bölümü, $c^\ominus = 1 \text{ mol L}^{-1}$ için $1.60 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ 'dir.

- 4.10 Olağan derişimlerde beklenen sıralama şöyledir:



Verilen verilerden derişimden bağımsız bir sıralama belirlenemez; aşağıdaki koşula ilişkin açıklamaya bakınız.

- 4.11 Sulu ortamdaki değerle aynı referans ölçeğinde $E_{\text{DME}}^\ominus = -3.016 \text{ V}$.

- 4.12 $m(\text{Li}_2\text{S}) = 1.38 \text{ mg}$.

Bu cevaplardaki türlerin adları ve SMILES gösterimleri Çözüm bölümünün sonunda bir araya getirilmiştir.

Çözüm

Sayısal hesaplamalarda şu değerler kullanılmıştır:

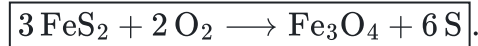
$$R = 8.31446 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad F = 96485.33 \text{ C mol}^{-1},$$

$$M(\text{S}) = 32.06 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{Li}) = 6.94 \text{ g mol}^{-1}.$$

Denge hesaplamalarında aktiviteler, $a_i = [i]/c^\ominus$ yaklaşımıyla alınmıştır; burada $c^\ominus = 1 \text{ mol L}^{-1}$ 'dir.

4.1

Manyetitin bir formül birimi üç demir atomu ve dört oksijen atomu içerir. Dolayısıyla üç formül birimi pirit ve iki oksijen molekülü gerektirir. Piritten gelen altı kükürt atomu elementel kükürde dönüşür:

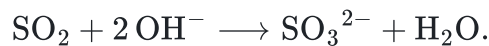


Burada S, kükürt atomları üzerinden sayılan elementel kükürdü belirtir. Yaygın moleküler biçimi olan siklooktakükürt kullanılarak yazıldığında eşdeğer denklem şöyledir:

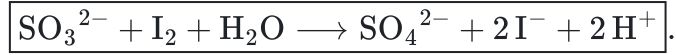


4.2

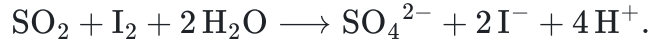
Bazik absorplama çözeltisi, kükürt dioksidi sülfid iyonuna dönüştürür:



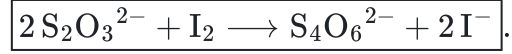
Ardından iyot, kükürdü sülfitteki +4 yükseltgenme basamağından sülfattaki +6 yükseltgenme basamağına yükseltir. Her kükürt atomu iki elektron verirken bir iyot molekülü iki elektron alır:



Eşdeğer olarak, asidik çözeltide kükürt(IV) türü kükürt dioksit biçiminde ifade edilirse,



Fazla iyot, tetratiyonata yükseltgenen tiyosülfat kullanılarak belirlenir:



Böylece bir mol kükürt dioksit bir mol iyot tüketir ve kalan iyodun her bir molü iki mol tiyosülfat tüketir.

4.3

Erlendeki başlangıç iyot miktarı şöyledir:

$$n_0(\text{I}_2) = (0.05000 \text{ L})(0.05122 \text{ mol L}^{-1}) = 2.5610 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Kullanılan tiyosülfat miktarı şöyledir:

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = (0.01847 \text{ L})(0.1012 \text{ mol L}^{-1}) = 1.869164 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Dolayısıyla kalan iyot miktarı şöyledir:

$$n_{\text{remaining}}(\text{I}_2) = \frac{1}{2}n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 9.34582 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

25.00 mL'lik alikottaki kükürt(IV) tarafından tüketilen iyot miktarı şöyledir:

$$n_{\text{aliquot}}(\text{SO}_2) = 2.5610 \times 10^{-3} - 9.34582 \times 10^{-4} = 1.626418 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

500 mL'lik çözeltinin tamamına ölçeklendiğinde,

$$n_{\text{total}}(\text{SO}_2) = \frac{500}{25.00}(1.626418 \times 10^{-3}) = 0.03252836 \text{ mol}.$$

Bu kükürt dioksit içinde kaybedilen kükürdün kütlesi şöyledir:

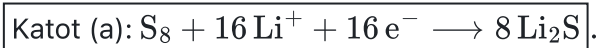
$$m_{\text{lost}}(\text{S}) = (0.03252836)(32.06) = 1.04286 \text{ g}.$$

Toplanan elementel kükürt ve kükürt dioksit, başlangıçtaki kükürdün tamamını oluşturduğundan,

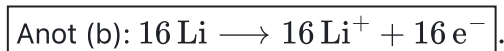
$$\text{kayıp yüzdesi} = \frac{1.04286}{17.6 + 1.04286} \times 100\% = \boxed{5.59\%}.$$

4.4

Deşarj sırasında kükürt katotta indirgenir. Her kükürt atomu iki elektron alır; dolayısıyla bir S_8 molekülü on altı elektron alır:



Lityum anotta yükseltgenir:



Bu yarı tepkimeler toplandığında lityum iyonları ve elektronlar birbirini götürür ve verilen toplam tepkime elde edilir.

4.5

Toplam tepkimede on altı mol lityum başına bir mol S_8 tüketilir:

$$\frac{m_{\text{cathode}}}{m_{\text{anode}}} = \frac{8M(\text{S})}{16M(\text{Li})} = \frac{32.06}{2(6.94)} = 2.3098.$$

Dolayısıyla,

$$m_{\text{cathode}} : m_{\text{anode}} = 2.31 : 1.$$

4.6

Başlangıçtaki pilin sağladığı enerji şöyledir:

$$E_{\text{LIB}} = (3.8 \text{ V})(3.110 \text{ Ah}) = 11.818 \text{ Wh.}$$

Buna göre telefonun ortalama güç tüketimi şöyledir:

$$P = \frac{11.818 \text{ Wh}}{22 \text{ h}} = 0.53718 \text{ W.}$$

Her bir mol kükürt atomu iki mol elektron alır. Dolayısıyla 23 g kükürdün tamamen deşarj olmasıyla aktarılan yük şöyledir:

$$Q = 2F \frac{m(\text{S})}{M(\text{S})} = 2(96485.33) \frac{23}{32.06} = 1.38438 \times 10^5 \text{ C.}$$

1 Ah = 3600 C kullanılarak,

$$Q = 38.455 \text{ Ah.}$$

Yerine takılan ideal pilin sağladığı enerji şöyledir:

$$E_{\text{Li-S}} = (4.2 \text{ V})(38.455 \text{ Ah}) = 161.511 \text{ Wh.}$$

Telefonun aynı güç tüketimi için,

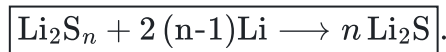
$$t = \frac{161.511 \text{ Wh}}{0.53718 \text{ W}} = 300.66 \text{ h.}$$

Böylece, verilen verilerin hassasiyetine uygun olarak,

$$t \approx 3.0 \times 10^2 \text{ h.}$$

4.7

Bir formül birimi Li_2S_n içindeki n kükürt atomu, n formül birimi lityum sülfür oluşturur. Bu ürünler $2n$ lityum atomu içerir; bunların ikisi polisülfürde zaten bulunduğundan, $2n - 2$ tanesi lityum anottan gelmelidir:



Bu tepkime, elektronlarını dış devre üzerinden aktarmadan metalik lityumu tüketir ve böylece aktif madde kaybını açıklar.

4.8

Her iki konformer de aynı ürünlere, $\text{Li}^+ + \text{LiS}_6^-$ 'ye ayrışır. Dolayısıyla,

$$G_{II}^\ominus - G_I^\ominus = \Delta G_{\text{d1}}^\ominus(I) - \Delta G_{\text{d1}}^\ominus(II) = 20.68 - 18.92 = 1.76 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Radikal ayrışma enerjileri de aynı farkı verir: $45.13 - 43.37 = 1.76 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Konformerlerin birbirine dönüşümü için,

$$\frac{[\text{Li}_2\text{S}_6(II)]}{[\text{Li}_2\text{S}_6(I)]} = \exp\left(-\frac{G_{II}^\ominus - G_I^\ominus}{RT}\right).$$

Dolayısıyla,

$$\frac{[\text{Li}_2\text{S}_6(II)]}{[\text{Li}_2\text{S}_6(I)]} = \exp \left[-\frac{1760}{(8.31446)(298.15)} \right] = \boxed{0.492}.$$

Konformer I'in standart Gibbs enerjisi daha düşüktür ve bu nedenle daha bol bulunur.

4.9

Ayrı ayrı boyutsuz ayrışma sabitleri şöyledir:

$$K_I = \exp \left[-\frac{20680}{RT} \right] = 2.3824 \times 10^{-4},$$

$$K_{II} = \exp \left[-\frac{18920}{RT} \right] = 4.8457 \times 10^{-4}.$$

Konformerlerin aktiviteleri a_I ve a_{II} ile gösterilsin ve $p = a_{\text{Li}^+} a_{\text{LiS}_6^-}$ olsun. O hâlde,

$$K_I = \frac{p}{a_I}, \quad K_{II} = \frac{p}{a_{II}}.$$

Görünür sabitte ayrışmamış türlerin toplamı kullanılır:

$$K_{\text{app}} = \frac{p}{a_I + a_{II}} = \frac{1}{K_I^{-1} + K_{II}^{-1}} = \frac{K_I K_{II}}{K_I + K_{II}}.$$

Sayısal olarak,

$$\boxed{K_{\text{app}} = 1.5972 \times 10^{-4} \approx 1.60 \times 10^{-4}}.$$

Değişim cinsinden,

$$\frac{[\text{Li}^+][\text{LiS}_6^-]}{[\text{Li}_2\text{S}_6(I)] + [\text{Li}_2\text{S}_6(II)]} = K_{\text{app}} c^\ominus = \boxed{1.60 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}}.$$

4.10

Şöyle yazalım:

$$C_0 = [\text{Li}_2\text{S}_6(I)] + [\text{Li}_2\text{S}_6(II)].$$

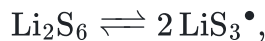
İkinci iyonik ayrışma için,

$$\text{LiS}_6^- \rightleftharpoons \text{Li}^+ + \text{S}_6^{2-},$$

$$K_{\text{d2}} = \exp \left[-\frac{100550}{RT} \right] = 2.42 \times 10^{-18}.$$

Dolayısıyla olağan lityum iyonu derişimlerinde serbest heksasülfür dianyonunun oluşumu güçlü biçimde baskılanır.

Radikal oluşumu için,



iki konformerin toplamı için görünür sabit şöyledir:

$$K_{\text{r,app}} = \frac{\exp[-45130/(RT)]}{1 + 0.491656} = 8.32 \times 10^{-9}.$$

Serbest lityum iyonlarının tek kaynağı bu ayrışmalar ise, elektroneötrlük koşulu şu bağıntıyı verir:

$$[\text{Li}^+] = [\text{LiS}_6^-] + 2[\text{S}_6^{2-}] \approx [\text{LiS}_6^-],$$

çünkü olağan derişimlerde ikinci ayrışma ihmal edilebilir. Dolayısıyla,

$$[\text{LiS}_6^-] \approx \sqrt{K_{\text{app}} C_0 c^\ominus},$$

$$[\text{LiS}_3^\bullet] = \sqrt{K_{\text{r,app}} C_0 c^\ominus}.$$

Bunların oranı yaklaşık olarak şöyledir:

$$\frac{[\text{LiS}_6^-]}{[\text{LiS}_3^\bullet]} \approx \sqrt{\frac{1.5972 \times 10^{-4}}{8.3157 \times 10^{-9}}} = 139.$$

Böylece beklenen sıralama şöyledir:

$$[\text{Li}_2\text{S}_6] > [\text{LiS}_6^-] > [\text{LiS}_3^\bullet] > [\text{S}_6^{2-}].$$

Ancak ilk eşitsizlik yaklaşık olarak şu koşulu gerektirir:

$$C_0 > \sqrt{K_{\text{app}} C_0 c^\ominus} \iff C_0 > K_{\text{app}} c^\ominus = 1.60 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}.$$

Yeterince düşük derişimde iyonik ayrışma büyük ölçüde gerçekleşir ve bu eşitsizlik tersine döner.

Dolayısıyla belirtilen sıralama derişime bağlıdır; yalnızca standart Gibbs enerjilerinden çıkan evrensel bir sonuç değildir.

4.11

Bir lityum iyonunun DME'den suya aktarılmasının standart Gibbs enerjisi şöyledir:

$$\Delta G_{\text{tr}}^\ominus = \Delta G_{\text{solv,H}_2\text{O}}^\ominus - \Delta G_{\text{solv,DME}}^\ominus = -116.9 - (-114.6) = -2.3 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

DME içindeki indirgenme, aşağıdaki termodinamik çevrimle gösterilebilir:

1. Li^+ iyonunu DME'den suya aktarınız.
2. Sulu ortamdaki lityum iyonunu metalik lityuma indirgeyiniz.

Buna göre,

$$\Delta G_{\text{red,DME}}^\ominus = \Delta G_{\text{tr}}^\ominus + \Delta G_{\text{red,H}_2\text{O}}^\ominus.$$

Bu tek elektronlu tepkime için $\Delta G^\ominus = -FE^\ominus$ kullanılarak,

$$-FE_{\text{DME}}^\ominus = -2300 - FE_{\text{H}_2\text{O}}^\ominus,$$

böylece,

$$E_{\text{DME}}^\ominus = E_{\text{H}_2\text{O}}^\ominus + \frac{2300}{F} = -3.040 + \frac{2300}{96485.33}.$$

Dolayısıyla,

$$E_{\text{DME}}^\ominus = -3.016 \text{ V}.$$

İşaret, lityum iyonunun DME içinde daha zayıf kararlılaştırılmasıyla tutarlıdır: indirgenmesi biraz daha elverişlidir.

4.12

Derişimler, verilen sayısal oranların mol L^{-1} birimine sahip ortak bir x çarpanıyla çarpımı olsun.

Bağıl kükürt atomu derişimi şöyledir:

$$3(17.50) + 4(1.00) + 5(4.50) + 6(55.00) + 7(5.00) + 8(0.75) = 450.00.$$

Böylece kükürt atomlarının toplam miktarı $450xV$ 'dir.

Trikükürt radikal anyonu tek yüklüdür; listelenen diğer tüm anyonlar çift yüklüdür. Dolayısıyla bunların toplam negatif yük derişimi şöyledir:

$$17.50 + 2(1.00 + 4.50 + 55.00 + 5.00 + 0.75) = 150.00.$$

Başlangıçtaki lityum sülfür miktarı n_0 olsun. Her bir mol, iki mol lityum iyonu sağladığından yük denklği şu bağıntıyı verir:

$$2n_0 = 150xV, \quad n_0 = 75xV.$$

Kükürt denklği şu bağıntıyı verir:

$$n_0 + n_{\text{powder}} = 450xV.$$

Başlangıçta lityum sülfürden gelen kükürt çıkarıldığında,

$$n_{\text{powder}} = (450 - 75)xV = 375xV.$$

Dolayısıyla,

$$\frac{n_{\text{powder}}}{n_0} = \frac{375}{75} = 5.$$

Ortak hacim sadeleşir. Dolayısıyla,

$$n_0 = \frac{1}{5} \frac{4.81 \text{ mg}}{32.06 \text{ mg mmol}^{-1}} = 0.030006 \text{ mmol}.$$

Şu eşitlikten,

$$M(\text{Li}_2\text{S}) = 2(6.94) + 32.06 = 45.94 \text{ mg mmol}^{-1},$$

$$m(\text{Li}_2\text{S}) = (0.030006)(45.94) = \boxed{1.38 \text{ mg}}.$$

Türlerin adları ve SMILES gösterimleri

Aşağıdaki tuz gösterimleri biçimsel iyonik bileşenleri verir. Kristal örgüleri, çözücü koordinasyonunu veya lityum–kükürt koordinasyon geometrisini kodlamazlar. Özellikle, iki Li_2S_6 konformerinin formül birimi SMILES gösterimleri aynıdır; farklı uzaysal düzenlenmeleri verilen şekilde gösterilmiştir. S_8 için SMILES gösterimi sekiz üyeli bir halkayı belirtir, ancak bunun taç konformasyonunu belirtmez.

Tür	Adı	SMILES
FeS_2	Pirit; demir(II) disülfür, biçimsel iyonik gösterim	[Fe+2].[S-][S-]
Fe_3O_4	Manyetit; demir(II,III) oksit, biçimsel iyonik gösterim	[Fe+2].[Fe+3].[Fe+3].[O-2].[O-2].[O-2].[O-2]
S_8	Siklooktakükürt	S1SSSSSSS1
O_2	Dioksijen	O=O
SO_2	Kükürt dioksit	O=S=O
H_2O	Su	O
OH^-	Hidroksit iyonu	[OH-]
H^+	Hidrojen iyonu; proton	[H+]

Tür	Adı	SMILES
SO_3^{2-}	Sülfite iyonu	[O-]S(=O)[O-]
SO_4^{2-}	Sülfat iyonu	[O-]S(=O)(=O)[O-]
I_2	İyot	II
I^-	İyodür iyonu	[I-]
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Tiyosülfat iyonu	[O-]S(=O)(=O)[S-]
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	Tetratiyonat iyonu	[O-]S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-]
Li	Lityum; metalik elementin atomik gösterimi	[Li]
Li^+	Lityum iyonu	[Li+]
S^{2-}	Sülfür iyonu	[S-2]
Li_2S	Lityum sülfür	[Li+].[Li+].[S-2]
Li_6S^-	Lityum heksasülfür monoanyonu	[Li+].[S-]SSSS[S-]
$\text{S}_3^{\bullet-}$	Trikükürt radikal anyonu	[S-]S[S]
$\text{LiS}_3^{\bullet}$	Lityum trisülfür radikali	[Li+].[S-]S[S]
DME	1,2-Dimetoksietan	COCCOC
DMSO	Dimetil sülfoksit	CS(C)=O

Radikallerin SMILES gösterimleri, yükün ve radikalin yerleştiği tek bir gösterimi sunar; spin ve yükün gerçek delokalizasyonunu betimlemezler.

Genel korozyon denklemindeki ve son denge hesabındaki polisülfürlerin biçimsel gösterimleri şöyledir:

n	S_n^{2-} : adı ve SMILES gösterimi	Li_2S_n : adı ve SMILES gösterimi
3	Trisülfür iyonu: [S-]S[S-]	Lityum trisülfür: [Li+].[Li+].[S-]S[S-]
4	Tetrasülfür iyonu: [S-]SS[S-]	Lityum tetrasülfür: [Li+].[Li+].[S-]SS[S-]
5	Pentasülfür iyonu: [S-]SSS[S-]	Lityum pentasülfür: [Li+].[Li+].[S-]SSS[S-]
6	Hekzasülfür iyonu: [S-]SSSS[S-]	Lityum heksasülfür: [Li+].[Li+].[S-]SSSS[S-]
7	Heptasülfür iyonu: [S-]SSSSS[S-]	Lityum heptasülfür: [Li+].[Li+].[S-]SSSSS[S-]
8	Oktasülfür iyonu: [S-]SSSSSS[S-]	Lityum oktasülfür: [Li+].[Li+].[S-]SSSSSS[S-]

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 5: Azot Oksitlerinin Birbirine Dönüşümü

Toplam puanın %15'i

Soru	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	5.7	5.8	5.9	5.10	Toplam
Puan	4	4	2	4	3	8	4	6	4	6	45
Alınan puan											

Azot oksitleri (N_2O , NO , NO_2 , N_2O_4 vb. bileşikleri içerir ve genellikle NO_x olarak gösterilir), ozon tabakasının incelmesi, asit yağmurları, fotokimyasal sis ve sera etkisi gibi bir dizi soruna yol açabilen başlıca hava kirleticilerindendir. Bu nedenle, hava kalitesini iyileştirmek için NO_x emisyonları ve dönüşümleri kontrol edilmelidir. Burada NO 'nun $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ tepkimesi yoluyla NO_2 'ye yükseltgenmesini inceleyelim.

Bölüm A

Bu tepkimenin atmosferde aşağıdaki mekanizma üzerinden ilerlediği genel olarak kabul edilir:



(1) ve (2) tepkimeleri ile (1) tepkimesinin tersi elementer tepkimelerdir. (1) tepkimesi bir ön denge tepkimesidir ve derişimler cinsinden denge sabiti K_{c1} ile gösterilir. (2) tepkimesi toplam tepkimenin hız belirleyen basamağıdır ve hız sabiti k_2 'dir.

5.1 $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ toplam tepkimesinin hız ifadesini $[\text{NO}]$, $[\text{O}_2]$, K_{c1} ve k_2 'nin bir fonksiyonu olarak **türetiniz. 4.0 puan**

K_{c1} 'in sıcaklığa bağımlılığı yaklaşık olarak $\ln K_{c1} = M - (N/T)$ biçiminde ifade edilebilir (M ve N sabittir). k_2 'nin sıcaklıkla değişimi, üstel öncesi çarpanı A_2 ve görünür aktivasyon enerjisi $E_{a,2}$ olan Arrhenius denkleminde uyar. $E_{a,2}$ ve A_2 'nin sıcaklıktan bağımsız olduğunu varsayınız.

5.2 $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ tepkimesinin üstel öncesi çarpanı (A_+) ve görünür aktivasyon enerjisi (E_{a+}) için ifadeleri M , N , A_2 ve $E_{a,2}$ 'nin fonksiyonları olarak **türetiniz. 4.0 puan**

Toplam tepkimenin görünür hız sabiti (k_+) 600 K'de $6.63 \times 10^5 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1}$, görünür aktivasyon enerjisi ise 1.20 kJ mol^{-1} 'dir.

5.3 Bu tepkimenin 700 K'deki hız sabitini ($\text{L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1}$ cinsinden) **hesaplayınız. 2.0 puan**

298.15 K'deki standart oluşum entalpileri ($\Delta_f H_m^\ominus$) ve standart entropiler ($S_m^\ominus$) aşağıdaki gibidir:

	$\text{NO}(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{NO}_2(\text{g})$
$\Delta_f H_m^\ominus (\text{kJ mol}^{-1})$	91.3		33.1
$S_m^\ominus (\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$	210.8	205.2	240.1

$2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ tepkimesinin standart entalpi ve entropi değişimleri sıcaklıktan bağımsız kabul edilebilir. Aşağıdaki sorularda tüm gazlar ideal kabul edilmektedir.

5.4 Bu tepkimenin 600 K'deki termodinamik denge sabitini ($K_p^\ominus$) **hesaplayınız. 4.0 puan**

5.5 Bu tepkimenin 600 K'deki standart iç enerji değişimini $\Delta_r U_m^\ominus$ (kJ mol^{-1} cinsinden) **hesaplayınız. 3.0 puan**

Deneyssel gözlemler, $2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$ tepkimesinin hızının NO ve O_2 derişimlerinden bağımsız olduğunu göstermektedir.

5.6 Bu tepkimenin hız ifadesini **türetiniz** (görünür hız sabiti doğrudan k_- olarak kullanılabilir) ve 600 K'deki görünür hız sabiti k_- 'nin değerini **hesaplayınız**.

(5.4 sorusunda $K_p^\ominus(600\text{ K})$ değerini bulamadıysanız, $K_p^\ominus(600\text{ K}) = 350.0$ kullanınız.) **8.0 puan**

NO_2 gazı, 600 K'de tutulan sabit hacimli bir kaba konulur ve dengeye ulaşması beklenir.

Tepkimeye giren maddenin yüzde 20'si NO ve O_2 'ye dönüşür. Tüm gazlar ideal kabul edilmektedir.

5.7 Bu tepkime sisteminin dangedeki toplam basıncını **hesaplayınız**. (5.4 sorusunda $K_p^\ominus(600\text{ K})$ değerini bulamadıysanız, $K_p^\ominus(600\text{ K}) = 350.0$ kullanınız.) **4.0 puan**

Bölüm B

Endüstriyel atık gazlar, NO_x 'in başlıca kaynaklarından biridir. NO_x emisyonlarını azaltma yaklaşımlarından biri, NO 'nun NO_2 'ye yükseltgenmesi ve ardından oluşan NO_2 'nin absorbanlar tarafından absorplanmasıdır. Ancak, atık gazlardaki NO derişimi düşük olduğundan, atmosferde kendiliğinden yükseltgenmesi endüstrinin gereksinimini karşılayamayacak kadar yavaştır. Bu tepkimeyi hızlandırmak için genellikle katı katalizörler kullanılır. NO 'nun yükseltgenmesi, belirli bir katalizörün (**CatX**) yüzeyinde aşağıdaki mekanizma üzerinden ilerler (adsorpsiyon merkezi Site ile gösterilmiştir):



$$r_{S+1} = k_{S+1} [\text{O}_2] \theta_v^2 \quad r_{S-1} = k_{S-1} \theta_{\text{O}}^2$$



$$r_{S+2} = k_{S+2} [\text{NO}] \theta_v \quad r_{S-2} = k_{S-2} \theta_{\text{NO}}$$



$$r_{S+3} = k_{S+3} [\text{NO}] \theta_{\text{O}}$$



$$r_{S+4} = k_{S+4} \theta_{\text{NO}_2} \quad r_{S-4} = k_{S-4} [\text{NO}_2] \theta_v$$

NO, NO₂ ve (O₂'nin ayrışmasından oluşan) O adsorpsiyonunun tek tabakalı kaplanmanın ötesine geçemediğini ve bu türlerin aynı tür yüzey merkezlerinde adsorplandığını varsayınız. Bu türlerin kesirsel kaplanmaları (işgal edilen adsorpsiyon merkezlerinin sayısının toplam adsorpsiyon merkezi sayısına oranı olarak tanımlanan θ) sırasıyla θ_{NO} , θ_{NO_2} ve θ_{O} ile gösterilir. Dolayısıyla, boş adsorpsiyon merkezlerinin kesri (θ_v), $\theta_v = 1 - \theta_{\text{NO}} - \theta_{\text{NO}_2} - \theta_{\text{O}}$ olur. Tüm adsorpsiyon ve desorpsiyon süreçlerinin (S3) tepkimesinden çok daha hızlı olduğunu varsayınız.

5.8 θ_v ifadesini $[\text{NO}]$, $[\text{O}_2]$, $[\text{NO}_2]$ ve (S1)–(S4) tepkimelerindeki hız sabitlerinin bir fonksiyonu olarak **türetiniz. 6.0 puan**

5.9 $2 \text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g})$ tepkimesinin başlangıcındaki hızı için doğru ifadeyi **seçiniz.** NO₂'nin hem derişiminin hem de adsorpsiyonunun ihmal edilebilir olduğunu varsayınız.

4.0 puan

- (A) $r_{\text{S}+} = \frac{k_{\text{S}+3}(k_{\text{S}+1}/k_{\text{S}-1})^{0.5}[\text{NO}][\text{O}_2]^{0.5}}{1 + (k_{\text{S}+1}[\text{O}_2]/k_{\text{S}-1})^{0.5} + k_{\text{S}+2}[\text{NO}]/k_{\text{S}-2}}$
- (B) $r_{\text{S}+} = \frac{0.5k_{\text{S}+3}(k_{\text{S}+1}/k_{\text{S}-1})^{0.5}[\text{NO}][\text{O}_2]^{0.5}}{1 + (k_{\text{S}+1}[\text{O}_2]/k_{\text{S}-1})^{0.5} + k_{\text{S}+2}[\text{NO}]/k_{\text{S}-2}}$
- (C) $r_{\text{S}+} = \frac{k_{\text{S}+3}(k_{\text{S}+1}/k_{\text{S}-1})[\text{NO}][\text{O}_2]^{0.5}}{1 + k_{\text{S}+1}[\text{O}_2]/k_{\text{S}-1} + k_{\text{S}+2}[\text{NO}]/k_{\text{S}-2}}$
- (D) $r_{\text{S}+} = \frac{k_{\text{S}+4}k_{\text{S}+3}(k_{\text{S}+1}/k_{\text{S}-1})^{0.5}[\text{NO}][\text{O}_2]^{0.5}/k_{\text{S}-4}}{1 + k_{\text{S}+1}([\text{O}_2]/k_{\text{S}-1})^{0.5} + k_{\text{S}+2}[\text{NO}]/k_{\text{S}-2}}$

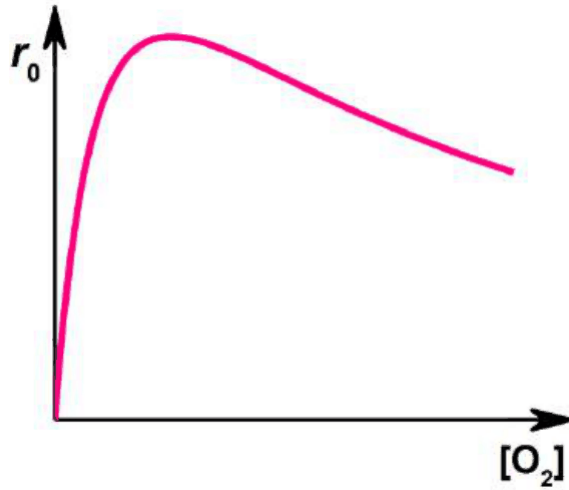
Bazı katalizörlerde yüzey tepkimesi, (S3) tepkimesi yerine alternatif bir yoldan ilerler:



$$r_{\text{S}+5} = k_{\text{S}+5}\theta_{\text{NO}}\theta_{\text{O}}$$

Bu basamak da toplam tepkimenin hız belirleyen basamağıdır.

$2 \text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{NO}_2$ tepkimesini hızlandırmak için bir katalizör (**CatY**) kullanılmaktadır. Sıcaklık ve NO derişimi sabitken, başlangıç tepkime hızı O₂ derişimiyle aşağıdaki gibi değişmektedir:



5.10 Bu eğriyle uyumlu bir mekanizma **seçiniz. 6.0 puan**

- (A) S3
- (B) S5
- (C) belirlenemez

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **5.1:** $r_+ = k_2 K_{c1} [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$, dolayısıyla $k_+ = k_2 K_{c1}$.
- **5.2:** $A_+ = A_2 e^M$, $E_{a+} = E_{a,2} + RN$.
- **5.3:** $k_+(700 \text{ K}) = 6.86 \times 10^5 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1}$.
- **5.4:** $K_p^\ominus(600 \text{ K}) = 2.99 \times 10^2$, boyutsuz.
- **5.5:** $\Delta_r U_m^\ominus(600 \text{ K}) = -111.4 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- **5.6:** $r_- = k_- [\text{NO}_2]^2$, $k_-(600 \text{ K}) = 44.4 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$.
- **5.7:** $P_{\text{eq}} = 0.588 \text{ bar} = 58.8 \text{ kPa}$.
- **5.8:**

$$\theta_v = \left[1 + \sqrt{\frac{k_{S+1}[\text{O}_2]}{k_{S-1}}} + \frac{k_{S+2}[\text{NO}]}{k_{S-2}} + \frac{k_{S-4}[\text{NO}_2]}{k_{S+4}} \right]^{-1}$$

- **5.9: (B);** toplam tepkime hızı $r_{S+} = \frac{1}{2} r_{S+3}$ 'tür.
- **5.10: (B), (S5) mekanizması.**

Çözüm

$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ve standart basınç olarak $p^\ominus = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ kullanınız.

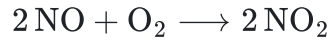
Soruda kullanılan moleküllerin adları ve SMILES gösterimleri şunlardır:

Formül	Ad	SMILES
NO	Nitrik oksit (azot monoksit)	[N]=O

Formül	Ad	SMILES
O ₂	Dioksijen	O=O
NO ₂	Azot dioksit	[N+](=O)[O-]
N ₂ O ₂	Diazot dioksit, NO dimeri	O=NN=O
N ₂ O	Nitröz oksit (diazot monoksit)	N#[N+][O-]
N ₂ O ₄	Diazot tetraoksit	[O-][N+](=O)[N+](=O)[O-]

Dimerin SMILES gösterimi, konformasyonu belirtmeden N–N bağıyla bağlanmış bir bağlantı düzeni verir. Geleneksel O=O gösterimi, dioksijenin triplet spin durumunu kodlamaz. Yüzeyle bağlanma geometrileri belirtilmediğinden, adsorplanan tür–katalizör yapıları eksiksiz olarak atanamaz.

Yazıldığı biçimiyle toplam tepkime



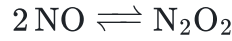
için stokiyometrik olarak normalize edilmiş hız

$$r = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}]}{dt} = -\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt}$$

şeklindedir. Her iki yöndeki tepkime de gerçekleştiğinde $r = r_+ - r_-$ olur.

5.1

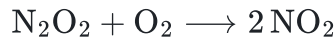
Ön denge



şeklindedir. Dolayısıyla,

$$K_{c1} = \frac{[\text{N}_2\text{O}_2]}{[\text{NO}]^2}, \quad [\text{N}_2\text{O}_2] = K_{c1}[\text{NO}]^2.$$

Hız belirleyen elementer basamak



olup hızı

$$r_2 = k_2[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2]$$

şeklindedir.

Bu basamağın bir kez gerçekleşmesi, toplam denklemde olduğu gibi iki NO₂ molekülü oluşturur. Bu nedenle $r_+ = r_2$ olur ve

$$r_+ = k_2 K_{c1} [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$$

elde edilir.

Böylece görünür hız sabiti

$$k_+ = k_2 K_{c1}$$

olur.

5.2

Verilen sıcaklık bağımlılıklarından

$$K_{c1} = e^M e^{-N/T}, \quad k_2 = A_2 \exp\left(-\frac{E_{a,2}}{RT}\right)$$

elde edilir.

Buradan

$$\begin{aligned} k_+ &= A_2 e^M \exp\left(-\frac{N}{T} - \frac{E_{a,2}}{RT}\right) \\ &= A_2 e^M \exp\left[-\frac{E_{a,2} + RN}{RT}\right]. \end{aligned}$$

bulunur.

$k_+ = A_+ \exp[-E_{a+}/(RT)]$ ile karşılaştırıldığında

$$\boxed{A_+ = A_2 e^M}, \quad \boxed{E_{a+} = E_{a,2} + RN}$$

elde edilir.

5.3

İki sıcaklık için Arrhenius bağıntısı

$$\ln \frac{k_+(700)}{k_+(600)} = \frac{E_{a+}}{R} \left(\frac{1}{600} - \frac{1}{700} \right)$$

şeklindedir.

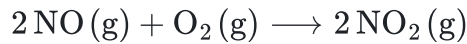
$E_{a+} = 1.20 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$ kullanılırsa,

$$\ln \frac{k_+(700)}{6.63 \times 10^5} = \frac{1200}{8.314} \left(\frac{1}{600} - \frac{1}{700} \right) = 0.03437.$$

Dolayısıyla,

$$\boxed{k_+(700 \text{ K}) = 6.63 \times 10^5 e^{0.03437} = 6.86 \times 10^5 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1}}.$$

5.4



tepkimesinde, element hâlindeki $\text{O}_2(\text{g})$ 'nin standart oluşum entalpisi sıfırdır. Böylece

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus &= 2(33.1) - 2(91.3) - 0 \\ &= -116.4 \text{ kJ mol}^{-1}, \end{aligned}$$

ve

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\ominus &= 2(240.1) - 2(210.8) - 205.2 \\ &= -146.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

bulunur.

600 K'de,

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus &= \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus \\ &= -116.4 - 600(-0.1466) \\ &= -28.44 \text{ kJ mol}^{-1}. \\ \Delta_r G_m^\ominus &= -RT \ln K_p^\ominus \end{aligned}$$

olduğundan,

$$K_p^\ominus = \exp\left(\frac{28440}{8.314(600)}\right) = 299.234$$

elde edilir.

Dolayısıyla,

$$\boxed{K_p^\ominus(600\text{ K}) = 2.99 \times 10^2}.$$

Bu termodinamik denge sabiti boyutsuzdur.

5.5

İdeal gazlar için,

$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_r U_m^\ominus + \Delta n_g RT.$$

Gazların stokiyometrik madde miktarındaki değişim

$$\Delta n_g = 2 - (2 + 1) = -1$$

olur.

Dolayısıyla,

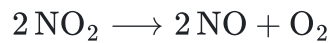
$$\begin{aligned}\Delta_r U_m^\ominus &= \Delta_r H_m^\ominus - \Delta n_g RT \\ &= -116.4 + \frac{8.314(600)}{1000} \\ &= -111.4116 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Böylece,

$$\boxed{\Delta_r U_m^\ominus(600\text{ K}) = -111.4 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

5.6

Ters tepkime



şeklindedir.

Değişimler cinsinden denge oranını

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]_{\text{eq}}^2}{[\text{NO}]_{\text{eq}}^2 [\text{O}_2]_{\text{eq}}}$$

olarak tanımlayalım.

Dengede ileri ve ters tepkime hızları eşittir:

$$r_{-, \text{eq}} = k_+ [\text{NO}]_{\text{eq}}^2 [\text{O}_2]_{\text{eq}} = \frac{k_+}{K_c} [\text{NO}_2]_{\text{eq}}^2.$$

Ters tepkimenin hızı yalnızca $[\text{NO}_2]$ 'ye bağlı olduğundan, denge karışımları için bu bağıntıyla tutarlılık

$$\boxed{r_- = k_- [\text{NO}_2]^2}, \quad \boxed{k_- = \frac{k_+}{K_c}}$$

sonucunu verir.

Basınçlar cinsinden boyutsuz denge sabiti

$$K_p^\ominus = \frac{(p_{\text{NO}_2}/p^\ominus)^2}{(p_{\text{NO}}/p^\ominus)^2(p_{\text{O}_2}/p^\ominus)}$$

şeklindedir.

$p_i = [i]RT$ yerine yazılırsa,

$$K_p^\ominus = \frac{p^\ominus}{RT} K_c, \quad K_c = \frac{RT}{p^\ominus} K_p^\ominus.$$

$R = 0.08314 \text{ L bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ kullanılarak,

$$K_c = \frac{(0.08314)(600)}{1} (299.234) = 1.4927 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1}.$$

Dolayısıyla,

$$k_- = \frac{6.63 \times 10^5}{1.4927 \times 10^4} = 44.4 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}.$$

Yalnızca ters tepkimenin katkısı ele alındığında, buna karşılık gelen tükenme hızı

$$-\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = 2r_- = 2k_-[\text{NO}_2]^2$$

olur.

5.7

Denge



şeklindedir.

Başlangıçtaki NO_2 miktarı n_0 olsun. %20 dönüşüm için:

Tür	Dengedeki miktar	Dengedeki mol kesri
NO_2	$0.80n_0$	$8/11$
NO	$0.20n_0$	$2/11$
O_2	$0.10n_0$	$1/11$

Toplam miktar $1.10n_0$ 'dır. $p_i = y_i P$ kullanıldığında, ileri yöndeki yükseltgenmenin denge sabiti

$$\begin{aligned} K_p^\ominus &= \frac{y_{\text{NO}_2}^2}{y_{\text{NO}}^2 y_{\text{O}_2}} \frac{p^\ominus}{P} \\ &= \frac{(8/11)^2}{(2/11)^2 (1/11)} \frac{p^\ominus}{P} \\ &= 176 \frac{p^\ominus}{P}. \end{aligned}$$

olur.

Buradan

$$P = \frac{176p^{\ominus}}{K_p^{\ominus}} = \frac{176}{299.234} \text{ bar} = 0.588 \text{ bar} = 58.8 \text{ kPa}$$

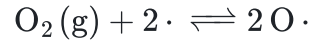
elde edilir.

5.8

Boş bir adsorpsiyon merkezini $*$, dolu merkezleri ise $O \cdot$, $NO \cdot$ ve $NO_2 \cdot$ ile gösterelim.

Hızlı adsorpsiyon ve desorpsiyon basamakları yaklaşık olarak dengededir.

(S1) için,



dolayısıyla

$$k_{S+1}[O_2]\theta_v^2 = k_{S-1}\theta_O^2.$$

Fiziksel olarak anlamlı olan, negatif olmayan kök alınırsa,

$$\theta_O = \sqrt{\frac{k_{S+1}[O_2]}{k_{S-1}}} \theta_v.$$

(S2) için,



dolayısıyla

$$k_{S+2}[NO]\theta_v = k_{S-2}\theta_{NO}$$

buradan

$$\theta_{NO} = \frac{k_{S+2}[NO]}{k_{S-2}} \theta_v$$

elde edilir.

(S4) için,



dolayısıyla

$$k_{S+4}\theta_{NO_2} = k_{S-4}[NO_2]\theta_v$$

buradan

$$\theta_{NO_2} = \frac{k_{S-4}[NO_2]}{k_{S+4}} \theta_v$$

elde edilir.

Bu ifadeler merkez bilançosunda

$$1 = \theta_v + \theta_O + \theta_{NO} + \theta_{NO_2}$$

yerine yazıldığında

$$\theta_v = \frac{1}{1 + \sqrt{k_{S+1}[O_2]/k_{S-1}} + k_{S+2}[NO]/k_{S-2} + k_{S-4}[NO_2]/k_{S+4}}$$

elde edilir.

5.9

Başlangıçta NO_2 adsorpsiyon terimi ihmal edilebilir. Dolayısıyla,

$$\theta_O = \frac{\sqrt{k_{S+1}[\text{O}_2]/k_{S-1}}}{1 + \sqrt{k_{S+1}[\text{O}_2]/k_{S-1}} + k_{S+2}[\text{NO}]/k_{S-2}}.$$

Yavaş basamak

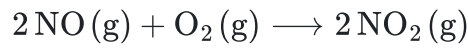


olup hızı

$$r_{S+3} = k_{S+3}[\text{NO}]\theta_O$$

şeklindedir.

Bu basamağın her gerçekleşmesinde, hızla desorplanan bir adsorplanmış NO_2 oluşur. Toplam tepkimenin



bir kez gerçekleşmesi için (S3)'ün iki kez gerçekleşmesi gerekir.

Böylece,

$$r_{S+} = \frac{1}{2}r_{S+3}$$

ve

$$r_{S+} = \frac{0.5k_{S+3}(k_{S+1}/k_{S-1})^{0.5}[\text{NO}][\text{O}_2]^{0.5}}{1 + (k_{S+1}[\text{O}_2]/k_{S-1})^{0.5} + k_{S+2}[\text{NO}]/k_{S-2}}.$$

Doğru seçenek **(B)**'dir.

5.10

Alternatif yavaş basamak



için toplam hız

$$r_{S+} = \frac{1}{2}k_{S+5}\theta_{\text{NO}}\theta_O$$

şeklindedir.

Sabit sıcaklık ve $[\text{NO}]$ için

$$b = \frac{k_{S+2}[\text{NO}]}{k_{S-2}}, \quad a = 1 + b, \quad x = \sqrt{\frac{k_{S+1}[\text{O}_2]}{k_{S-1}}}$$

tanımlarını yapalım. Burada a ve b sabitken, x , $[\text{O}_2]$ ile artar.

Başlangıçtaki NO_2 adsorpsiyonu ihmal edilebilir olduğunda,

$$\theta_v = \frac{1}{a + x}, \quad \theta_O = \frac{x}{a + x}, \quad \theta_{\text{NO}} = \frac{b}{a + x}.$$

(S3) mekanizması için,

$$r_{S+}^{(S3)} = \frac{1}{2} k_{S+3} [\text{NO}] \frac{x}{a+x}.$$

Bunun türevi

$$\frac{dr_{S+}^{(S3)}}{dx} = \frac{1}{2} k_{S+3} [\text{NO}] \frac{a}{(a+x)^2} > 0$$

olur. Dolayısıyla hız, monoton olarak artarak bir platoya yaklaşır.

(S5) mekanizması için,

$$r_{S+}^{(S5)} = \frac{1}{2} k_{S+5} \frac{bx}{(a+x)^2}$$

ve

$$\frac{dr_{S+}^{(S5)}}{dx} = \frac{1}{2} k_{S+5} b \frac{a-x}{(a+x)^3}.$$

Bu türev $x < a$ için pozitif, $x = a$ 'da sıfır ve $x > a$ için negatiftir. Bu nedenle hız, şekilde gösterildiği gibi bir maksimuma kadar yükselir ve ardından azalır. Maksimum,

$$\sqrt{\frac{k_{S+1}[\text{O}_2]}{k_{S-1}}} = 1 + \frac{k_{S+2}[\text{NO}]}{k_{S-2}}$$

koşulunda ortaya çıkar.

Yüksek oksijen derişiminde oksijen, merkezlerin çoğunu işgal eder ve adsorplanmış NO'nun yüzey kaplanmasını baskılar. (S5), her iki türün de adsorplanmış olmasını gerektirdiğinden hızı azalır.

Dolayısıyla uyumlu seçenek

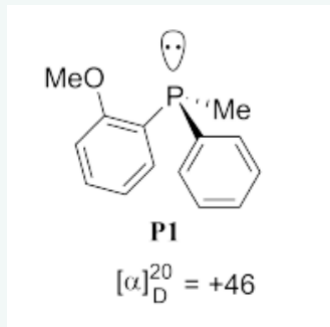
(B), (S5) mekanizması

olur.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 6: Reaksiyonları Mümkün Kılan Fosfinler

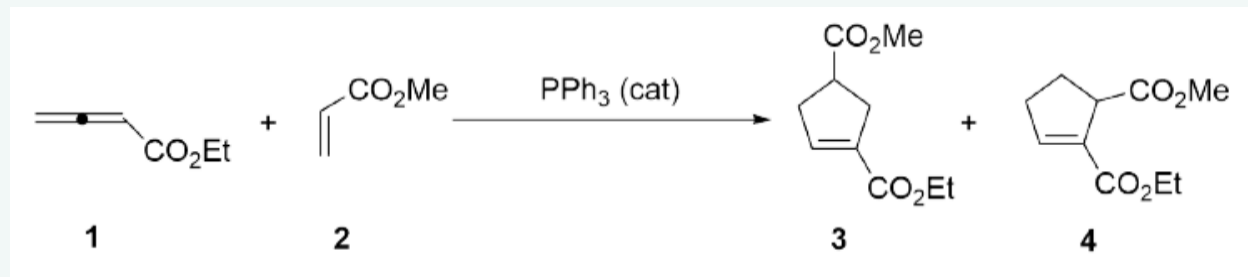
Fosfinler, aminlerin fosfor analoglarıdır. Fosfor atomunda da ortaklanmamış bir elektron çifti taşırlar ve bu nedenle Lewis bazlığı veya nükleofiliklik gösterirler. Ancak tersiyer aminlerin aksine, üç farklı sübstitüente sahip **P1** gibi kiral fosfinler tek enantiyomer hâlinde izole edilebilir. Kiral fosfinler, geçiş metali katalizinde sıklıkla kiral ligandlar olarak kullanılır.



6.1 *R/S* simgesini kullanarak **P1**'in mutlak konfigürasyonunu belirleyiniz.

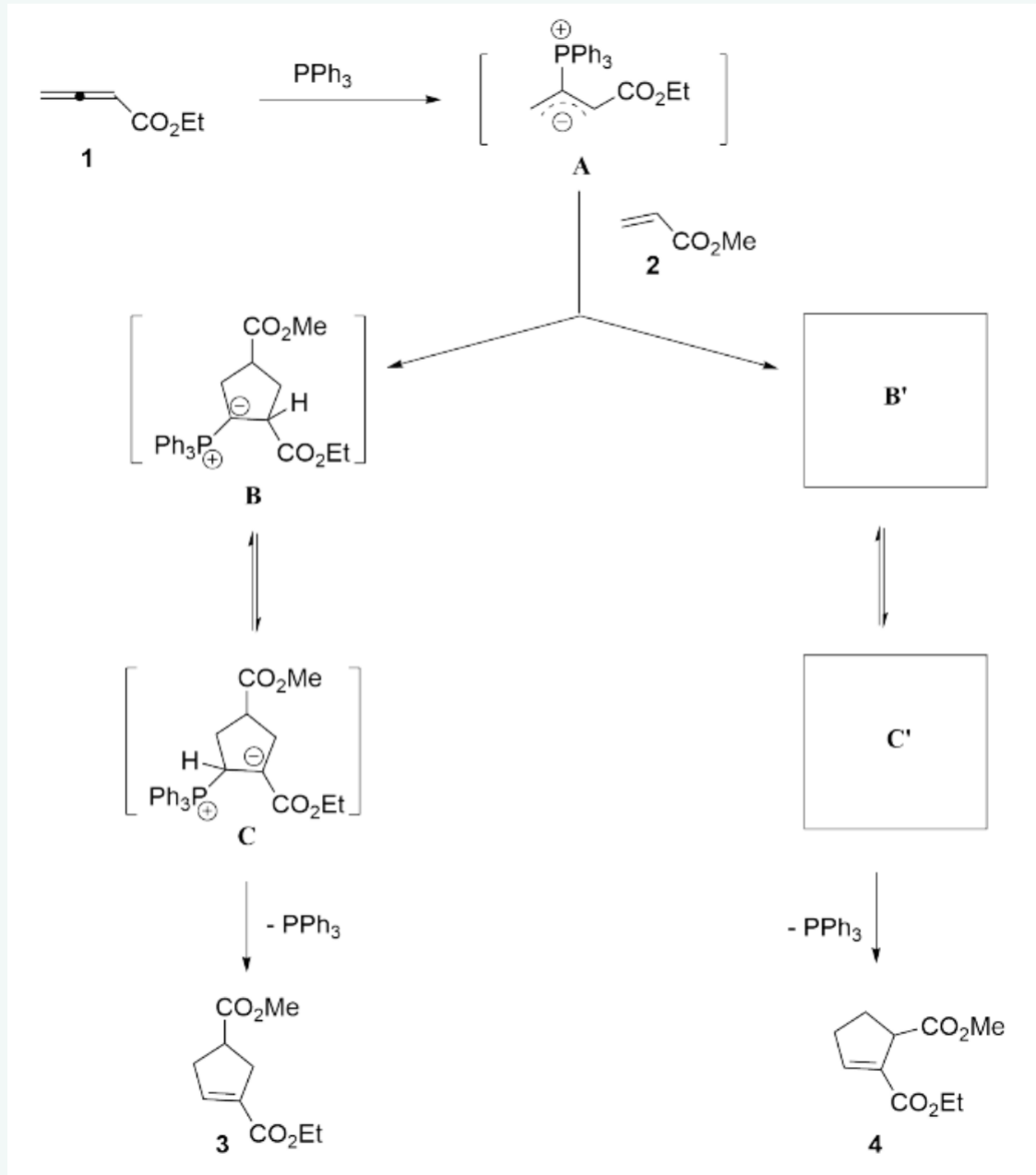
Son yirmi yılda organokatalizin hızla gelişmesiyle birlikte, nükleofilik fosfinlerin katalizlediği çok sayıda sentez reaksiyonu ortaya çıkmıştır. Bunlar arasında en ünlü fosfin katalizli reaksiyonlardan biri, ilk kez Çinli bilim insanı Xiyan Lu tarafından geliştirilen Lu (3+2) siklokatılma reaksiyonudur. Örneğin, trifenilfosfin katalizörlüğünde etil allenolat **1** ve metil akrilat **2**, kolaylıkla iki siklopenten türeviden oluşan **3** (ana ürün) ve **4**'ü (yan ürün) oluşturur.

Lu (3+2) siklokatılması:



Genel kabul gören mekanizmaya göre Lu (3+2) reaksiyonu, *formal* bir siklokatılma reaksiyonudur. Başlangıçta trifenilfosfin katalizörü, etil allenolat **1**'e nükleofilik katılma gerçekleştirerek zwitteriyonik ara ürün **A**'yı oluşturur; bu ara ürün daha sonra metil akrilat **2** ile iki farklı yoldan halkalaşır. **3** bileşiğine götüren yolda, *in situ* oluşan fosfor ilidi ara ürünü **B**, proton aktarımı *yoluyla* tersinir olarak **C** ara ürününe dönüşür; **C**, bir eliminasyona uğrayarak ana ürün **3**'ü oluşturur ve fosfin katalizörünü serbest bırakır. **4** bileşiğine götüren yolda ise fosfor ilidi ara ürünü **B'** oluşur; bu da proton aktarımı *yoluyla* tersinir olarak **C'** ara ürününe dönüşür; **C'**, bir eliminasyona uğrayarak yan ürün **4**'ü oluşturur ve fosfin katalizörünü yeniden meydana getirir.

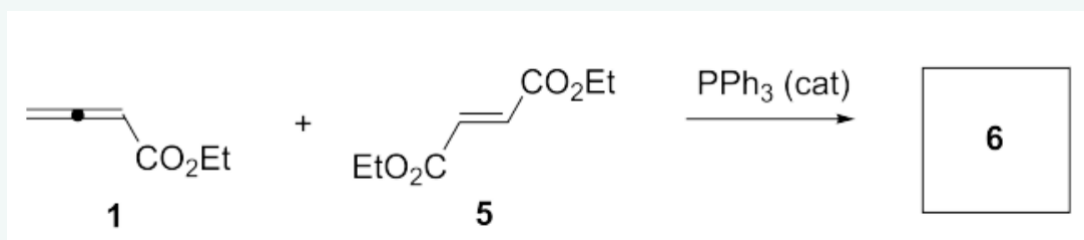
Mekanizma:



6.2 Gösterilen rezonans hibriti **A**'yı oluşturan iki başlıca rezonans yapısını çiziniz (ester grubunun katkısı dikkate alınmayacaktır ve stereokimyanın gösterilmesi gerekli değildir).

6.3 **B'** ve **C'** ara ürünlerinin yapılarını çiziniz (stereokimyanın gösterilmesi gerekli değildir).

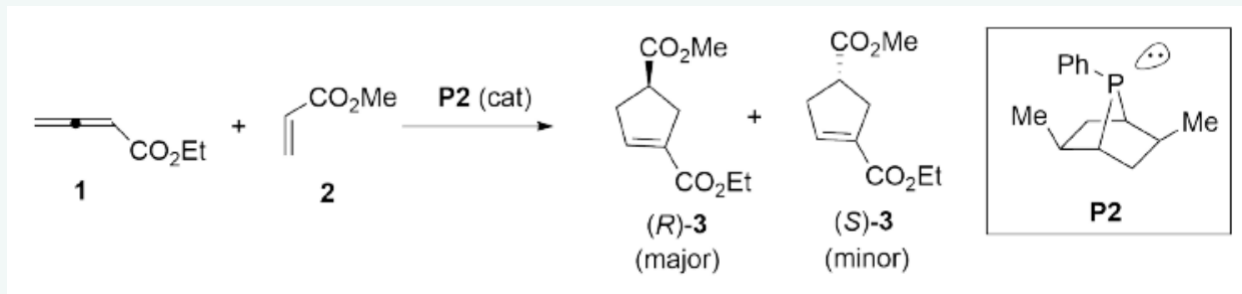
Benzer koşullar altında etil allenolat **1** ve dietil fumarat **5**, karşılık gelen siklokatılma ürünü **6**'yı kolaylıkla oluşturur.



6.4 **6** bileşiğinin yapısını çiziniz (stereokimyanın gösterilmesi gerekli değildir).

Asimetrik Lu (3+2) siklokatılma reaksiyonu, kiral fosfin katalizörleri kullanılarak kolaylıkla gerçekleştirilebilir. Örneğin, kiral bisiklik fosfin **P2** katalizörlüğünde etil allenolat **1** ve metil akrilat **2**, %80 ee (enantiyomerik fazlalık) ile enantiyomerce zenginleştirilmiş siklokatılma ürünü **3**'ü kolaylıkla oluşturmuştur.

Asimetrik Lu (3+2) siklokatılması:



ee hesaplama denklemi:

$$ee = \frac{n_{\text{major}} - n_{\text{minor}}}{n_{\text{major}} + n_{\text{minor}}} \times 100\%$$

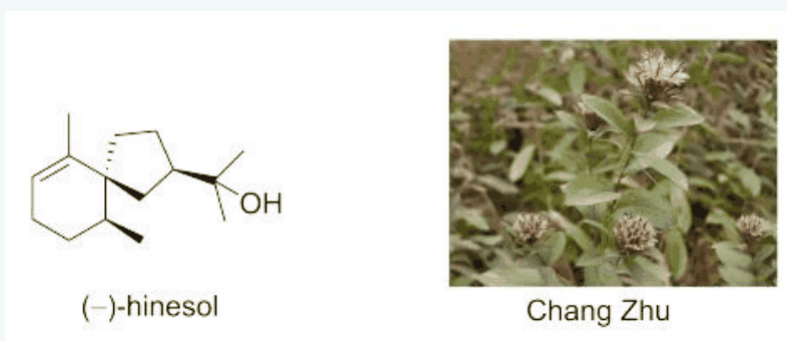
n_{major} = fazla bulunan enantiyomerin miktarı

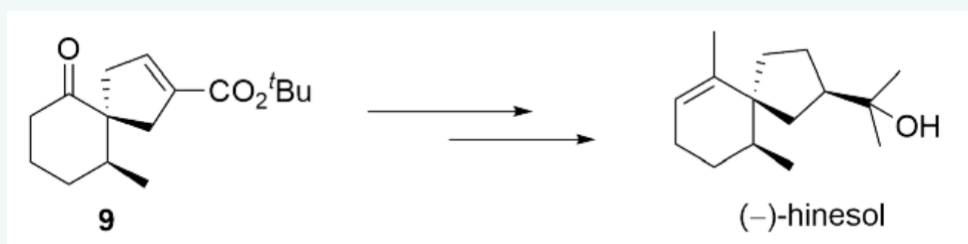
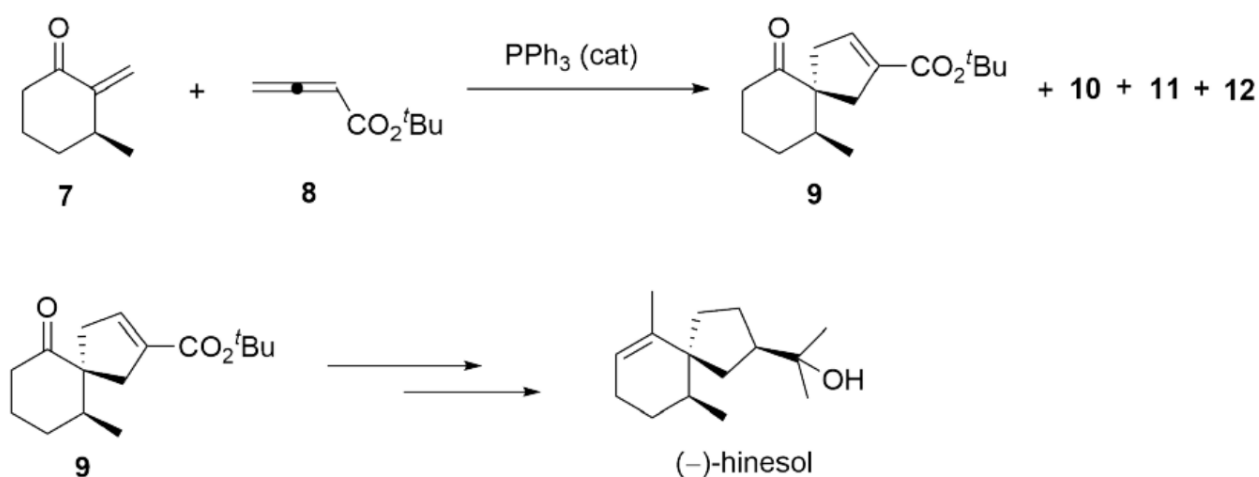
n_{minor} = az bulunan enantiyomerin miktarı

6.5 Kiral fosfin **P2**'deki kiralite merkezlerini yıldız işaretleri kullanarak işaretleyiniz. (Not: Her yanlış yıldız işareti için, puan 0'a ulaşıncaya kadar puan düşülecektir.)

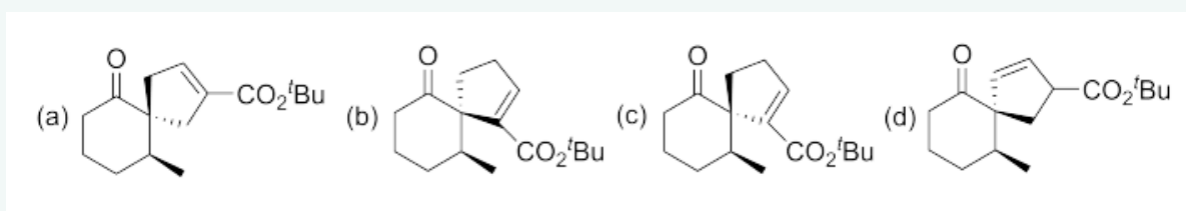
6.6 **3** ürününün $n_{\text{major}}/n_{\text{minor}}$ oranını veriniz.

Lu (3+2) siklokatılma reaksiyonu, organik sentezde çok yönlü bir araçtır. Örneğin, Çin'de tıbbi amaçla kullanılan Chang Zhu (*Atractylodes lancea* var *Chinensis*) bitkisinin önemli bir bileşeni olan (–)-hinesolün sentezinde başarıyla kullanılmıştır. PPh_3 katalizörlüğünde kiral sikloheksanon **7**, tert-bütil allenolat **8** ile halkalaşarak ana ürün **9**'u ve üç yan ürün olan **10**, **11** ve **12**'yi oluşturmuştur. **10–12** yan ürünlerinin tümü **9**'un izomerleridir. **9** bileşiği, çok basamaklı bir işlemle kolaylıkla (–)-hinesole dönüştürülebilmektedir.





6.7 Aşağıdaki bileşiklerden hangisinin **10–12** yan ürünleri arasında yer almadığını seçiniz.



Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **6.1:** *R*. **P1**, (*R*)-metil(2-metoksifenil)(fenil)fosfindir: COc1ccccc1[P@](C)(C)c1ccccc1.
- **6.2:** β -trifenilfosfonyum allilik zwitteriyonu **A'**'nin iki rezonans katkı yapısı şunlardır:
- **α -karbanyon katkı yapısı:** C=C([P+](c1ccccc1)(c1ccccc1)c1ccccc1)[CH-]C(=O)OCC
- **γ -karbanyon katkı yapısı:** [CH2-]C([P+](c1ccccc1)(c1ccccc1)c1ccccc1)=CC(=O)OCC
- **6.3:**
- **B'**, halkalı trifenilfosfonyum ilidi: [C-]1([P+](c2ccccc2)(c2ccccc2)c2ccccc2)C(C(=O)OCC)C(C(=O)OC)CC1
- **C'**, proton aktarımı sonucu oluşan fosfonyum ester enolatı: C1([P+](c2ccccc2)(c2ccccc2)c2ccccc2)[C-](C(=O)OCC)C(C(=O)OC)CC1

- **6.4: 6**, trietil siklopent-3-en-1,2,3-trikarboksilatıdır:
CCOC(=O)C1=CCC(C(=O)OCC)C1C(=O)OCC.
- **6.5: Dört karbon atomunu** işaretleyiniz: fosfora bağlı iki köprübaşı karbonu ve metil taşıyan iki halka karbonu. Bunlar, 7-fosfabisiklo[2.2.1]heptan iskeletinin **C1, C2, C4 ve C5** atomlarıdır. **Fosforu işaretlemeyiniz.**
P2, 2,5-dimetil-7-fenil-7-fosfabisiklo[2.2.1]heptan: C[C@H]1C[C@@H]2[C@@H](C)C[C@H]1P2c1ccccc1.
- **6.6:** $n_{\text{major}}/n_{\text{minor}} = 9$, veya 9 : 1; karışım **%90 (R)-3 ve %10 (S)-3** içerir.
- **6.7: (d)** bu ürünler arasında yer almaz. Bu bileşik, C2 konfigürasyonu belirtilmemiş olan tert-bütıl (5S,6S)-6-metil-10-oksospiro[4.5]dek-3-en-2-karboksilatıdır: O=C1CCC[C@H](C)[C@]12CC(C(=O)OC(C)(C)C)C=C2.

Çözüm

6.1

Piramidal fosfor için ortaklanmamış elektron çifti, en düşük öncelikli grup olarak kabul edilir. CIP sıralaması şöyledir:



Üç organik grubun da ilk atomu karbondur. Bir sonraki karşılaştırmada aromatik gruplar metilden daha yüksek önceliğe sahiptir ve orto konumundaki oksijen, 2-metoksifenili fenilden ayırır.

Çizimde fenil bağı, gözlemciye doğru yönelen dolu bir kama olarak gösterilirken metil sayfa düzleminin arkasındadır. En düşük öncelikli ortaklanmamış elektron çifti gözlemciden uzağa yöneltildiğinde, $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ sırası saat yönünde olur. Dolayısıyla **P1'in konfigürasyonu R'dir**.

Şekilde gösterilen pozitif optik dönme, tek başına R konfigürasyonunu belirlemez; bu atama, molekül geometrisi ve CIP önceliklerinden kaynaklanır.

6.2

Burada ilgili başlangıç maddeleri, etil büta-2,3-dienoat, diğer adıyla **etil allenoat 1**, C=C=CC(=O)OCC, ve **trifenilfosfin**, P(c1ccccc1)(c1ccccc1)c1ccccc1, bileşikleridir.

Allenoatın estere komşu karbonunu **α**, merkezî allen karbonunu **β** ve uç metilen karbonunu **γ** olarak etiketleyiniz. Fosfor β'ya saldırır ve α-β π elektronları α üzerine geçer. Böylece ilk katkı yapısı elde edilir:



İkinci katkı yapısını elde etmek için α karbonundaki ortaklanmamış elektron çiftini α-β bağına, β-γ π elektronlarını ise γ üzerine taşıyınız.

Dolayısıyla, istenen çizimlerde:

- Fosfor, **her iki** katkı yapısında da pozitif yüklüdür ve β'ya bağlıdır.
- Katkı yapılarından birinde β-γ çift bağı ve α üzerinde negatif yük bulunur.
- Diğerinde α-β çift bağı ve γ üzerinde negatif yük bulunur.
- Ester grubu değişmeden kalır.

Bunlar, proton aktarımıyla birbirine dönüşen türler değil, tek bir zwitteriyonun rezonans katkı yapılarıdır.

6.3

Reaksiyona katılan alken, **metil akrilat 2**, diğer adıyla metil prop-2-enoat, $C=CC(=O)OC$, bileşiğidir.

İki ürün şunlardır:

- **3**, etil 4-(metoksikarbonil)siklopent-1-en-1-karboksilat: $CCOC(=O)C1=CCC(C(=O)OC)C1$.
- **4**, etil 5-(metoksikarbonil)siklopent-1-en-1-karboksilat: $CCOC(=O)C1=CCCC1C(=O)OC$.

Yan ürüne götüren yolda **A**'nın γ ucu, metil akrilatın uç karbonuna bağlanır. Oluşan akrilat kökenli karbanyon, allenoatın α karbonuna bağlanarak halkayı kapatır ve **B'**'yi oluşturur.

Kesin bir çizim için beş üyeli halkayı aşağıdaki gibi ardışık olarak numaralandırınız:

Halka atomu	Kökeni	B''deki süstitüsyon
1	Allenoatın β karbonu	PPh_3^+ , karbon üzerinde negatif yük, hidrojen yok
2	Allenoatın α karbonu	CO_2Et ve bir hidrojen
3	Ester taşıyan akrilat karbonu	CO_2Me ve bir hidrojen
4	Akrilatın uç karbonu	Metilen
5	Allenoatın γ karbonu	Metilen

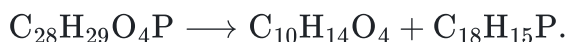
B'''deki tüm halka bağları tekli bağlardır. Halkanın 1 numaralı karbonu ve fosfor üzerindeki komşu formal yükler, fosfor ilidini tanımlar.

C'''yi çizmek için halkanın 2 numaralı karbonundaki hidrojeni 1 numaralı karbonuna aktarınız:

- 1 numaralı karbon yüksüz hâle gelir ve hidrojen ile PPh_3^+ taşır.
- 2 numaralı karbon negatif yük ve CO_2Et taşır; hidrojen taşımaz.
- Geri kalan bağlanma düzeni değişmeden kalır.

Son olarak, 2 numaralı karbondaki ortaklanmamış elektron çifti, 1 numaralı karbon ile 2 numaralı karbon arasındaki çift bağı oluşturur. Karbon–fosfor bağı, elektronları fosfora dönecek şekilde kırılır; trifenilfosfin serbest kalır ve **4** oluşur.

Eliminasyon, atom sayıları bakımından denkleştirilmiştir:



Her iki regioizomer için de toplam siklokatlama denklemi şöyledir:



6.4

Dietil fumarat 5, dietil (*E*)-büt-2-endioat, $CCOC(=O)/C=C/C(=O)OCC$ yapısındadır.

İki alken karbonunun her biri bir etoksikarbonil grubu taşır. Her iki karbon da bu süstitüentleri koruyarak yeni beş üyeli halkaya katılır. Allenoat, halkanın diğer üç karbonunu ve üçüncü ester grubunu sağlar.

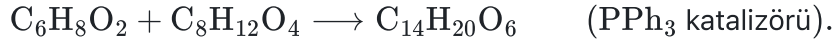
Sonuç olarak **6** şu grupları taşır:

- Bir alken karbonu üzerinde bir CO_2Et grubu.

- Birbirine komşu iki doymuş halka karbonunun her biri üzerinde bir CO₂Et grubu.

Fumarat simetrik olduğu için, fumaratın iki olası yönelimi aynı yapısal bağlantı düzenini verir. Stereokimyasal belirtim gerekli değildir.

Denkleştirilmiş toplam denklem şöyledir:



6.5

P2'de dört kiralite merkezi vardır:

1. **Metil taşıyan iki halka karbonu, C2 ve C5.** Her biri hidrojene, metile ve bisiklik iskelet boyunca ilerleyen iki farklı yola bağlıdır.
2. **İki köprübaşı karbonu, C1 ve C4.** Her biri hidrojene, fosfora ve iki farklı karbon yoluna bağlıdır; yollardan biri hemen metil taşıyan bir karbona ulaşırken diğeri bir metilen karbonuna ulaşır.

Bu dört karbonun her birine bir yıldız işareti koyunuz.

Fosfora bağlı iki karbon ligandı, stereokimyasal iskelet içinde eşdeğerdir. Bu nedenle fosforun birbirinden ayırt edilebilir üç organik süstitüenti yoktur ve fosfor **ek bir kiralite merkezi değildir**.

Cevaptaki izomerik SMILES, dört karbonun konfigürasyonlarını belirtir; kafesin çiziminde kullanılan belirli bakış açısını yeniden oluşturmaz.

6.6

Şöyle tanımlayalım:

$$r = \frac{n_{\text{major}}}{n_{\text{minor}}}.$$

Verilen %80 ee değerini kullanırsak,

$$\frac{r - 1}{r + 1} = 0.80,$$

dolayısıyla

$$r - 1 = 0.80r + 0.80, \quad 0.20r = 1.80, \quad \boxed{r = 9}.$$

Eşdeğer olarak,

$$x_{\text{major}} = \frac{1 + 0.80}{2} = 0.90, \quad x_{\text{minor}} = \frac{1 - 0.80}{2} = 0.10.$$

Bu oran boyutsuzdur. Enantiyomerler şunlardır:

- **Fazla bulunan (*R*)-3:** etil (4*R*)-4-(metoksikarbonil)siklopent-1-en-1-karboksilat, CCOC(=O)C1=CC[C@@H](C(=O)OC)C1.
- **Az bulunan (*S*)-3:** etil (4*S*)-4-(metoksikarbonil)siklopent-1-en-1-karboksilat, CCOC(=O)C1=CC[C@H](C(=O)OC)C1.

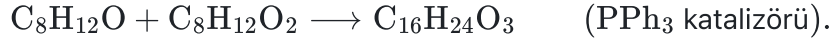
6.7

Başlangıç bileşikler şunlardır:

- **7, (3*S*)-3-metil-2-metilidensikloheksan-1-on:** C=C1[C@@H](C)CCCC1=O.

- **8**, tert-bütil büta-2,3-dienoat: $C=C=CC(=O)OC(C)(C)C$.

Bu bileşiklerin siklokatalması için denkleştirilmiş moleküler denklem şöyledir:



Metil taşıyan mevcut stereomerkez korunur. İki regioizomerik bağlanma düzeni mümkündür ve bunların her biri yeni spiro merkezinde iki konfigürasyondan birini verebilir. Böylece **toplam dört ürün** oluşur: ana ürün **9** ve **(a)**, **(b)** ve **(c)** ile gösterilen üç yan ürün.

Bunların kimlikleri şöyledir:

Yapı	Adı	SMILES
9	tert-Bütil (5S,6S)-6-metil-10-oksospiro[4.5]dek-2-en-2-karboksilat	<chem>O=C1CCC[C@H](C)[C@]12CC(C(=O)OC(C)(C)C)=CC2</chem>
(a)	tert-Bütil (5R,6S)-6-metil-10-oksospiro[4.5]dek-2-en-2-karboksilat	<chem>O=C1CCC[C@H](C)[C@@]12CC(C(=O)OC(C)(C)C)=CC2</chem>
(b)	tert-Bütil (5R,6S)-6-metil-10-oksospiro[4.5]dek-1-en-1-karboksilat	<chem>O=C1CCC[C@H](C)[C@]12C(C(=O)OC(C)(C)C)=CCC2</chem>
(c)	tert-Bütil (5S,6S)-6-metil-10-oksospiro[4.5]dek-1-en-1-karboksilat	<chem>O=C1CCC[C@H](C)[C@@]12C(C(=O)OC(C)(C)C)=CCC2</chem>

Dolayısıyla **(a)**, **9**'un spiro epimeridir; **(b)** ve **(c)** ise alternatif regioizomerin iki spiro konfigürasyonudur.

Bu ürünlerin her birinde fosfin eliminasyonu, allenoatın **ester taşıyan α karbonunu** içeren bir çift bağ oluşturur. Bu nedenle ester, halkadaki çift bağ ile konjuge durumdadır.

(d)'de ester, **doymuş** bir halka karbonuna bağlıdır ve çift bağ başka bir konumdadır. Bu bağlanma düzeni, gösterilen iki siklokatalma/eliminasyon yolundan hiçbirisiyle oluşmaz. Dolayısıyla,

(d), 10–12 ürünleri arasında yer almaz.

(d)'de ester taşıyan ek doymuş stereomerkezin konfigürasyonu çizimde belirtilmemiştir.

Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi.

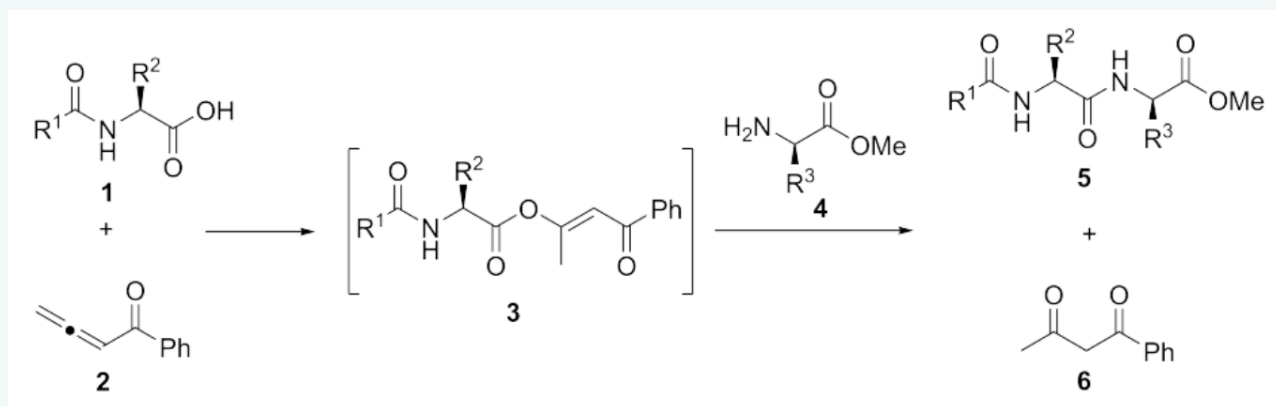
Soru 7: Yaşamdaki Organik Moleküller

Karmaşık peptitlerin ve proteinlerin sentezi zorlu bir iştir. Çinli bilim insanları 17 Eylül 1965 tarihinde kristal sığır insülinini ilk kez yapay olarak sentezleyerek yaşamın sırrını keşfetme yolculuğunda çok önemli bir adım atmış ve protein sentezi çağını başlatmışlardır.

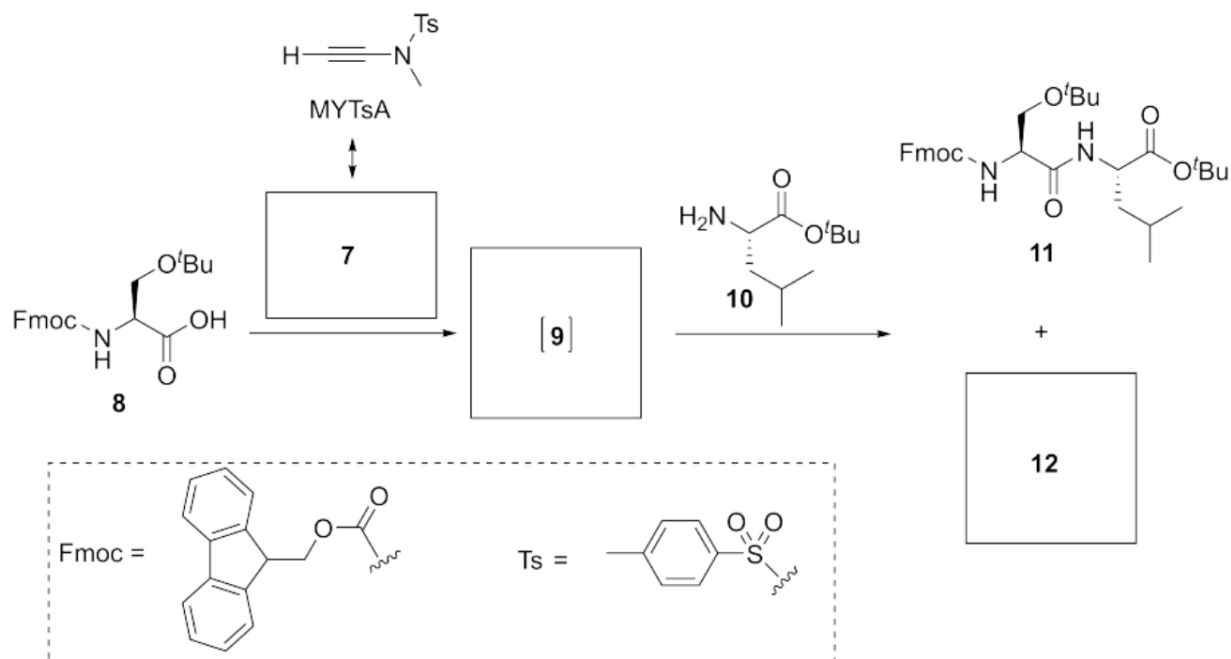


Kristal sığır insülininin ilk sentezinin 50. yıl dönümünde (2015) çıkarılan pul.

Karboksilik asit gruplarının amin gruplarıyla bir amit bağı oluşturacak şekilde kenetlenmesi, peptit ve protein sentezindeki en temel tepkimedir. Allenon **2**'nin, ılımlı tepkime koşullarında karboksilik asit **1**'i etkinleştirerek **3** ara ürününü oluşturabildiği bildirilmiştir. Ardından **3** ara ürünü amin **4** ile tepkimeye girerek yüksek verimle amit **5**'i ve bunun yanında yan ürün **6**'yı verir.

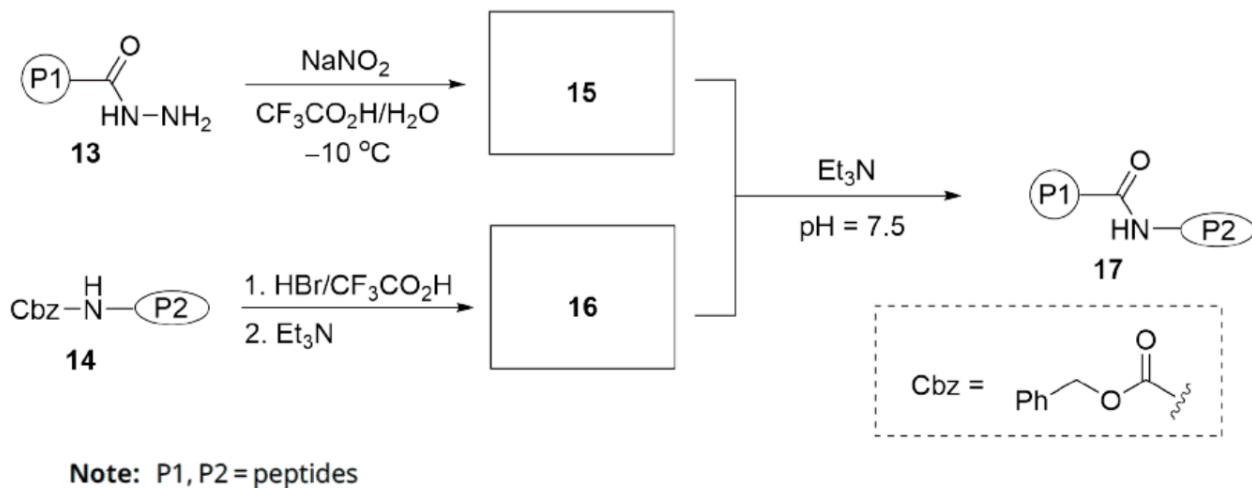


Benzer şekilde, başlıca rezonans yapısı **7** olan (Ts grubunun katılımı dikkate alınmamıştır) *N*-etinil-*N*-metil-*p*-toluensülfonamit (MYTsA), karboksilik asidi allenon **2** ile aynı şekilde etkinleştirebilir.



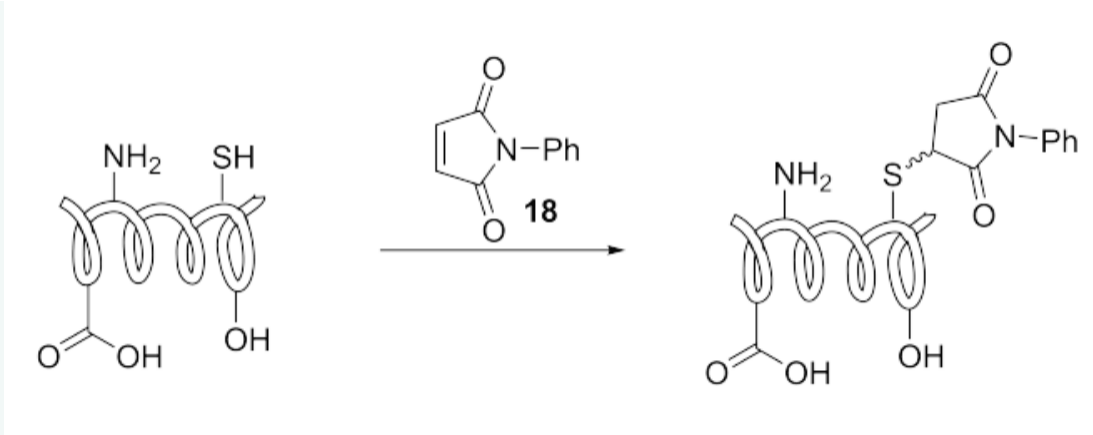
7.1 7'nin, 9 ara ürününün ve 12 bileşiğinin yapılarını çiziniz. Varsa stereomerkezlerin stereokimyasını gösteriniz.

Peptit zincirinin uzunluğu arttıkça amit bağlarının oluşumu zorlaşır ve geleneksel kondenzasyon yöntemleri protein sentezinde uygulanamaz hâle gelir. Kristal sığır insülininin ilk sentezinde, iki peptit arasındaki zorlu amit kenetlenmesini gerçekleştirmek için açilhidrazin **13**'ün kimyasına dayalı bir yöntem geliştirilmiştir. Aşağıdaki denklemlerde gösterildiği gibi, **15** bileşiği trietilamin varlığında **16** ile sorunsuz bir şekilde tepkimeye girer.

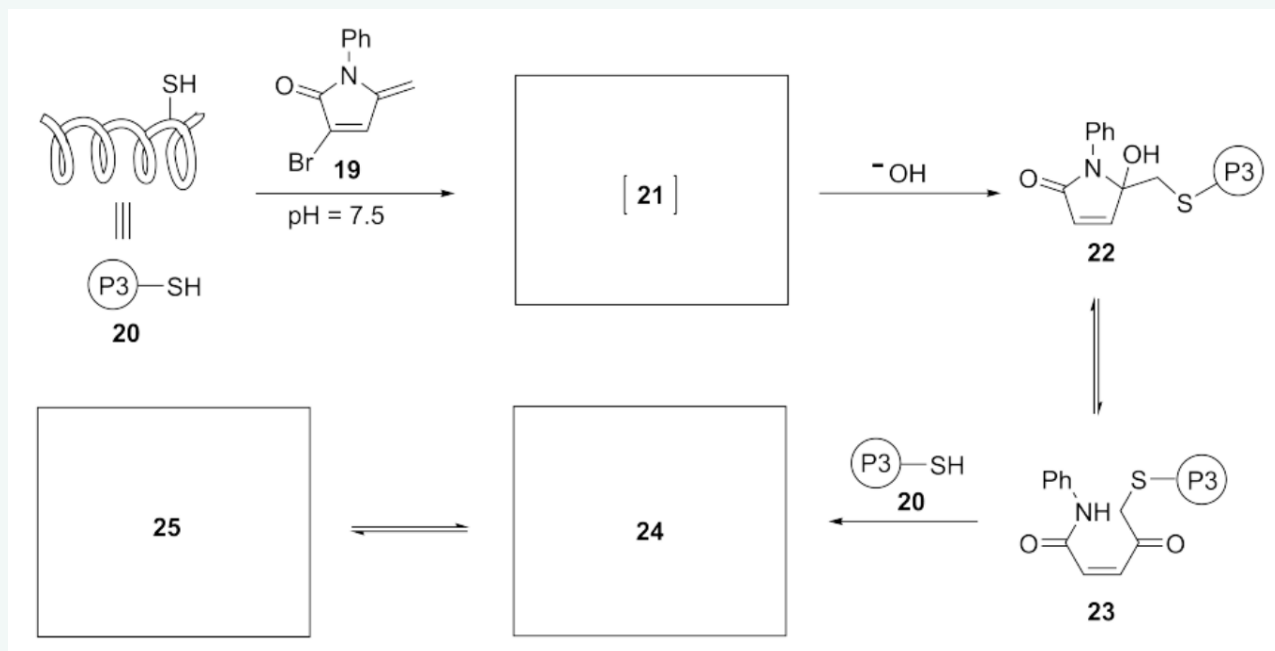


7.2 15 ve 16 bileşiklerinin yapılarını çiziniz.

Bilim insanları, *de novo* sentezin yanı sıra mevcut proteinleri de değiştirebilirler. Protein yüzeyinde amino grupları, tiyol grupları ve karboksil grupları gibi birden çok tepkimeye girebilen bölge bulunmasına rağmen, protein *N*-fenilmaleimide **18** gibi elektrofilik reaktiflerle işleme sokulduğunda, Michael katılması *yoluyla* tepkime için tercih edilen bölgeler nükleofililiği en yüksek olan tiyol gruplarıdır.



Hafif bazik koşullarda ($\text{pH} = 7.5$), **19** reaktifinin protein **20**'nin tiyol grubuyla tepkimeye girerek nötr bir **21** ara ürünü oluşturduğu ve hidroksitin bu ara ürüne saldırmasıyla **22** bileşiğinin oluştuğu öne sürülmüştür. **22** bileşiği açık zincirli **23** biçimiyle dengeye gelebilir ve ardından başka bir protein **20** ile tepkimeye girebilir. Oluşan ana ürün, **22** ile **23** arasındaki dengeye benzer şekilde, açık zincirli **24** biçiminde veya halkalı **25** biçiminde bulunabilir.



7.3 **21** ara ürününün, **24** ve **25** bileşiklerinin yapılarını çiziniz. Stereokimyanın gösterilmesi gerekli değildir.

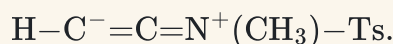
Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

Aşağıdaki SMILES gösterimlerinde [$\ast:1$] ve [$\ast:2$], yapıları belirtilmemiş P1 ve P2 peptit kalıntılarını temsil eder. [$\ast:3$] ve [$\ast:4$], P3 protein kalıntısının **iki ayrı kopyasını** temsil eder. Bunların iç yapıları soruda belirtilmemiştir.

- **7.1**

- **7:** MYTsA'nın yük ayrışmalı keteniminyum–karbanyon rezonans katkı yapısı:



SMILES: [CH-]=C=[N+](C)S(=O)(=O)c1ccc(C)cc1

- **9:** Etkinleştirilmiş enol esteri olan **1-[metil(tosil)amino]etenil N-Fmoc-O-tert-bütil-L-serinat**. Serin stereomerkezi *S* olarak kalır.

SMILES: O=C(OCC1c2ccccc2-c2ccccc21)N[C@@H](COC(C)(C)C(=O)OC(=C)N(C)S(=O)(=O)c1ccc(C)cc1

- **12:** N-metil-N-tosilasetamit olarak da adlandırılan **N-asetil-N-metil-4-metilbenzensülfonamit**.

SMILES: CC(=O)N(C)S(=O)(=O)c1ccc(C)cc1

- **7.2**

- **15: P1 peptit açıl azidi**, $\text{P}_1-\text{C}(=\text{O})-\text{N}_3$.

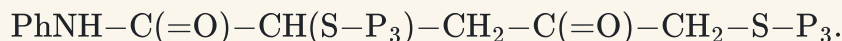
SMILES: [* : 1]C(=O)N=[N+]=[N-] - **16: Uç amino grubu serbest olan P2 peptidi**, $\text{H}_2\text{N}-\text{P}_2$.

SMILES: N[* : 2]

- **7.3**

- **21:** Nötr, bromlanmış bir enamin laktam olan **3-bromo-1-fenil-5-[(P3-sülfanil)metil]-1,3-dihidro-2H-pirol-2-on**.

SMILES: O=C1C(Br)C=C(CS[* : 3])N1c1ccccc1 - **24: N-fenil-4-okso-2,5-bis(P3-sülfanil)pentanamit:**



SMILES: O=C(Nc1ccccc1)C(S[* : 4])CC(=O)CS[* : 3] - **25: 24'ün halkalı hemiaminali olan 5-hidroksi-1-fenil-3-(P3-sülfanil)-5-[(P3-sülfanil)metil]pirolidin-2-on.**

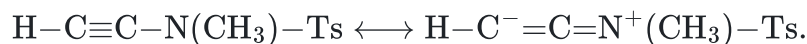
SMILES: O=C1C(S[* : 4])CC(O)(CS[* : 3])N1c1ccccc1

Çözüm

7.1 — MYTsA ile etkinleştirme ve peptit bağı oluşumu

MYTsA, **N-etinil-N-metil-4-metilbenzensülfonamit** olup SMILES gösterimi C#CN(C)S(=O)(=O)c1ccc(C)cc1 şeklindedir.

Azotun ortaklanmamış elektron çiftinin komşu alkine aktarılması ve buna eşlik eden, alkinin bir π -elektron çiftinin uç karbona kayması, **7** rezonans katkı yapısını verir:



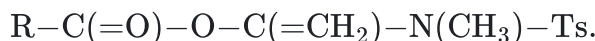
Böylece uç karbon negatif formal yükü, azot ise pozitif formal yükü taşır. Bu, ayrı bileşikler arasındaki bir denge değil, bir rezonans ilişkisidir.

Asit **8**, **N-Fmoc-O-tert-bütil-L-serin** olup SMILES gösterimi O=C(OCC1c2ccccc2-c2ccccc21)N[C@@H](COC(C)(C)C(=O)O şeklindedir.

Mevcut stereokimyasının korunduğu kabul edilerek bu asit RCO_2H şeklinde yazılsın. İnamidin üçlü bağına katılmada, asidin protonu uç karbona, karboksilat oksijeni ise azota komşu karbona bağlanır:



Ürün **9**'dur. Yeni oluşan ester bağlantısı tam olarak şöyledir:



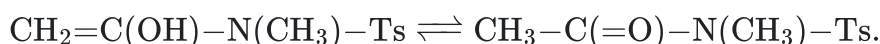
Çift bağ bir metilen grubuyla sonlandığından *E/Z* stereokimyası yoktur.

Serin stereomerkezinde öncelik sırası amino azotu, karboksil karbonu, yan zincir karbonu ve son olarak hidrojenidir. **8**'de gösterilen konfigürasyon *S*'dir ve bu stereomerkezde hiçbir bağ kırılmadığı için **9**'da korunur. Bu nedenle çizimde **8** ile aynı yönelim kullanıldığında, serin yan zincirine uzanan dolu kama bağı korunmalıdır.

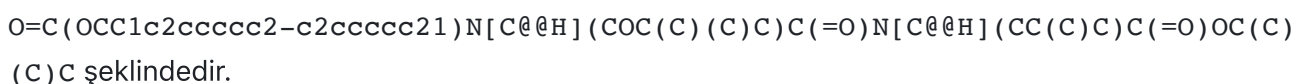
Amin **10**, **tert-bütil L-lösinat** olup SMILES gösterimi N[C@@H](CC(C)C)C(=O)OC(C)(C)C şeklindedir. Bu amin $\text{H}_2\text{N}-\text{R}'$ şeklinde yazıldığında, azotu **9**'un **amino asit açıl karboniline** saldırır. Tetrahedral ara ürünün çökmesi peptit bağı oluşturur:



Ayrılan parça önce protonlanarak SMILES gösterimi C=C(O)N(C)S(=O)(=O)c1ccc(C)cc1 olan **1-metil(tosil)aminoeten-1-ol** oluşturur. Bu bileşik tautomerleşerek **12**'ye dönüşür:



Ürün **11**, **N-Fmoc-O-tert-bütil-L-seril-L-lösin tert-bütil ester**i olup SMILES gösterimi



Her iki amino asit stereomerkezi de *S* konfigürasyonunu korur. Yukarıdaki iki kenetlenme denklemi atom sayıları bakımından denkleştirilmiştir; bu adımlarda ayrı bir su molekülü açığa çıkmaz.

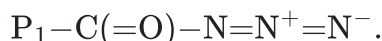
7.2 — Peptit parçalarının açıl azit yoluyla kenetlenmesi

13 bileşiği, SMILES gösterimi [*:1]C(=O)NN olan **P1 peptit açıl hidrazididir**.

Asitlendirilmiş nitrit, hidrazit grubunu nitrozolama ve dehidrasyon yoluyla bir açıl azide dönüştürür. Denkleştirilmiş net iyon denklemi şöyledir:



Dolayısıyla **15**, yukarıda tanımlanan açıl azittir. Azit grubunun yükleri açıkça gösteren geçerli bir gösterimi şöyledir:



-10°C gibi düşük bir sıcaklık, açıl azidin sonraki kenetlenmede kullanılmasına olanak tanır.

14 bileşiği, SMILES gösterimi \text{O}=\text{C}(\text{OCC1c2ccccc21})\text{N}[*:2] olan **N-Cbz ile korunmuş P2 peptididir**.

Hidrojen bromür benzil koruyucu grubunu uzaklaştırır ve geriye kalan karbamat dekarboksillenir. Amonyumun karşı iyonu bromür olarak yazıldığında, denkleştirilmiş tepkime şöyledir:

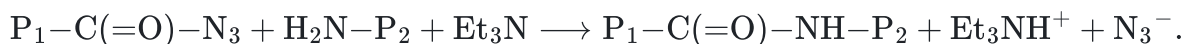


Başlangıçta oluşan **P2 peptit amonyum iyonunun** SMILES gösterimi [\text{NH}_3^+][*:2] şeklindedir.

Trietilamin, serbest amin **16**'yı açığa çıkarır:



Ardından amin **16**, **15**'in açıl karboniline saldırır. Azidin ayrılması ve bir protonun uzaklaştırılması yeni peptit bağını oluşturur. Baz da dâhil edildiğinde, denkleştirilmiş kenetlenme tepkimesi şöyledir:



Ürün **17**, SMILES gösterimi [*:1]C(=O)N[*:2] olan **amit bağıyla bağlanmış P1-P2 peptididir**.

Bu denklemlerde kullanılan küçük türler nitrit, [O-]N=O; proton, [H+]; su, O; hidrojen bromür, [H]Br; bromür, [Br-]; benzil bromür, BrCc1ccccc1; karbon dioksit, O=C=O; trietilamin, CCN(CC)CC; trietilamonyum, CC[NH+](CC)CC; ve azit, [N-]=[N+]=[N-] şeklindedir.

7.3 — İki proteinli konjugatın oluşumu

Beş üyeli halkada azotu **1**, karbonil karbonunu **2** ve geri kalan halka karbonlarını sırasıyla **3**, **4** ve **5** olarak numaralandırınız.

Reaktif **19**, **3-bromo-5-metilen-1-fenil-1,5-dihidro-2H-pirol-2-on** olup SMILES gösterimi C=C1C=C(Br)C(=O)N1c1ccccc1 şeklindedir.

Protein **20**, SMILES gösterimi [*:3]S olan **P3 tiyolüdür**; tepkimeye giren **tiyolat** biçiminin SMILES gösterimi ise [*:3][S-] şeklindedir.

Tiyolat, **1,6-konjuge katılma** yoluyla halka dışındaki uç metilen karbonuna saldırır. Konjuge sistem boyunca elektronların yer değiştirmesi bir enolat verir ve halkanın 3 konumunda protonlanma nötr **21**'i oluşturur. Kalın yazılmış bileşik numaraları molekül etiketleri olarak kullanıldığında, stokiyometri şöyledir:



21'in doğru bir çiziminde şunlar bulunur:

- 1 konumunda bir N-fenil azotu;
- 2 konumunda bir karbonil;
- 3 konumunda bir CHBr grubu;
- 4 ve 5 konumları arasında bir çift bağ;
- 5 konumunda bir $-CH_2-S-P_3$ sübstitüenti.

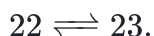
Özellikle, **21**'de brom bağlı kalır.

Ardından hidroksit, çift bağın yer değiştirmesiyle birlikte allilik bir yer değiştirme tepkimesi verir: oksijen 5 konumuna bağlanır, çift bağ 3-4 konumlarına kayar ve bromür 3 konumundan ayrılır. Denkleştirilmiş denklem şöyledir:



Hidroksitin SMILES gösterimi [OH-] şeklindedir. Ürün **22**, **5-hidroksi-1-fenil-5-[(P3-sülfanil)metil]-1,5-dihidro-2H-pirol-2-on** olup SMILES gösterimi O=C1C=CC(O)CS[*:3]N1c1ccccc1 şeklindedir.

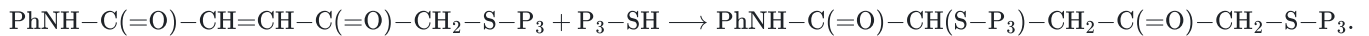
22 bileşiği halkalı bir hemiaminaldır. Azot ile 5 konumu arasındaki bağın kırılması, 5 konumunda bir karbonil oluşması ve hidroksil protonunun azota aktarılması **23**'ü verir. Su alınmaz veya kaybedilmez:



23 bileşiği, **N-fenil-4-okso-5-(P3-sülfanil)pent-2-enamit** olup SMILES gösterimi O=C(Nc1ccccc1)C=CC(=O)CS[*:3] şeklindedir. Atomların bağlanma düzeni şöyledir:

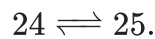


Alken hem bir amit karboniliyle hem de bir keton karboniliyle konjugasyon hâlinindedir. Azotun elektron vermesi amit karbonilinin elektron çekici etkisini azalttığından, keton Michael alıcısı olarak daha güçlü bir etkinleştirme sağlar. Sonuç olarak ikinci tiyol, ağırlıklı olarak **ketona göre beta konumundaki** alken karbonuna, yani amit karbonilinin yanındaki karbona katılır:



Böylece, ikinci proteinin kükürt üzerinden amit karboniline komşu karbona bağlandığı **24** belirlenmiş olur.

Son olarak amit azotu, molekül içi bir tepkimeyle ketona saldırır. Proton aktarımı halkalı hemiaminal **25**'i verir:

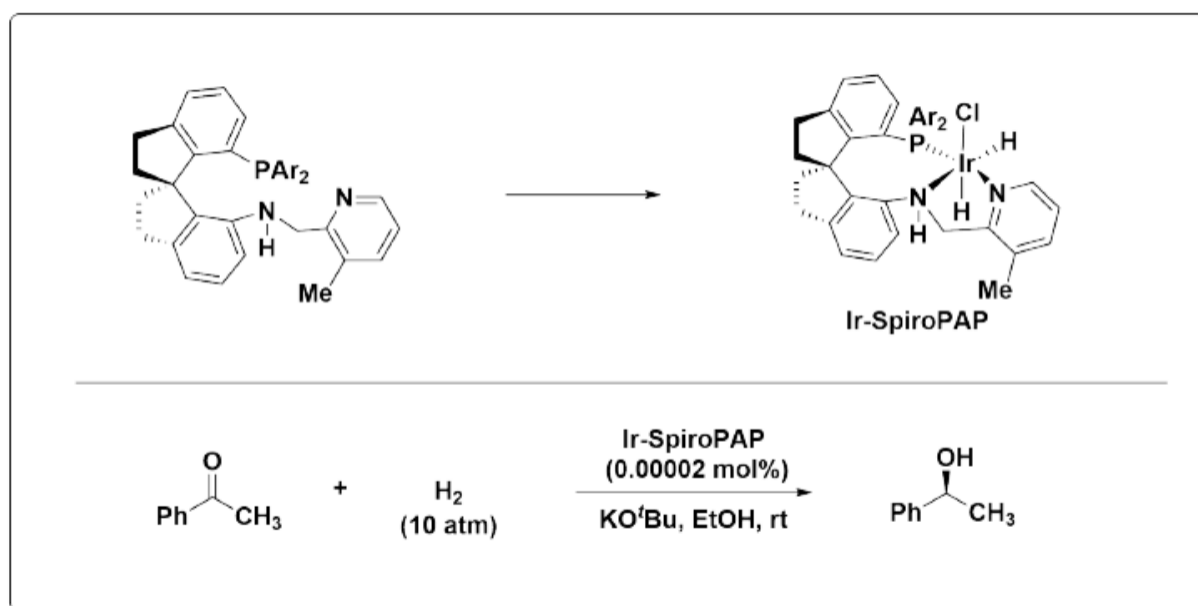


25'in doğru bir çizimi, 1 konumunda bir N-fenil azotu, 2 konumunda bir karbonil, 3 konumunda $\text{CH}(\text{S}-\text{P}_3)$, 4 konumunda metilen ve 5 konumunda hem $-\text{OH}$ hem de $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{P}_3$ taşıyan bir karbon içeren beş üyeli bir halkadır. İki P3 grubu ayrı protein molekülleridir. Bu halka kapanması sırasında su ayrılmaz ve stereokimyanın belirtilmesi gerekmez.

Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 8: Olağanüstü Kiral Spiro Katalizör

Kiral bileşikler insan sağlığı açısından önemlidir; örneğin, günümüzde klinik kullanımda olan ilaçların %50'den fazlası kiral moleküllerin tek enantiyomerlerinden oluşur. Bununla birlikte, kiral moleküllerin enantiyomerce zenginleştirilmiş biçimde sentezlenmesi büyük bir zorluktur. Çin'deki Nankai Üniversitesinden Profesör Qilin Zhou'nun ekibi, asimetric sentezin verimliliğini yeni bir düzeye taşıyan ve ilaç endüstrisinde yaygın olarak kullanılan, yüksek etkinliğe sahip bir dizi kiral spiro katalizör geliştirmiştir. Bu katalizörler %99.9'a kadar ee sağlayabilir ve molce %0.00002 kadar düşük katalizör yüklemelerinde kullanılabilir. Bu araştırma sonucu, Çin'in 2019 Ulusal Doğa Bilimleri Ödülü'nde birincilik ödülünü kazanmıştır.

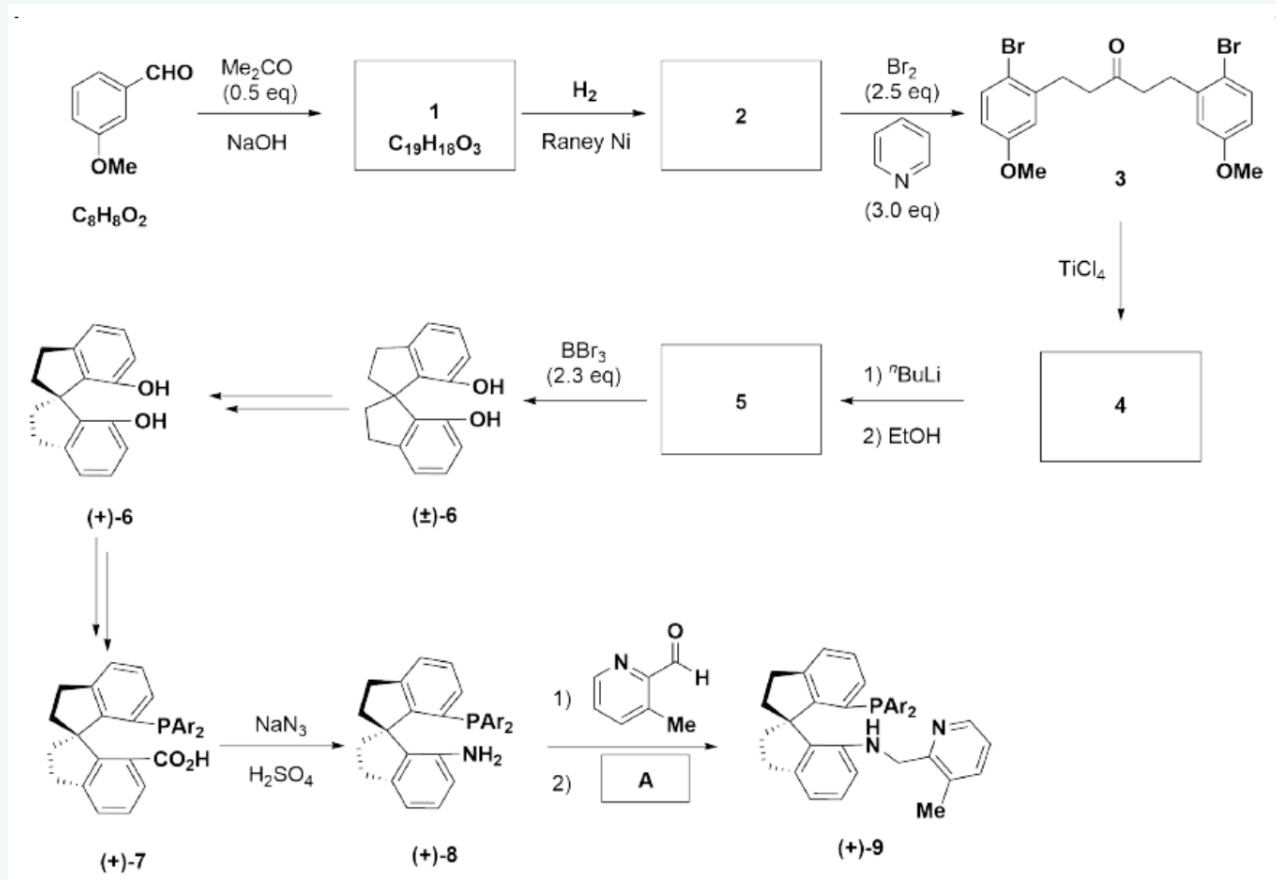


Not:

Ar = 3, 5-(^tBu)₂C₆H₃

Bölüm A

Kiral SpiroPAP ligandının sentez yolu aşağıdaki şemada gösterilmiştir.



Not:

eq = eşdeğer

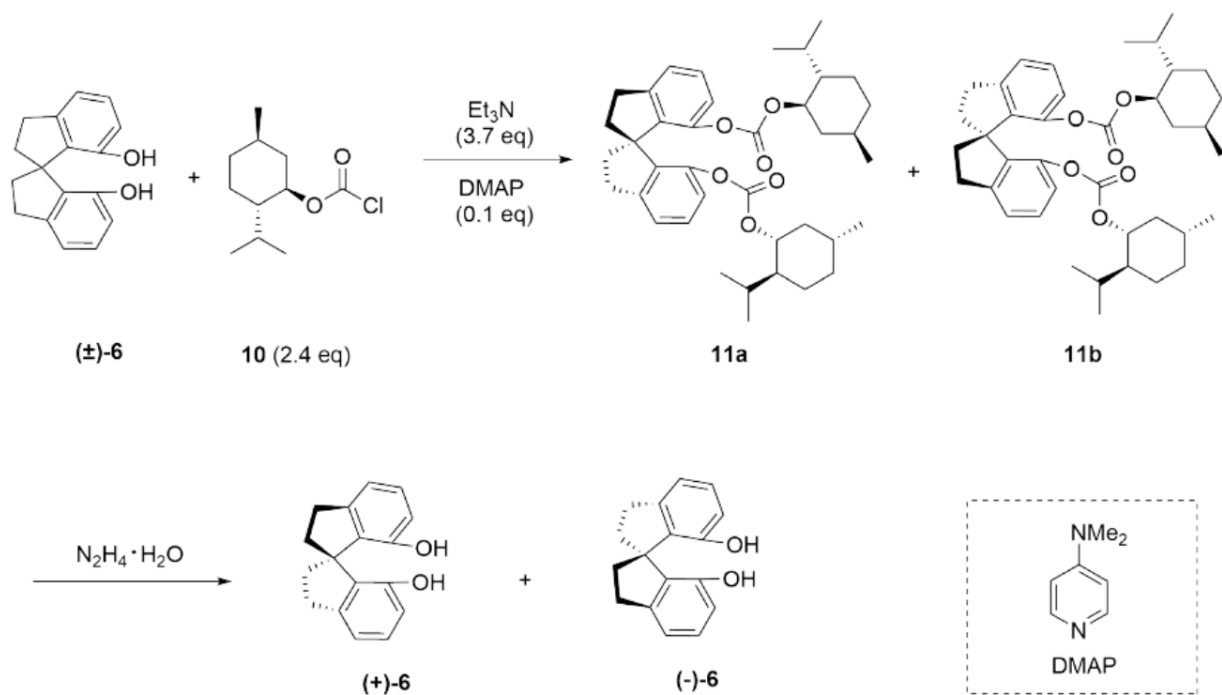
Ar = 3, 5-(^tBu)₂C₆H₃

8.1 **1**, **2**, **4**, **5** bileşiklerinin yapılarını çiziniz. (Stereokimya dikkate alınmayacaktır).

8.2 Aşağıdaki reaktiflerden hangisi, **8**'in **9**'a dönüşümünde **A** reaktifi olarak KULLANILAMAZ?

- (a) $NaBH(OAc)_3$
- (b) $NaBH_3CN$
- (c) NH_2NH_2 , $NaOH$
- (d) $NaBH_4$

Rasemik spiro bileşiği **6**, (-)-mentil kloroformat (**10**) ile tepkimeye girerek kolon kromatografisiyle ayrılabilen **11a** ve **11b** bileşiklerini oluşturur; ardından hidrazinoliz yoluyla optikçe saf (+)-**6** ve (-)-**6** elde edilir.



Not:

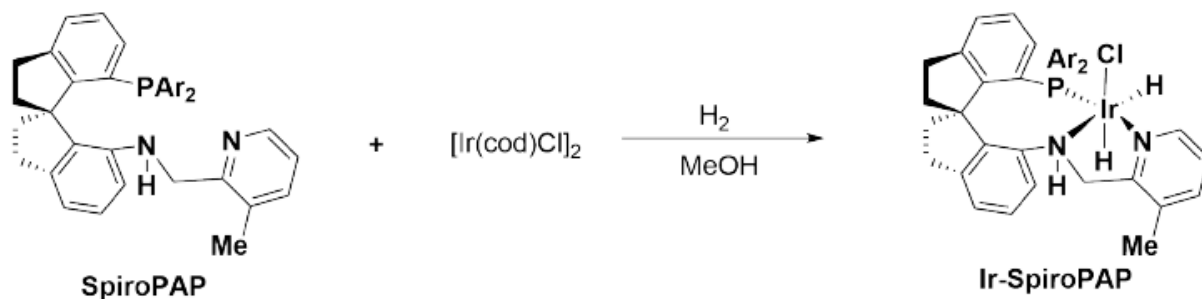
eq = eşdeğer

8.3 Aşağıdaki ifadelerden doğru olanı seçiniz.

- (a) **11a** ve **11b** bileşikleri bir enantiyomer çiftidir.
- (b) **11a** ve **11b** bileşikleri bir diastereomer çiftidir.
- (c) **11a** ve **11b** bileşikleri bir *cis-trans* izomer çiftidir.
- (d) **11a** ve **11b** bileşikleri bir konformasyon izomeri çiftidir.

Bölüm B

Ir-SpiroPAP, aşağıda gösterildiği gibi SpiroPAP'ın hidrojen atmosferinde MeOH içinde $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (cod, siklookta-1,5-diendir) ile tepkimesiyle hazırlanmıştır.



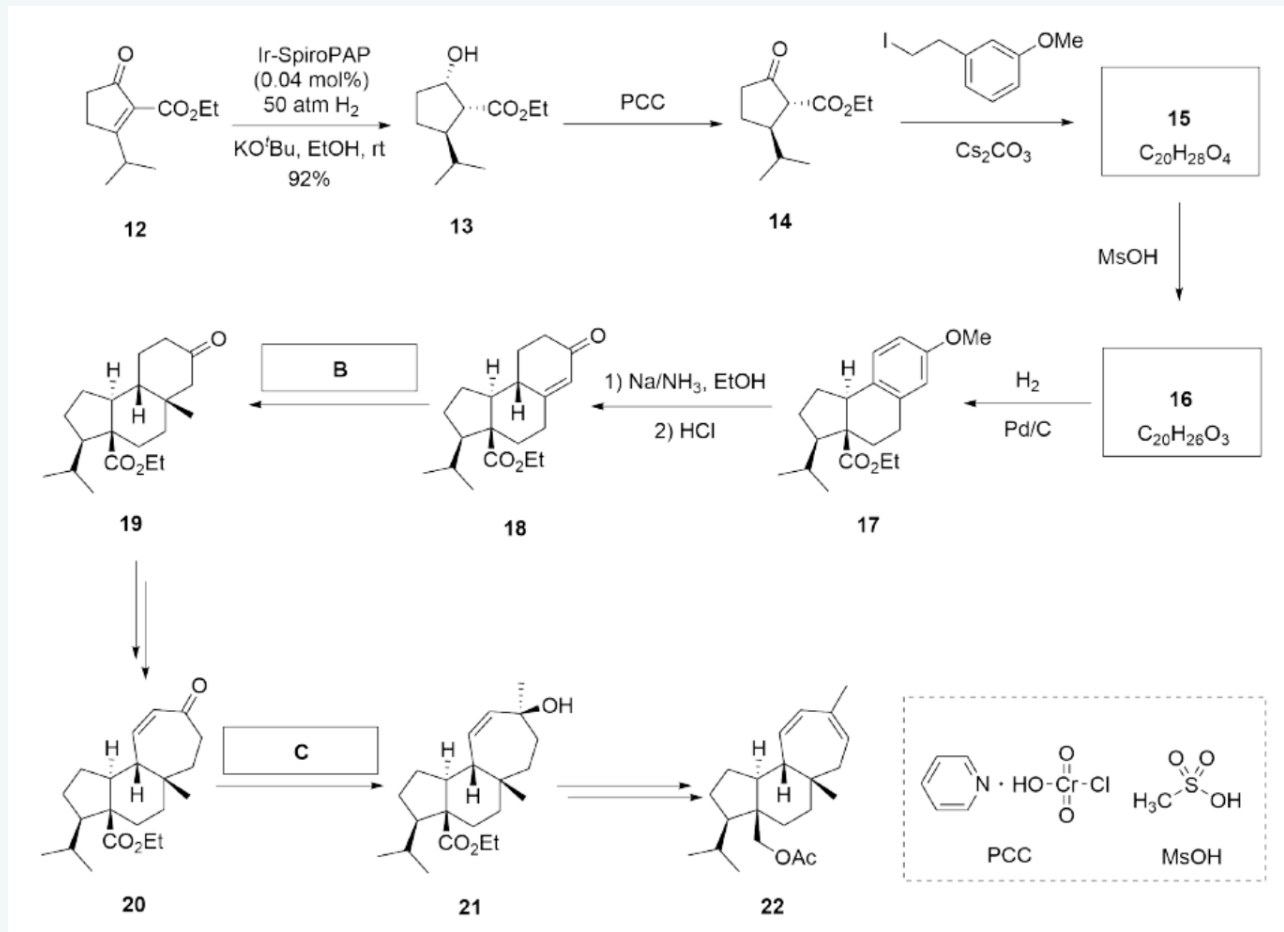
Not:

$\text{Ar} = 3, 5\text{-(}^t\text{Bu)}_2\text{C}_6\text{H}_3$

8.4 Ir-SpiroPAP katalizöründeki Ir'nin yükseltgenme basamağını yazınız.

8.5 Ir-SpiroPAP katalizöründeki Ir metalinin d orbitallerindeki değerlik elektronlarının sayısını yazınız.

Kiral spiro katalizör Ir-SpiroPAP, aşağıda gösterildiği gibi Mulinan tipi diterpen **22**'nin asimetrik total sentezinde kullanılmıştır.



8.6 **15** ve **16**'nın yapılarını uygun stereokimyayı da göstererek çiziniz.

8.7 Aşağıdaki reaktiflerden **B** için en uygun olanı seçiniz.

- (a) MeLi/CeCl₃
- (b) MeLi/CuI
- (c) MePh₃P⁺ I⁻, ⁿBuLi
- (d) Me₃S⁺ I⁻, NaH

8.8 Aşağıdaki reaktiflerden **C** için en uygun olanı seçiniz.

- (a) MeLi/CeCl₃
- (b) MeLi/CuI
- (c) MePh₃P⁺ I⁻, ⁿBuLi
- (d) Me₃S⁺ I⁻, NaH

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

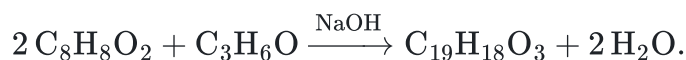
- **8.1**
- **1:** 1,5-Bis(3-metoksifenil)penta-1,4-dien-3-on.
SMILES: COc1cccc(C=CC(=O)C=Cc2cccc(OC)c2)c1
- **2:** 1,5-Bis(3-metoksifenil)pentan-3-on.
SMILES: COc1cccc(CCC(=O)CCc2cccc(OC)c2)c1
- **4:** 4,4'-Dibromo-7,7'-dimetoksi-1,1'-spirobiindan.
SMILES: COc1ccc(Br)c2c1C1(CCC3c(Br)ccc(OC)c31)CC2
- **5:** 7,7'-Dimetoksi-1,1'-spirobiindan.
SMILES: COc1cccc2c1C1(CCC3cccc(OC)c31)CC2
- **8.2: (c)** Hidrazin, NN , ve sodyum hidroksit, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{OH}^-]$.
- **8.3: (b)** Diastereomerler.
- **8.4:** Ir'nin yükseltgenme basamağı $+3$ 'tür.
- **8.5:** Altı d elektronu, yani $5d^6$.
- **8.6**
- **15:** Etil (1S,5R)-1-[2-(3-metoksifenil)etil]-2-okso-5-(propan-2-il)siklopentan-1-karboksilat.
SMILES: CCOC(=O)[C@]1(CCc2cccc(OC)c2)C(=O)CC[C@@H]1C(C)C
- **16:** Etil (3R,3aS)-7-metoksi-3-(propan-2-il)-2,3,4,5-tetrahidro-3aH-siklopenta[a]naftalen-3a-karboksilat.
SMILES: CCOC(=O)[C@]12CCc3cc(OC)ccc3C1=CC[C@@H]2C(C)C
Hem **15**'te hem de **16**'da etoksikarbonil ve izopropil grupları **cis** konumundadır. **16**'da aromatik olmayan çift bağ, beş üyeli halkada bulunur.
- **8.7: (b)** Metillityum, $[\text{Li}^+] \cdot [\text{CH}_3^-]$, ve bakır(I) iyodür, $[\text{Cu}^+] \cdot [\text{I}^-]$.
- **8.8: (a)** Metillityum, $[\text{Li}^+] \cdot [\text{CH}_3^-]$, ve seryum(III) klorür, $[\text{Ce}^{+3}] \cdot [\text{Cl}^-] \cdot [\text{Cl}^-] \cdot [\text{Cl}^-]$.

Çözüm

8.1 — 1, 2, 4 ve 5'in yapıları

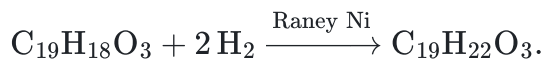
Başlangıç aldehidi **3-metoksibenzaldehit**, COc1cccc(C=O)c1, keton reaktifi ise **aseton**, CC(=O)C, bileşiğidir.

1'in oluşumu. Asetonun enolleşebilen iki metil grubu vardır. Bu nedenle belirtilen 0.5 eşdeğer aseton, iki aldehit molekülünün bir aseton molekülüyle kondenzasyonuna olanak sağlar. Her birini dehidrasyonun izlediği iki aldol katılması, konjuge dienon **1**'i verir:



Dolayısıyla, her iki yanında birer $-\text{CH}=\text{CH}-$ (3-methoxyphenyl) grubu taşıyan merkezî bir keton çiziniz. Bu yapının formülü, verilen $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_3$ ile uyumludur. Yönerge doğrultusunda alken stereokimyası gösterilmez.

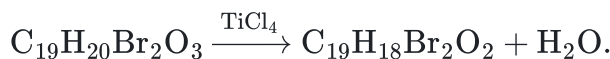
2'nin oluşumu. Hidrojenasyon, her iki karbon–karbon çift bağına da indirger. **3**'ün yapısının da doğruladığı üzere keton grubu korunur:



Dolayısıyla **2**, iki $-\text{CH}_2\text{CH}_2-(3\text{-methoxyphenyl})$ grubu taşıyan merkezî bir keton içerir.

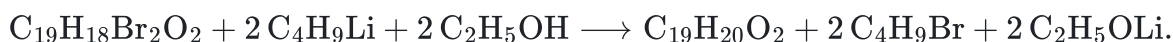
4'ün oluşumu. Verilen dibromlanmış keton **3**'te brom, her aril halkasının bir orto konumunu bloke eder. Titanyum tetraklorür karbonil grubunu etkinleştirerek bloke edilmemiş iki orto konumunda art arda molekül içi Friedel–Crafts halkalaşmalarının gerçekleşmesini sağlar.

Başlangıçtaki karbonil karbonu, iki beş üyeli halkanın ortak spiro karbonu hâline gelir. Organik dönüşümün net denklemi şöyledir:



Yalnızca C1 atomları ortak olan iki indan birimi çiziniz. Her aromatik halka C4'te brom ve C7'de metoksi taşır. Böylece **4**, yani 4,4'-dibromo-7,7'-dimetoksi-1,1'-spirobiindan elde edilir.

5'in oluşumu. Bütilityum, her iki aril bromürde brom–lityum değişimini gerçekleştirir. Ardından etanol, iki karbon–lityum konumunu protonlayarak her iki bromun yerine hidrojen getirir. Toplam denkleştirilmiş denklem şöyledir:

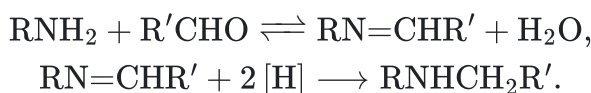


Spiro iskeleti ve her iki metoksi grubu değişmeden kalır ve **5** elde edilir. Ardından metil eterlerinin bor tribromürle parçalanması, **6**'nın iki fenolik grubunu oluşturur ve metoksi gruplarının konumlarını doğrular.

8.2 — Kullanılmayan A reaktifi

Bu dönüşüm **indirgemeli aminasyondur**. **8**'in birincil amino grubu önce **3-metilpiridin-2-karbaldehit**, Cc1cccn(c1C=O) , ile kondenzasyona girerek bir imin oluşturur. Ardından indirgeme, ikincil amin **9**'u verir.

Spiroaril kısmı R , 3-metilpiridin-2-il grubu ise R' ile gösterilirse:



Burada $2[\text{H}]$, indirgeme ve protonlama ile sağlanan biçimsel hidrojen eşdeğerlerini belirtir.

Aşağıdaki reaktifler imini indirgeyebilir:

- **Sodyum triasetoksiborohidrür:** $[\text{Na}^+] \cdot [\text{BH}^-] (\text{OC}(\text{C})=\text{O}) (\text{OC}(\text{C})=\text{O}) \text{OC}(\text{C})=\text{O}$
- **Sodyum siyanoborohidrür:** $[\text{Na}^+] \cdot [\text{BH}_3^-] \text{C}\equiv\text{N}$
- **Sodyum borohidrür:** $[\text{Na}^+] \cdot [\text{BH}_4^-]$

Şemada önce kondenzasyonun, sonra indirgemenin gerçekleştiği belirtildiğinden sodyum borohidrür uygundur.

Sodyum hidroksit ile birlikte hidrazin, **Wolff–Kishner koşullarını** sağlar. Bu koşullar, bir karbonil grubunu hidrazon üzerinden metilen grubuna dönüştürür; **8**'in amino grubuyla olan bağlantıyı koruyarak iminin gerekli indirgenmesini gerçekleştirmez.

Bu nedenle **A, (c) olamaz**.

8.3 — 11a ile 11b arasındaki ilişki

İki türevde:

- Spiro iskeletinin konfigürasyonları birbirinin tersidir.
- Mentil gruplarındaki her stereomerkezin konfigürasyonu aynıdır.

Bir ayna görüntüsünde hem spiro konfigürasyonu hem de mentil gruplarının tüm stereomerkezlerinin konfigürasyonları tersine dönerdi. Yalnızca spiro konfigürasyonu farklı olduğundan **11a ve 11b diastereomerdir**.

Fiziksel özelliklerinin farklı olması kromatografik ayırmayı mümkün kılar. Ardından mentil türevi karbonat gruplarının uzaklaştırılmasıyla **6**'nın ayrı enantiyomerleri serbest kalır.

Dolayısıyla **(b)** doğrudur.

8.4 — Ir'nin yükseltgenme basamağı

Gösterilen kompleks nötrdür. Ligandları şunlardır:

- Bir nötr, üç dişli fosfin–amin–piridin ligandı.
- Yüğü -1 olan bir **klorür ligandı**, $[\text{Cl}^-]$.
- Her birinin yüğü -1 olan iki **hidrür ligandı**, $[\text{H}^-]$.

Amin azotuna bağlı hidrojen nötr aminin bir parçasıdır; ek bir hidrür ligandı değildir.

Ir'nin yükseltgenme basamağı x ise,

$$x + 0 - 1 - 1 - 1 = 0,$$

dolayısıyla

$$\boxed{x = +3}.$$

SpiroPAP'ın üç donör atomu, klorür ve iki hidrür, koordinasyon sayısı altı olan, yaklaşık oktahedral bir kompleks oluşturur.

8.5 — Metalin d elektronlarının sayısı

İridyum 9. gruptadır. Bu nedenle biçimsel d elektronu sayısı

$$n_d = 9 - \text{yükseltgenme basamağı} = 9 - 3 = 6.$$

olur. Dolayısıyla metalin elektron dizilimi

$$\boxed{5d^6}.$$

şeklinde. Tutarlılık kontrolü olarak, altı d elektronu ile altı donör merkezden bağışlanan on iki elektron toplandığında 18 elektronlu bir kompleks elde edilir.

8.6 — 15 ve 16'nın yapıları ve stereokimyası

Atomları takip etmek için **14**'ün siklopentanon halkasını aşağıdaki gibi numaralandırınız:

- **C1**: etoksikarbonil grubunu taşıyan karbon.
- **C2**: ketonun karbonil karbonu.
- **C3 ve C4**: iki metilen karbonu.

- **C5:** izopropil grubunu taşıyan karbon.

Katılan aromatik halkada, etil bağlantı zincirini taşıyan karbon C1', metoksi grubunu taşıyan karbon ise C3' olsun.

15'in oluşumu. Alkilleyici reaktif **1-(2-iyodoetil)-3-metoksibenzen**, COc1cccc(CCI)c1, bileşiğidir.

14'ün C1 atomundaki hidrojen, keton ve ester karbonil grupları arasında bulunur. Karbonat yardımıyla enolat oluşumunu izleyen S_N2 alkilleme, C1'e bir $-\text{CH}_2\text{CH}_2-(3\text{-methoxyphenyl})$ grubu ekler.

Karbonatın nötrleşmesini de içeren toplam denklem şöyledir:



Elde edilen formül, verilen $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_4$ formülüdür.

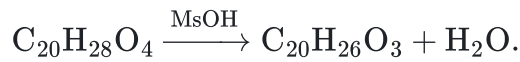
15'in stereokimyası. Enolat oluşumu C1'deki başlangıç konfigürasyonunu ortadan kaldırır; bu stereomerkez alkilleme sırasında yeniden oluşur. C5'teki konfigürasyon korunur.

Sonraki yapı **17**, gerekli bağıl konfigürasyonu belirler: etoksikarbonil ve izopropil gruplarının ikisi de dolu kama bağlarıyla gösterilmiştir. Bu nedenle bu gruplar **15**'te de **cis** konumunda olmalıdır. Yeni fenetil sübstitüenti, izopropil grubuna göre **trans** konumundadır.

15'i **14** ile aynı yönelimde çizmek için dolu kama bağıyla gösterilen izopropil grubunu koruyunuz ve etoksikarbonil grubunu aynı yüzde, yeni fenetil grubunu ise karşı yüzde gösteriniz. Mutlak konfigürasyon, cevaptaki SMILES gösteriminde kodlandığı gibi **(1S,5R)**'dir.

16'nın oluşumu. Metansülfonik asit, ketonu molekül içi Friedel–Crafts saldırısı için etkinleştirir. Aromatik C6', karbonil karbonu C2'ye saldırarak yeni bir altı üyeli halka oluşturur. C6', bağlantı zincirine göre orto, metoksi grubuna göre para konumundadır.

Oluşan alkol su kaybeder. Alkillemeden sonra C1'de hidrojen bulunmadığından dehidrasyon, **beş üyeli halkada C2=C3 çift bağı**nı oluşturur:



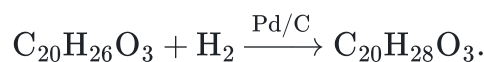
Bu, **16** için verilen formülle uyumludur.

Başlangıçtaki C1 ve C5'in konfigürasyonları değişmeden kalır. Cevapta kullanılan kaynaşık halka adlandırmasında bunlar sırasıyla **3aS** ve **3R'**ye karşılık gelir.

16'yı kesin biçimde çizmenin bir yolu, verilen **17** yapısından başlamaktır:

1. Karbon iskeletinin tamamını, metoksi grubunu, esterini ve izopropil grubunu koruyunuz.
2. Dolu kama bağlarıyla gösterilen ester ve izopropil sübstitüentlerini koruyunuz.
3. Beş ve altı üyeli halkaların üstteki birleşme noktasından kesikli kama bağıyla gösterilen hidrojeni kaldırınız.
4. Bu birleşme noktasından, beş üyeli halkanın birleşme noktasında bulunmayan komşu karbonuna uzanan bağı çift bağ hâline getiriniz.

Ardından bu alkenin hidrojenasyonu **17**'yi verir:



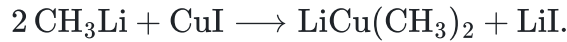
8.7 — B için en uygun reaktif

18 ile **19** karşılaştırıldığında, gerekli dönüşüm:

- Enonun **β-karbonuna** bir metil grubu ekler.
- Enonun karbon–karbon çift bağıını ortadan kaldırır.
- Keton grubunu korur.

Bu, **1,4-konjuge katılmad**ır.

Bakır(I) iyodür ile birlikte metillityum, organobakır türünde bir metilleme reaktifi sağlar. Temsilî bir tür, biçimsel olarak aşağıdaki tepkimeyle oluşan **lityum dimetilkuprat**, $[Li^+].[Cu^-]C$, bileşigidir:



Protonlamayı da içeren biçimsel konjuge katılma denklemi şöyledir:



Organokupratlar bu konjuge katılmayı tercih ederek metil sübstitüe doymuş keton **19**'u oluşturur.

Bu nedenle **B, (b)**, MeLi/CuI'dir.

8.8 — C için en uygun reaktif

20 ile **21** karşılaştırıldığında, gerekli dönüşüm:

- Metili doğrudan ketonun karbonil karbonuna ekler.
- Bu karbonil grubunu üçüncül bir alkole dönüştürür.
- Önceden var olan karbon–karbon çift bağıını korur.

Bu, **karbonile 1,2-katılmad**ır ve biçimsel denklemi şöyledir:



Seryum(III) klorür ile birlikte metillityum, karbonile katılmayı tercih eden ve bununla yarışan kuvvetli bazik davranışı azaltan bir organoseryum reaktifi oluşturur. Alkoksitin protonlanması **21**'i verir.

Bakır içeren reaktif ise konjuge katılmayı tercih eder. Fosfor ve kükürt ilidi seçenekleri, gerekli metil sübstitüe üçüncül alkolü vermez.

Bu nedenle **C, (a)**, MeLi/CeCl₃'tür.

Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi.

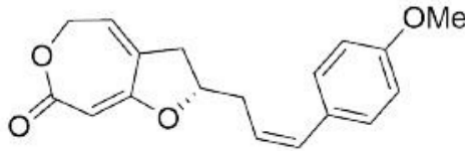
Soru 9: Kapitulaktonun Total Sentezi

Curculigo capitulata bitkisi Güney Çin'de yetişir ve uzun zamandır geleneksel Çin bitkisel tıbbında birçok hastalığın tedavisinde kullanılmaktadır. Kapitulakton (**1**), *Curculigo capitulata* bitkisinin köklerinden izole edilmiştir. Mutlak konfigürasyonu da içeren yapısı, spektroskopik veriler ve total sentezin birlikte kullanılmasıyla kesin olarak belirlenmiştir.



Curculigo capitulata

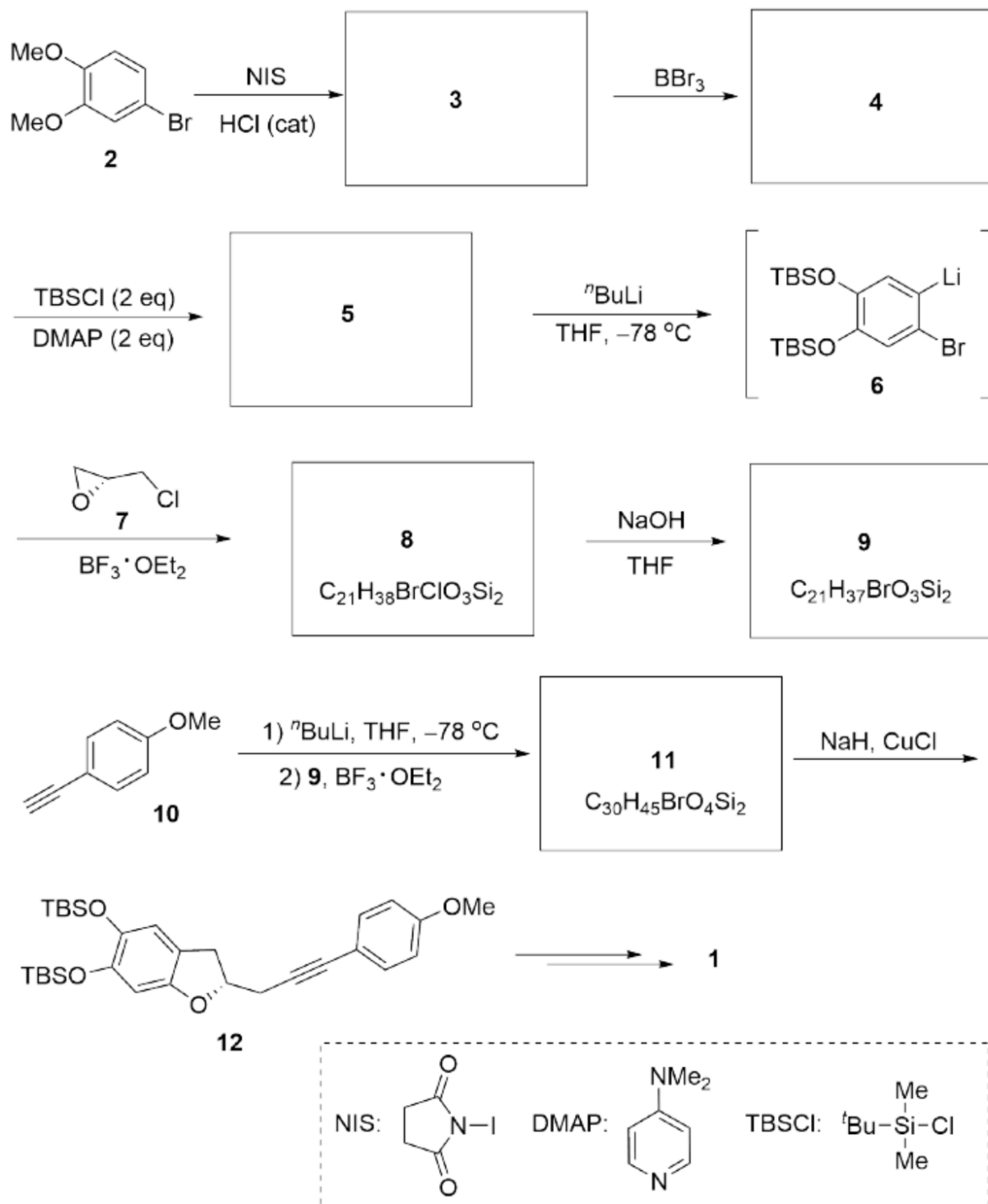
Curculigo capitulata



Capitulactone (**1**)

Kapitulakton (**1**)

1'in total sentezi, aşağıdaki şemada gösterildiği gibi, ticari olarak temin edilebilen 4-bromoveratrol **2**'nin iyotlanmasıyla başlamış ve kilit ara ürün **12** üzerinden ilerlemiştir.



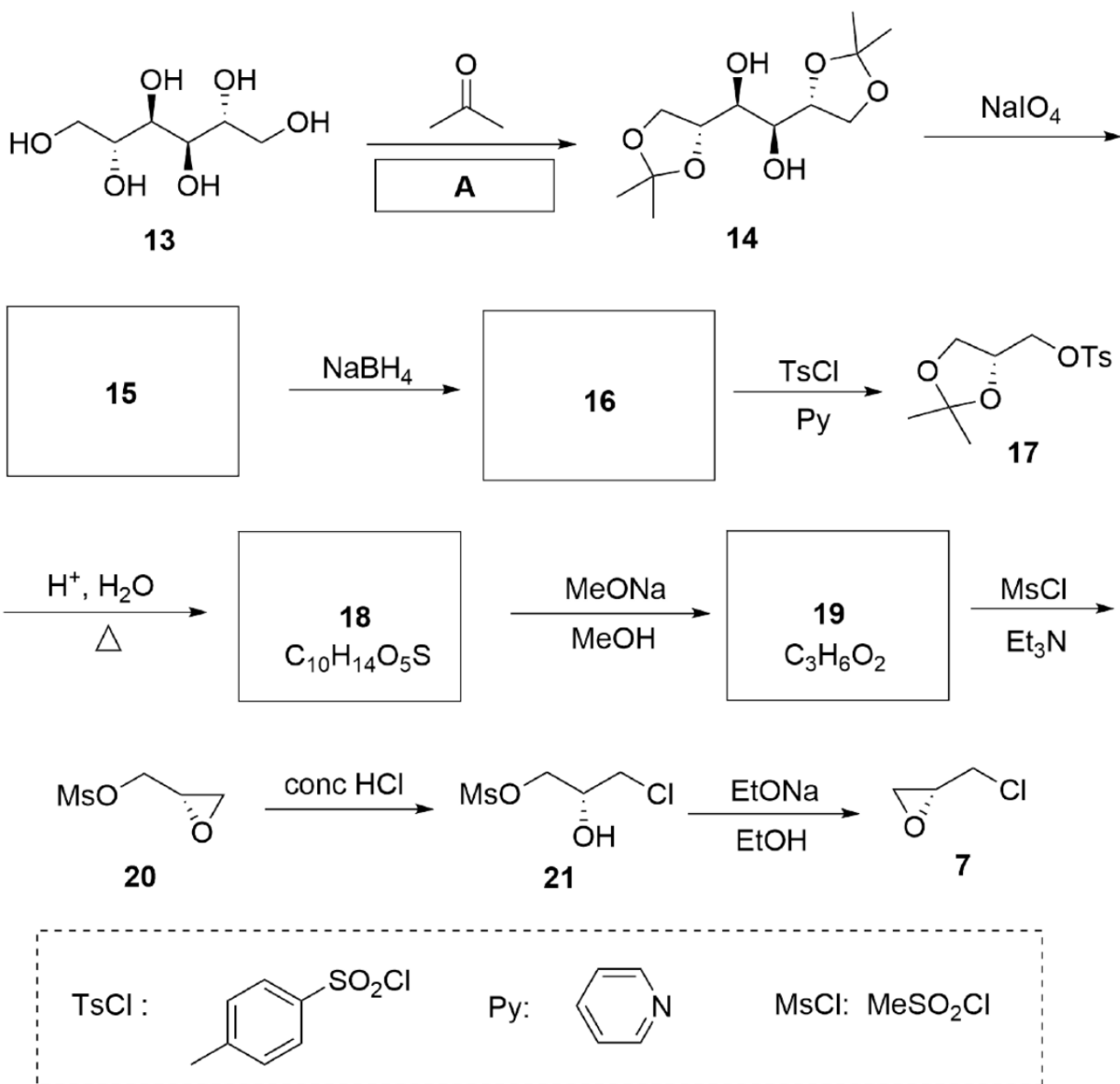
Not:

cat = katalizör

eq = eşdeğer

9.1 3-5, 8, 9 ve 11 bileşiklerinin yapılarını çiziniz ve varsa stereomerkezlerin stereokimyasını gösteriniz.

(R)-Epiklorohidrin (**7**), aşağıda gösterilen yol izlenerek (+)-mannitolden (**13**) hazırlanmıştır.



Not:

eq = eşdeğer

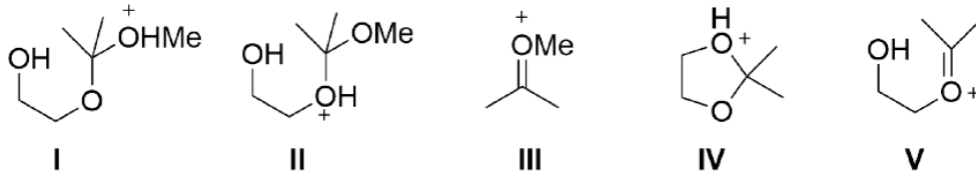
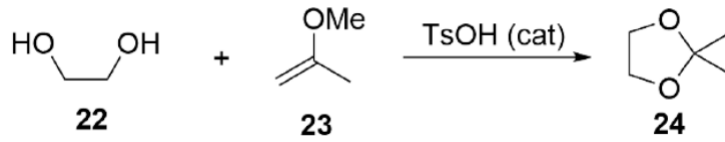
conc = derişik

9.2 Aşağıdaki koşullardan **A** için en uygun olanını seçiniz.

- (a) Piridin
- (b) %5 KOH/H₂O
- (c) %1 HCl/H₂O
- (d) Susuz ZnCl₂

9.3 15, 16, 18 ve 19 ara ürünlerinin yapılarını çiziniz ve varsa stereomerkezlerin stereokimyasını gösteriniz.

Diketal 14, (+)-mannitolün (13) susuz toluen içinde katalitik miktarda toluensülfonik asit (TsOH) varlığında 2-metoksipropen (23) ile tepkimeye sokulmasıyla da hazırlanabilir. Model tepkime aşağıda gösterilmiştir.



9.4 Bu tepkime için önerilen mekanizma, yukarıda gösterilen kilit ara ürünleri (I-V) içermektedir. Tepkime sürecinde kilit ara ürünlerin oluşum sırasını doğru veren seçeneği seçiniz.

- (a) I, II, III, IV, V
- (b) III, II, I, V, IV
- (c) III, I, II, IV, V
- (d) III, I, II, V, IV

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **9.1.** Yapılar şöyledir:

Bileşik	Adı ve mutlak konfigürasyonu	SMILES
3	4-Bromo-5-iyodo-1,2-dimetoksibenzen	<chem>COc1cc(I)c(Br)cc1OC</chem>
4	4-Bromo-5-iyodobenzen-1,2-diol	<chem>Oc1cc(I)c(Br)cc1O</chem>
5	1-Bromo-2-iyodo-4,5-bis[(tert-bütildimetilsilil)oksi]benzen	<chem>CC(C)(C)[Si](C)(C)Oc1cc(I)c(Br)cc1O[Si](C)(C)C(C)(C)C</chem>
8	(2R)-1-Kloro-3-{2-bromo-4,5-bis[(tert-bütildimetilsilil)oksi]fenil}propan-2-ol	<chem>CC(C)(C)[Si](C)(C)Oc1cc(C[C@@H](O)CC1)c(Br)cc1O[Si](C)(C)C(C)(C)C</chem>
9	(2R)-2-[(2-Bromo-4,5-bis[(tert-bütildimetilsilil)oksi]fenil)metil]oksiran	<chem>CC(C)(C)[Si](C)(C)Oc1cc(C[C@@H]2CO2)c(Br)cc1O[Si](C)(C)C(C)(C)C</chem>
11	(2S)-1-{2-Bromo-4,5-bis[(tert-bütildimetilsilil)oksi]fenil}-5-(4-metoksifenil)pent-4-in-2-ol	<chem>CC(C)(C)[Si](C)(C)Oc1cc(C[C@@H](O)CC#Cc2ccc(OC)cc2)c(Br)cc1O[Si](C)(C)C(C)(C)C</chem>

3–5 bileşiklerinin stereomerkezi yoktur. **8, 9** ve **11** bileşiklerinin her birinin bir stereomerkezi vardır.

- **9.2. (d) Susuz çinko klorür, ZnCl_2 , $[\text{Zn}^{+2}] \cdot [\text{Cl}^-] \cdot [\text{Cl}^-]$.**
- **9.3.** Yapılar şöyledir:

Bileşik	Adı ve mutlak konfigürasyonu	SMILES
15	(4R)-2,2-Dimetil-1,3-dioksolan-4-karbaldehit	<chem>CC1(C)OC[C@H](C=O)O1</chem>
16	[(4S)-2,2-Dimetil-1,3-dioksolan-4-il]metanol, diğer adıyla (S)-solketal	<chem>CC1(C)OC[C@H](CO)O1</chem>
18	(2R)-2,3-Dihidroksipropil 4-metilbenzensülfonat	<chem>OC[C@@H](O)COS(=O)(=O)c1ccc(C)cc1</chem>
19	[(2R)-Oksiran-2-il]metanol, diğer adıyla (R)-glisidol	<chem>OC[C@@H]1CO1</chem>

- 9.4. (b): III → II → I → V → IV.

Çözüm

9.1 — 3–5, 8, 9 ve 11 bileşiklerinin belirlenmesi

Aşağıdaki açıklamalarda:

- Ar, 2-bromo-4,5-bis[(tert-bütildimetilsilil)oksi]fenil grubunu gösterebilir.
- An, 4-metoksifenil grubunu gösterebilir.

Tüm koruyucu grupları içeren eksiksiz molekül yapıları, Cevaplar bölümündeki SMILES gösterimleriyle verilmiştir.

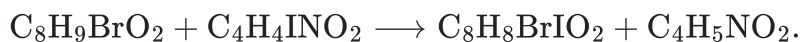
3'ün oluşumu: elektrofilik aromatik iyotlama.

Başlangıç maddesi olan 4-bromoveratrol (2), 4-bromo-1,2-dimetoksibenzendir: COc1ccc(Br)cc1OC.

Metoksi grupları halkayı elektrofilik aromatik süstitüsyona karşı etkinleştirir. N-İyodosüksinimit, elektrofilik iyot sağlar. İyotlama, bromo komşu ve metoksi gruplarından birine göre para konumunda gerçekleşir. Bu konum, 6'nın verilen yapısında lityum taşıyan karbon tarafından da kesin olarak belirlenmektedir.

Dolayısıyla 3, 4-bromo-5-iyodo-1,2-dimetoksibenzendir.

N-İyodosüksinimit, O=C1CCC(=O)N1I, süksinimide, O=C1CCC(=O)N1, dönüşür. Denkleştirilmiş net tepkime şöyledir:



4'ün oluşumu: her iki metil eterin parçalanması.

Bor tribromür, eter oksijenlerine koordine olur ve oksijen–metil bağlarının kopmasını kolaylaştırır. Hidrolitik son işlem, iki fenolik grubun oluşmasını sağlar. Aril–oksijen bağları ve her iki aril–halojen bağı korunur.

Bu nedenle 4, 4-bromo-5-iyodobenzen-1,2-dioldür.

Hidrolitik son işlemi de içeren denkleştirilmiş bir gösterim şöyledir:

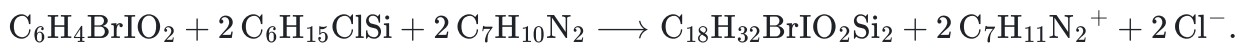


5'in oluşumu: her iki fenolik grubun korunması.

İki eşdeğer tert-bütildimetilsilil klorür, her iki fenolik grubu TBS eterlerine dönüştürür. DMAP, sililemeye yardımcı olur ve açığa çıkan protonları kabul eder.

Sonuç olarak **5**, **4** ile aynı sübstitüe aromatik halkaya sahiptir; her bir OH grubunun yerini $\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ almıştır.

TBSCl ve DMAP'ın molekül formülleri kullanıldığında denkleştirilmiş net tepkime şöyledir:



8'in oluşumu: (R)-epiklorohidrinin halka açılması.

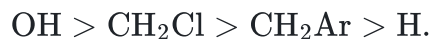
İyot–lityum değişimi, aril bromürü koruyarak **5**'i çizimdeki arillityum **6**'ya dönüştürür.

Elektrofil **7**, **(R)-epiklorohidrin**, yani (2R)-2-(klorometil)oksirandır: $\text{ClC}[\text{C@H}]1\text{CO}1$.

Aril nükleofili, **daha az sübstitüe epoksit karbonuna**, yani halkanın uçtaki CH_2 karbonuna saldırır. Stereojenik karbondaki karbon–oksijen bağı kırılmaz. Oluşan alkoksitin protonlanmasıyla şu yapı elde edilir:



Bu, **R** konfigürasyonuna sahip **8**'dir. Stereomerkezindeki öncelik sırası şöyledir:



Lityum–iyot değişimini, epoksit halkasının açılmasını ve sulu son işlemi bir arada gösteren denkleştirilmiş net tepkime şöyledir:



Ürünün formülü, verilen $\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{BrClO}_3\text{Si}_2$ formülüyle örtüşür.

9'un oluşumu: molekül içi epoksit oluşumu.

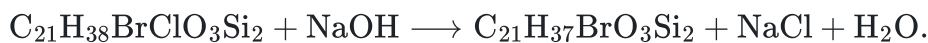
Hidroksit, alkolü bir alkoksite dönüştürür. Alkoksit, molekül içi bir $\text{S}_{\text{N}}2$ tepkimesiyle klor taşıyan komşu birincil karbona saldırır.

Dolayısıyla yeni epoksit, başlangıçta alkol grubunu taşıyan karbonu ve daha önce CH_2Cl grubuna ait olan karbonu içerir. Sübstitüenti $\text{Ar}-\text{CH}_2-$ grubudur.

Saldırıya uğrayan karbon stereomerkez olmadığından mevcut uzaysal düzen korunur. **9**'un konfigürasyonu **R**'dir:



Denkleştirilmiş tepkime şöyledir:

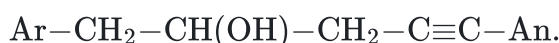


Böylece formül, tam da soruda gösterildiği gibi, HCl kaybıyla değişir.

11'in oluşumu: epoksit 9'un asetilitle halka açılması.

10 bileşiği, **1-etinil-4-metoksibenzendir**: $\text{COc1ccc}(\text{C}\equiv\text{C})\text{cc}1$.

Uç alkin grubu, *n*-bütilityum tarafından deprotonlanır. Oluşan asetilit, epoksit **9**'un daha az sübstitüe karbonuna saldırır ve protonlanmanın ardından şu yapı elde edilir:



Bu yapı, **11**'i tanımlar.

Yine, mevcut stereomerkezdeki karbon–oksijen bağı korunur. Buna rağmen konfigürasyon tanımlayıcısı **S** olur; çünkü öncelik sırası artık şöyledir:



İki karbon zinciri, CIP karşılaştırmasında başlangıçta eşit önceliklidir; orto konumunda brom taşıyan aromatik halka üzerinden izlenen yol sonunda bromu ulaşır ve alkinil zincirine göre öncelik kazanır.

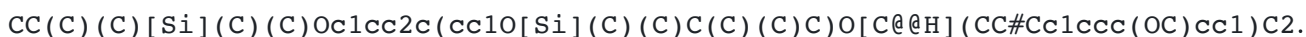
Deprotonlanmayı ve sulu son işlemi de içeren denkleştirilmiş net tepkime şöyledir:



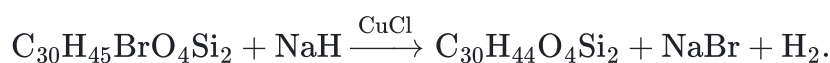
Bu, belirtilen $\text{C}_{30}\text{H}_{45}\text{BrO}_4\text{Si}_2$ formülünü verir.

Yapısal bir kontrol olarak, **11**'in alkol grubu, komşu aril bromür konumunda, verilen NaH/CuCl aracılı molekül içi aril eter oluşumu tepkimesine girebilir. Bu, **12**'nin beş üyeli halkasını oluşturur:

(2S)-5,6-bis[(tert-bütildimetilsilil)oksi]-2-[3-(4-metoksifenil)prop-2-in-1-il]-2,3-dihidrobenezofuran,

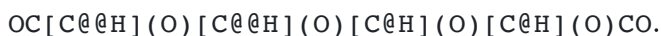


Net halkalaşma tepkimesi şöyledir:



9.2 — A koşulunun seçilmesi

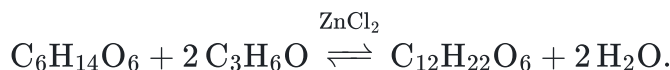
Başlangıç maddesi **13, D-(+)-mannitoldür:**



Asetonla, $\text{CC}(=\text{O})\text{C}$, tepkime, uçlardaki **1,2- ve 5,6-diol çiftlerini** halkalı ketaller olarak korur. Ürün **14, 1,2:5,6-di-O-izopropiliden-D-mannitoldür:**



Denkleştirilmiş denge tepkimesi şöyledir:



En uygun koşul, (d) seçeneğindeki susuz ZnCl_2 'dir. Asetonu etkinleştiren bir Lewis asidi olarak işlev görür ve susuz koşullar ketal oluşumunu destekler.

Piridin ve sulu KOH, gerekli asit etkinleştirmesini sağlamaz. Sulu HCl asit sağlar; ancak büyük miktardaki su, ketal oluşumuna karşı etki gösterir ve ketal hidrolizini destekler.

9.3 — 15, 16, 18 ve 19'un belirlenmesi

15'in oluşumu: merkezdeki diolün periyodatla parçalanması.

14'te uçlardaki iki diol korunmuştur; dolayısıyla periyodat yükseltgenmesine yalnızca başlangıçtaki mannitolün 3 ve 4 numaralı karbonlarındaki hidroksil grupları açıktır.

Periyodat, bu komşu diolle halkalı bir ara ürün oluşturur ve bu iki karbon arasındaki bağı koparır. Her biri bir aldehit karbonuna dönüşür. İki yarı birbirinin aynıdır ve **iki molekül (R)-gliseraldehit asetonit, 15,** verir.

Denkleştirilmiş tepkime şöyledir:



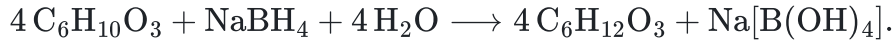
15'i çizmek için **17**'de gösterilen asetonit halkasını ve stereokimyasal düzeni koruyunuz, ancak CH_2OTs süstitüentinin yerine CHO koyunuz. Halkadaki stereomerkez **R**'dir.

16'nın oluşumu: aldehit indirgenmesi.

Sodyum borohidür, **15**'in aldehit grubunu birincil alkole indirger. Mevcut stereomerkezi veya asetonidi değiştirmez.

Dolayısıyla **16**, **(S)-solketaldır**. Yapısını çizmek için **17**'nin CH₂OTs grubunu CH₂OH ile değiştiriniz ve gösterilen geometriyi koruyunuz.

Sulu son işlemi de içeren denkleştirilmiş biçimsel bir indirgenme tepkimesi şöyledir:



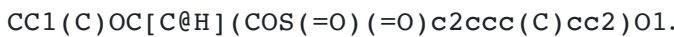
15'teki **R**'den **16**'daki **S**'ye geçiş, bir inversiyon değil, öncelik değişimidir:

Bileşik	Mevcut stereomerkezdeki CIP öncelik sırası
15	Halka O > CHO > halka CH ₂ O > H
16	Halka O > halka CH ₂ O > CH ₂ OH > H

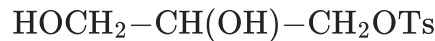
15'te aldehit karbonu, (O, O, H) olarak karşılaştırılır ve bu, halka metilen karbonunun (O, H, H) diziliminden daha yüksek önceliklidir. İndirgenmeden sonra iki metilen kolu başlangıçta eşit önceliktedir; ancak halka oksijeni karbona bağlıyken hidroksil oksijeni hidrojene bağlıdır.

18'in oluşumu: tosilleme ve ardından asetonit hidrolizi.

16'daki tek serbest alkolün tosillenmesi, verilen **17**'yi, **[(4R)-2,2-dimetil-1,3-dioksolan-4-il]metil 4-metilbenzensülfonatu**, verir:

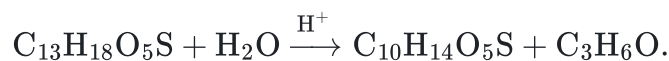


Asidik hidroliz, uçtaki tosilatı korurken asetonidi uzaklaştırır ve birincil ve ikincil hidroksil gruplarını yeniden oluşturur. Bu nedenle **18**, aşağıdaki bağlanma düzenine



ve **R** konfigürasyonuna sahiptir.

Denkleştirilmiş hidroliz tepkimesi şöyledir:



Dolayısıyla formülü, gerektiği gibi C₁₀H₁₄O₅S'tir.

19'un oluşumu: tosilatın molekül içi yer değiştirmesi.

Metoksit, **18**'in ikincil alkolünü deprotonlar. Oluşan alkoksit, komşu birincil CH₂OTs karbonuna saldırarak tosilatı uzaklaştırır ve bir epoksit oluşturur.

Ürün, hidroksimetil sübstitüenti taşıyan bir epoksit olan **(R)-glisidol**, **19**'dur. Sübstitüsyon birincil bir karbondan gerçekleştiğinden mevcut stereomerkez uzaysal düzenini korur.

Denkleştirilmiş net tepkime şöyledir:



19'u çizmek için **20**'de gösterilen epoksit geometrisini kullanınız ve MsO yerine HO koyunuz. Bu, gerekli C₃H₆O₂ formülünü verir.

Verilen sonraki dönüşümler bir tutarlılık kontrolü sağlar:

- **20, [(2S)-oksiran-2-il]metil metansülfonat**, $\text{CS}(=\text{O})(=\text{O})\text{OC}[\text{C}@\text{H}]1\text{CO}1$, birincil alkolün mesillenmesiyle oluşur.
- Epoksit halkasının uç karbondan açılması, **21'i, (2R)-3-kloro-2-hidroksipropil metansülfonatu**, $\text{CS}(=\text{O})(=\text{O})\text{OC}[\text{C}@\text{H}](\text{O})\text{CC}1$, verir.
- Ardından mesilatın molekül içi yer değiştirmesi, verilen **(R)-epiklorohidrin, 7'yi** verir.

Bu adımlar, stereojenik karbonun geometrisini korur; konfigürasyon tanımlayıcılarındaki değişiklikler, sübstitüent önceliklerinin değişmesinden kaynaklanır.

9.4 — Ketalleşme ara ürünlerinin sıralanması

Tepkimeye giren maddeler **etilen glikol (22)**, OCCO , ve **2-metoksiprop-1-en (23)**, $\text{C}=\text{C}(\text{C})\text{OC}$, bileşikleridir.

Aşağıdaki nedenlerle doğru sıra **III → II → I → V → IV**'tür.

1. **III: metoksi grubuyla kararlı hâle getirilmiş izopropil oksokarbenyum iyonu**, $\text{C}[\text{O}^+]=\text{C}(\text{C})\text{C}$.

Alken uç karbonundan protonlanır ve bu karbon bir metil grubuna dönüşür. Metoksi oksijeninin elektron vermesi, oluşan katyonu kararlı hâle getirir. Çizim, oksijenin pozitif yüklü olduğu ve karbon–oksijen çift bağı içeren rezonans katkı yapısını gösterir.

2. **II: katılan etilen glikolün oksijeni üzerinde protonlanmış karışık ketal**, $\text{COC}(\text{C})(\text{C})[\text{OH}^+]\text{CCO}$.

Etilen glikolün hidroksil oksijenlerinden biri, **III**'ün elektrofilik karbonuna saldırır. Karbon–oksijen π elektronları metoksi oksijenine geçer. Saldıran oksijen artık üç bağa sahiptir ve pozitif yük taşır.

3. **I: metoksi oksijeni üzerinde protonlanmış karışık ketal**, $\text{C}[\text{OH}^+]\text{C}(\text{C})(\text{C})\text{OCCO}$.

Tepkime karışımındaki diğer moleküllerin aracılık edebileceği proton aktarımı, protonu katılan glikol oksijeninden metoksi oksijenine taşır. Bu, metoksi grubunu bağın kopmasıyla ayrılacak uygun bir nötr ayrılan gruba dönüştürür.

4. **V: 2-hidroksietoksi grubuyla kararlı hâle getirilmiş izopropil oksokarbenyum iyonu**, $\text{CC}(\text{C})=[\text{O}^+]\text{CCO}$.

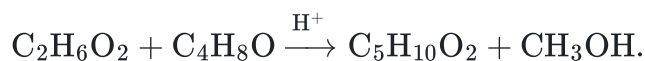
Metanol, CO , ayrılır. Kalan eter oksijeninin elektron vermesi, **V** olarak gösterilen oksokarbenyum rezonans yapısını oluşturur.

5. **IV: O-protonlanmış 2,2-dimetil-1,3-dioksolan**, $\text{CC}1(\text{C})\text{OCC}[\text{OH}^+]1$.

Kalan hidroksil grubu, molekül içi bir saldırıyla elektrofilik karbona bağlanır. Bu sırada karbon–oksijen π elektronları diğer oksijene geçerken beş üyeli halka kapanır.

Son olarak **IV**'ün deprotonlanması, asit katalizörünü yeniden oluşturur ve **2,2-dimetil-1,3-dioksolanı (24)**, $\text{CC}1(\text{C})\text{OCCO}1$, verir.

Denkleştirilmiş toplam tepkime şöyledir:



III ve **V** için verilen SMILES gösterimleri, soruda çizilen rezonans katkı yapılarını kodlar; gerçekte pozitif yük, oksijen–karbon birimi üzerinde delokalizedir.

Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi.