

IChO 2012

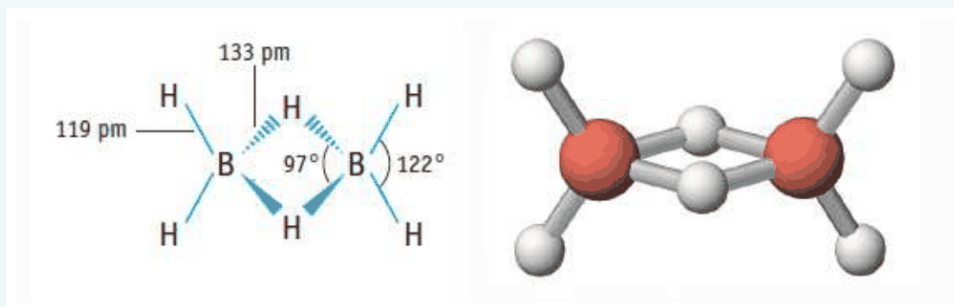
Teorik sorular ve çözümler · Washington, D.C., Amerika Birleşik Devletleri · 8 teori sorusu, tam çözümleriyle

eulersolve.org/icho/2012/

Soru 1: Bor hidrürleri ve diğer bor bileşikleri

A. Bor Hidrürleri ve Diğer Bor Bileşikleri

Bor hidrürlerinin kimyası ilk olarak Alfred Stock (1876 - 1946) tarafından geliştirilmiştir. Genel formülü B_xH_y olan 20'den fazla nötr moleküler bor hidrür karakterize edilmiştir. En basit bor hidrür, diboran, B_2H_6 'dır.



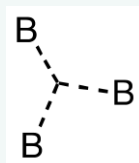
1.1 Aşağıdaki verileri kullanarak bu bor hidrürleri serisinin diğer iki üyesi olan **A** ve **B**'nin molekül formüllerini türetiniz.

Madde	Hâl (25 °C, 1 bar)	Borun Kütlece Yüzdesi	Molar kütle (g mol^{-1})
A	Sıvı	83.1	65.1
B	Katı	88.5	122.2

William Lipscomb, "kimyasal bağlanma sorunlarına ışık tutan bor hidrürlerinin yapıları üzerine çalışmaları" nedeniyle 1976 yılında Nobel Kimya Ödülü'nü almıştır. Lipscomb, tüm bor hidrürlerinde her B atomunun en az bir H atomuyla normal bir 2 elektronlu bağ ($B-H$) yaptığını fark etmiştir. Bununla birlikte, çeşitli türlerde ek bağlar da bulunur ve Lipscomb, bir boranın yapısını ona bir *styx* sayısı vererek tanımlayan bir yöntem geliştirmiştir. Burada:

s = moleküldeki $B-H-B$ köprülerinin sayısı,

t = moleküldeki 3 merkezli BBB bağlarının sayısı,



y = moleküldeki iki merkezli $B-B$ bağlarının sayısı,

x = moleküldeki BH_2 gruplarının sayısıdır.

B_2H_6 için *styx* sayısı 2002'dir.

1.2 styx sayısı 4012 olan tetraboran, B_4H_{10} , için bir yapı öneriniz.

1.3 Bor esaslı bir bileşik; bor, karbon, klor ve oksijenden oluşmaktadır. Spektral ölçümler, molekülde sırasıyla 1 : 3 oranında, tetrahedral ve üçgen düzlemsel geometriye sahip iki tür B atomu bulunduğunu göstermektedir. Bu spektrumlar aynı zamanda bir CO üçlü bağıyla da uyumludur. Bileşiğin molekül formülü B_4CCl_6O 'dur. Molekülü için bir yapı öneriniz.

B. Bor Bileşiklerinin Termokimyası

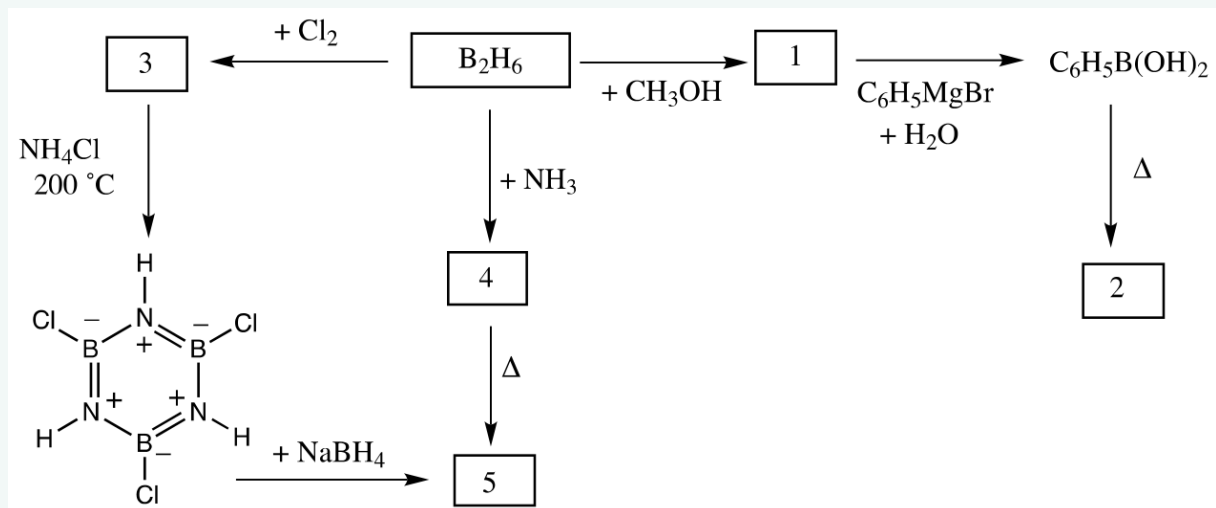
1.4 Aşağıdaki bilgileri kullanarak $B_2Cl_4(g)$ 'deki B-B tek bağının bağ ayrışma entalpisini tahmin ediniz:

Bağ	Bağ ayrışma entalpisini ($kJ mol^{-1}$)
B—Cl	443
Cl—Cl	242

Bileşik	$\Delta_f H^\circ$ ($kJ mol^{-1}$)
$BCl_3(g)$	-403
$B_2Cl_4(g)$	-489

C. Diboranın Kimyası

1.5 Aşağıdaki şemada numaralandırılmış her bileşiğin yapısını veriniz. Numaralandırılmış bileşiklerin her biri bor içeren bir bileşiktir.



NOTLAR:

- 5 bileşiğinin kaynama noktası $55^\circ C$ 'dir.
- Tüm tepkimelerde reaktifler aşırı miktarda kullanılmıştır.
- 25.0 g benzende çözünmüş 0.312 g 2 bileşiği için donma noktası alçalması $0.205^\circ C$ 'dir. Benzenin donma noktası alçalması sabiti $5.12 \text{ kg K mol}^{-1}$ 'dir.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

Standart SMILES, üç merkezli iki elektronlu bir bağı doğrudan kodlayamaz. Aşağıda açıkça belirtilen boran bağlanma düzenleri için **genişletilmiş bağlanma SMILES** gösterimleri, bu tür bağlara ait temasları belirtmek üzere ~ kullanır. Bu dizgeler, beraberlerinde verilen bağlanma açıklamasını

gerektirir. Bölüm 1.1, tek bir kafes bağlanma düzenini değil, molekül formüllerini belirler; dolayısıyla orada yapısal SMILES atamak ek bilgi gerektirir.

- **1.1:** **A**, pentaboran(11), B_5H_{11} ; **B** ise dekaboran(14), $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ 'tür.
- **1.2:** Tetraboran(10), B_4H_{10} , katlanmış, kelebek biçimli bir bor iskeletine sahiptir: bir normal B–B bağıyla birbirine bağlanmış iki BH menteşe atomu, iki BH_2 kanat ucu atomu ve menteşe atomlarını kanat uçlarına bağlayan dört hidrojen köprüsü. Genişletilmiş bağlanma SMILES gösterimi: $[\text{BH}]12\sim[\text{H}]\sim[\text{BH}_2]\sim[\text{H}]\sim[\text{BH}]1\sim[\text{H}]\sim[\text{BH}_2]\sim[\text{H}]\sim2$.
- **1.3:** Tris(dikloroboril)boranın karbon monoksit katılma bileşiği, $(\text{Cl}_2\text{B})_3\text{B} \leftarrow \text{CO}$; karbon merkezdeki bora bağlıdır ve bir $\text{C}\equiv\text{O}$ bağı bulunur. SMILES: $\text{ClB}(\text{Cl})[\text{B}-](\text{B}(\text{Cl})\text{Cl})(\text{B}(\text{Cl})\text{Cl})\text{C}\#[\text{O}+]$.
- **1.4:** $D(\text{B}-\text{B}) \approx 327 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- **1.5:** Numaralandırılmış bileşikler şunlardır:

Numara	Tanımlama ve yapı	SMILES
1	Trimetil borat, $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$	$\text{COB}(\text{OC})\text{OC}$
2	Trifenilboroksin, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{BO})_3$: B ve O atomlarının dönüşümlü olarak yer aldığı, her bor üzerinde bir fenil grubu bulunan altı üyeli bir halka	$\text{c1ccccc1B1OB}(\text{c2ccccc2})\text{OB}(\text{c2ccccc2})\text{O1}$
3	Bor triklorür, BCl_3	$\text{ClB}(\text{Cl})\text{Cl}$
4	Diboranın diamonyağı, $[\text{BH}_2(\text{NH}_3)_2]^+[\text{BH}_4]^-$, diaminboronyum borohidrür olarak da adlandırılır; aşağıdaki koşullara bağlı alternatiflere bakınız	$[\text{BH}_2-](\text{NH}_3+)(\text{NH}_3+)[\text{BH}_4-]$
5	Borazin, $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$: B ve N atomlarının dönüşümlü olarak yer aldığı, her halka atomu üzerinde bir hidrojen bulunan düzlemsel bir halka	$[\text{BH}-]1=[\text{NH}+][\text{BH}-]=[\text{NH}+][\text{BH}-]=[\text{NH}+]1$

4 için moleküler **amonyak–boran**, NH_3BH_3 , SMILES $[\text{NH}_3+][\text{BH}_3-]$, farklı koşullar altında diboran ve amonyağın oluşturabileceği bir başka üründür. Verilen şemada bu koşullar belirtilmemiştir; **5**'e giden her iki yol da aşağıda denkleştirilmiştir.

Çözüm

1.1 — Molekül formülleri

Molar kütlesi M ve borun kütle kesri w_B olan bir B_xH_y boranı için,

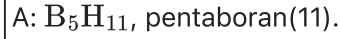
$$x = \frac{w_B M}{M_B}, \quad y = \frac{(1 - w_B)M}{M_H}.$$

Yaygın olarak kullanılan atomik molar kütleler $M_B = 10.81 \text{ g mol}^{-1}$ ve $M_H = 1.008 \text{ g mol}^{-1}$ kullanıldığında:

A için,

$$x = \frac{0.831(65.1)}{10.81} = 5.00, \quad y = \frac{0.169(65.1)}{1.008} = 10.9 \approx 11.$$

Böylece,



B için,

$$x = \frac{0.885(122.2)}{10.81} = 10.0, \quad y = \frac{0.115(122.2)}{1.008} = 13.9 \approx 14.$$

Böylece,



Yaklaşık olarak tam sayı olan atom sayıları, tablodaki verilerin sınırlı kesinliğine rağmen formülleri belirler.

1.2 — styx sayısı 4012 olan tetraboran

Dört rakam şunları gerektirir:

$$s = 4, \quad t = 0, \quad y = 1, \quad x = 2.$$

Bor atomlarını B_1, B_2, B_3, B_4 olarak etiketleyelim. İstenen çizimin kesin bir tarifi şöyledir:

- B_1 ile B_2 'yi normal bir iki merkezli, iki elektronlu bağla birleştiriniz. Bunlar, her biri bir uç hidrojen taşıyan **menteşe atomlarıdır**.
- B_3 ve B_4 'ü katlanmış bir kelebek iskeletinin iki kanat ucuna yerleştiriniz. Her biri iki uç hidrojen taşır.
- $B_1 - B_3, B_2 - B_3, B_1 - B_4$ ve $B_2 - B_4$ bağlantılarının her birine bir hidrojen köprüsü ekleyiniz.
- Hiçbir üç merkezli BBB bağı eklemeyiniz.

Her köprü, tek bir üç merkezli, iki elektronlu B—H—B bağıdır. Kelebek, merkezdeki $B_1 - B_2$ bağı etrafında katlanmış; bağlanma dizgesi bu konformasyonu belirtmez.

Hidrojen sayısı şöyledir:

$$2(1) + 2(2) + 4 = 10.$$

Dolayısıyla yapıda dört köprü, sıfır BBB bağı, bir normal B—B bağı ve iki uç BH_2 grubu bulunur: tam olarak **4012**.

Elektron sayımı kontrolü,

$$3(4) + 10 = 22$$

değerlik elektronu verir; bunlar altı uç B—H bağı, dört hidrojen köprüsü bağı ve bir B—B bağıyla açıklanır:

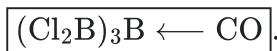
$$6(2) + 4(2) + 1(2) = 22.$$

1.3 — $\text{B}_4\text{CCl}_6\text{O}$ 'nun yapısı

Tetrahedral geometriye sahip olanların üçgen düzlemsel geometriye sahip olanlara oranı 1 : 3 olan dört bor atomu, koordinasyon sayısı dört olan bir bor ve koordinasyon sayısı üç olan üç bor gerektirir.

Merkeze, çevredeki üç bora bağlı bir bor yerleştiriniz. Çevredeki her bora iki klor atomu bağlayınız. Böylece çevredeki her borun üç bağı —iki B—Cl bağı ve bir B—B bağı— olur ve geometrisi üçgen düzlemseldir.

Geriye kalan karbon monoksit birimi, **karbon** üzerinden merkezdeki bora koordine olur. Bu, merkezdeki borun dördüncü bağını sağlar ve yaklaşık tetrahedral koordinasyon oluşturur:



Karbon monoksit, karbon monoksit olarak adlandırılır; SMILES gösterimi $[\text{C}-]\#[\text{O}+]$ şeklindedir. Karbon üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti, verici—alıcı bağını oluşturur.

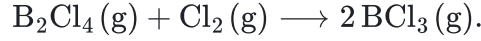
Katılma bileşiğinin normal bir kovalent Lewis gösteriminde merkezdeki bor -1 , oksijen $+1$ formal yük taşır; karbonun ise bir B—C bağı ve bir C—O üçlü bağı vardır. Bu gösterim şu dizgeyle kodlanır:

$\text{ClB(Cl)}[\text{B-}](\text{B(Cl)Cl})(\text{B(Cl)Cl})\text{C}\#[\text{O+}]$.

Bu yapı, gerekli bileşime, çevrede üç üçgen düzlemsel bora, merkezde bir tetrahedral bora ve korunmuş bir C–O üçlü bağına sahiptir.

1.4 — B–B bağ ayrışma entalpisi

Şu denkleştirilmiş tepkimeyi ele alalım:



Burada B_2Cl_4 , yapısı $\text{Cl}_2\text{B}–\text{BCl}_2$ ve SMILES gösterimi ClB(Cl)B(Cl)Cl olan tetraklorodiboran(4)'tür.

Klor gazı standart hâlindeki bir element olduğundan,

$$\Delta_f H^\circ(\text{Cl}_2(\text{g})) = 0.$$

Dolayısıyla

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= 2\Delta_f H^\circ(\text{BCl}_3(\text{g})) - \Delta_f H^\circ(\text{B}_2\text{Cl}_4(\text{g})) \\ &= 2(-403) - (-489) \\ &= -317 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Net bağ hesabında bir B–B bağı ve bir Cl–Cl bağı kırılır, iki ek B–Cl bağı oluşur:

$$\Delta_r H^\circ \approx D(\text{B}–\text{B}) + D(\text{Cl}–\text{Cl}) - 2D(\text{B}–\text{Cl}).$$

Bu nedenle,

$$-317 = D(\text{B}–\text{B}) + 242 - 2(443),$$

buradan

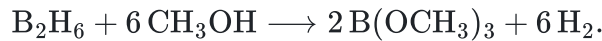
$$\boxed{D(\text{B}–\text{B}) \approx 327 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

Bu bir tahmindir; çünkü verilen B–Cl bağ entalpisinin farklı bileşikler için de kullanılabileceğini varsayar.

1.5 — Numaralandırılmış bileşiklerin belirlenmesi

Bileşik 1: trimetil borat

Metanol, diboranın hidrür niteliğindeki hidrojenlerinin yerine metoksi gruplarını geçirerek hidrojen açığa çıkarır. Aşırı miktarda metanol kullanıldığında denkleştirilmiş tepkime şöyledir:



Dolayısıyla **1**, trimetil borattır, COB(OC)OC . Bor atomu üçgen düzlemsel geometriye sahiptir.

Fenilmagnezyum bromürle tepkime ve ardından hidroliz, şemada gösterilen fenilboronik asidi verir.

Fenilboronik asidin SMILES gösterimi OB(O)c1ccccc1 şeklindedir.

Magnezyum içeren hidroliz ürününün magnezyum bromür hidroksit olarak gösterildiği denkleştirilmiş toplam denklem şöyledir:



Fenil grubu doğrudan bora bağlanırken hidroliz, geriye kalan metoksi kökenli ligandların yerine hidroksil gruplarını geçirir.

Bileşik 2: trifenilboroksin

Fenilboronik asidin ısıtılması, B–O–B bağlantıları üzerinden kondenzasyona yol açar. Donma noktası ölçümü ürünün büyüklüğünü belirler.

Nötr, ayrışmayan bir çözünen için,

$$\Delta T_f = K_f m.$$

Buna göre,

$$m = \frac{0.205 \text{ K}}{5.12 \text{ kg K mol}^{-1}} = 0.0400 \text{ mol kg}^{-1}.$$

Çözücünün kütlesi 0.0250 kg olduğundan,

$$n_2 = (0.0400 \text{ mol kg}^{-1})(0.0250 \text{ kg}) = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Yuvarlanmamış ara değerler kullanıldığında,

$$M_2 = \frac{0.312 \text{ g}}{n_2} = 311.7 \text{ g mol}^{-1} \approx 312 \text{ g mol}^{-1}.$$

Her fenilboronik asit biriminden bir su molekülünün ayrılması, $\text{C}_6\text{H}_5\text{BO}$ bileşiminde bir tekrar birimi bırakır. Bunun molar kütlesi yaklaşık olarak şöyledir:

$$M(\text{C}_6\text{H}_5\text{BO}) = 6(12.01) + 5(1.008) + 10.81 + 16.00 = 103.91 \text{ g mol}^{-1}.$$

Böylece tekrar birimi sayısı

$$\frac{311.7}{103.91} = 3.00.$$

Dolayısıyla **2**, halkalı trimer olan **trifenilboroksindir**:



Denkleştirilmiş kondenzasyon tepkimesi şöyledir:



Bor ve oksijen atomlarının dönüşümlü olarak yer aldığı, yaklaşık düzlemsel, altı üyeli bir halka çizin ve her bora bir fenil sübstitüenti yerleştiriniz. Her bor üçgen düzlemsel geometriye sahiptir. SMILES gösterimi şöyledir:

c1ccccc1B1OB(c2ccccc2)OB(c2ccccc2)O1.

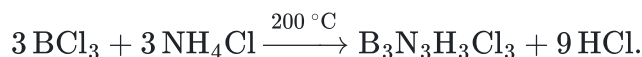
Bileşik 3: bor triklorür

Aşırı miktarda klor, diborani bor triklorüre dönüştürür:



Dolayısıyla **3**, üçgen düzlemsel geometriye sahip BCl_3 , c1B(c1)c1, bileşiğidir.

Amonyum klorürle 200°C 'de tepkimesi, şemada çizilen B-trikloroborazini oluşturur:



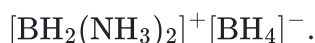
B-Trikloroborazin, B ve N atomlarının dönüşümlü olarak yer aldığı, her bor üzerinde klor ve her azot üzerinde hidrojen bulunan altı üyeli bir halkaya sahiptir. Sorudaki çizim türüne uyan, yük ayrışmalı bir rezonans biçiminin SMILES gösterimi şöyledir:

Cl[B-]1=[NH+] [B-] (Cl)=[NH+] [B-] (Cl)=[NH+] 1.

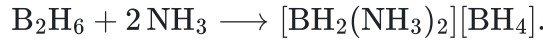
Formal yükler ve dönüşümlü çift bağlar bir Lewis rezonans biçimini tanımlar; ayrı iyonların bulunduğu anlamına gelmez.

Bileşik 4: amonyak katılma bileşiği

Diboran–amonyak tepkimesinin yaygın bir ürünü, **diboranın diamonyağı** olan şu tuzdur:



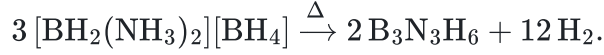
Oluşum tepkimesi şu şekilde denkleştirilir:



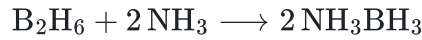
Kasyon, bor etrafında yaklaşık tetrahedral biçimde düzenlenmiş iki uç hidrojen ve iki amonyak ligandı içeren **diaminboronyumdur**, $[\text{BH}_2-] ([\text{NH}_3+]) [\text{NH}_3+]$. Anyon ise yine tetrahedral olan **borohidrürdür**, $[\text{BH}_4-]$.

Kovalent SMILES gösterimi, koordine olmuş azot atomlarına formal pozitif yükler ve kationun bor atomuna negatif bir yük yerleştirir; bunların toplamı, gerekli +1 kasyon yükünü verir.

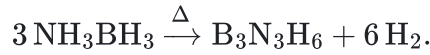
Isıtıldığında borazine dönüşümün denkleştirilmiş toplam tepkimesi şöyledir:



Amonyakla tepkimenin koşulları belirtilmemiştir. Moleküler bir alternatif, azotun ortaklanmamış elektron çiftini bora verdiği **amonyak–borandır**, $\text{H}_3\text{N} \longrightarrow \text{BH}_3$, $[\text{NH}_3+][\text{BH}_3-]$. Her iki atom da yaklaşık tetrahedral koordinasyona sahiptir. Buna karşılık gelen tepkimeler şöyledir:



ve

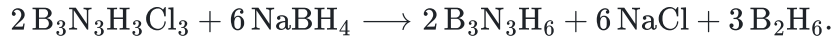


Dolayısıyla her iki gösterim de diboran ve amonyaktan borazine dönüşüm için aynı toplam stokiyometriyi verir.

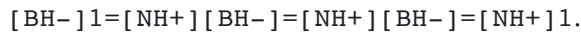
Bileşik 5: borazin

Sodyum borohidrür, B-trikloroborazindeki üç B–Cl süstitüentinin yerine B–H gruplarını geçirir. Dolayısıyla halkalı ürün, belirtilen 55 °C kaynama noktasıyla uyumlu olan **borazin**, $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$, bileşiğidir.

Boran yan ürününün diboran olarak gösterildiği denkleştirilmiş denklem şöyledir:



B ve N atomlarının dönüşümlü olarak yer aldığı, her halka atomuna bir hidrojenin bağlı olduğu düzlemsel, altı üyeli bir halka çiziniz. Her halka atomu yaklaşık üçgen düzlemsel geometriye sahiptir. Azottan bora elektron verilmesi delokalize bağlanma oluşturur; yük ayrışmalı bir rezonans biçiminin SMILES gösterimi şöyledir:



Eksiksiz olması için, bu denklemlerde kullanılan diğer türlerin adları ve SMILES gösterimleri aşağıda verilmiştir. İyonik tuzlar, birbirine bağlı olmayan iyonik bileşenlerle gösterilmiştir; Grignard gösteriminde çözücü koordinasyonu ve agregasyon yer almamaktadır.

Tür	Adı	SMILES
B_2H_6	İki adet üç merkezli hidrojen köprüsü içeren diboran(6)	Genişletilmiş bağlanma: $[\text{BH}_2]1\sim[\text{H}]\sim[\text{BH}_2]\sim[\text{H}]1$
CH_3OH	Metanol	CO
H_2	Moleküler hidrojen	$[\text{H}][\text{H}]$
H_2O	Su	O
$\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$	Fenilmagnezyum bromür	c1ccccc1[Mg]Br
$\text{Mg}(\text{OH})\text{Br}$	Magnezyum bromür hidroksit	$[\text{Mg}+2].[\text{OH}-].[\text{Br}-]$
C_6H_6	Benzen	c1ccccc1
Cl_2	Klor	ClCl
HCl	Hidrojen klorür	$[\text{H}]\text{Cl}$
NH_3	Amonyak	N

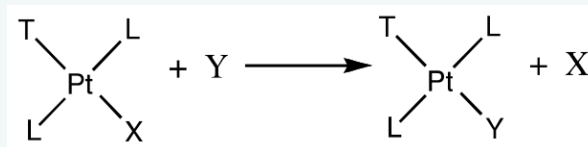
Tür	Adı	SMILES
NH ₄ Cl	Amonyum klorür	[NH4+] . [Cl-]
NaBH ₄	Sodyum borohidrür	[Na+] . [BH4-]
NaCl	Sodyum klorür	[Na+] . [Cl-]

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

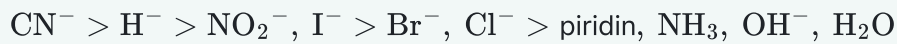
Soru 2: Platin(II) bileşikler, izomerler ve trans etkisi

A. Platin(II) Bileşikler, İzomerler ve *Trans* Etkisi.

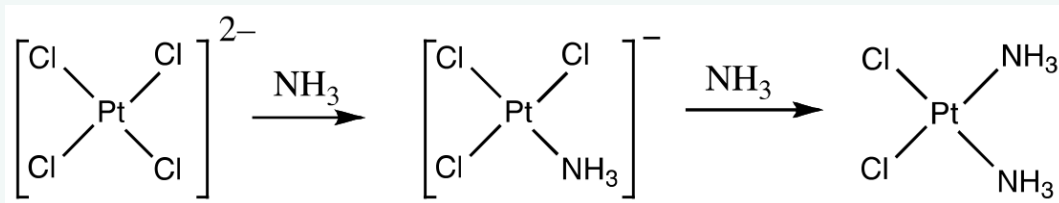
Platin ve diğer 10. grup metalleri kare düzlemsel kompleksler oluşturur ve bu komplekslerin tepkime mekanizmaları kapsamlı biçimde incelenmiştir. Örneğin, bu komplekslerin yer değiştirme tepkimelerinin stereokimya korunarak gerçekleştiği bilinmektedir.



X ligandının Y ile yer değiştirme hızının, X'e *trans* konumda bulunan ligandın, yani T ligandının türüne bağlı olduğu da bilinmektedir. Bu olgu **trans etkisi** olarak bilinir. T, aşağıdaki listede yer alan molekül veya iyonlardan biri olduğunda, trans konumundaki yer değiştirme hızı soldan sağa doğru azalır.



cis- ve *trans*-Pt(NH₃)₂Cl₂ bileşiklerinin hazırlanması *trans* etkisine dayanır. Yaygın olarak sisplatin adıyla bilinen bir kanser kemoterapi ajanı olan *cis* izomerinin hazırlanmasında, K₂PtCl₄ ile amonyak tepkimeye sokulur.

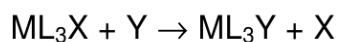


2.1 Pt(py)(NH₃)BrCl formülüne sahip kare düzlemsel platin(II) bileşiklerinin olası tüm stereoizomerlerini çiziniz (burada py = piridin, C₅H₅N).

2.2 Tepkime maddeleri olarak PtCl₄²⁻, NH₃ ve NO₂⁻ kullanarak, [Pt(NH₃)(NO₂)Cl₂]⁻ iyonunun her bir stereoizomerinin sulu çözeltide hazırlanmasını gösteren tepkime şemalarını, varsa ara ürünleri de içerecek biçimde yazınız. Tepkimeler, *trans* etkisiyle kinetik olarak kontrol edilir.

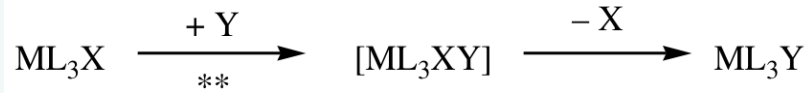
B. Kare Düzlemsel Komplekslerin Yer Değiştirme Tepkimelerinin Kinetik İncelenmesi

Kare düzlemsel komplekslerde X ligandının Y ile yer değiştirmesi



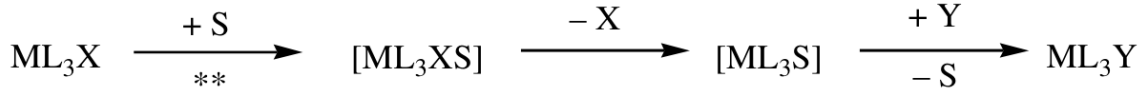
iki yoldan biriyle veya her ikisiyle gerçekleşebilir:

i) *Doğrudan yer değiştirme*: Gelen Y ligandı merkez metale bağlanarak beş koordinasyonlu bir kompleks oluşturur; bu kompleks daha sonra hızla bir X ligandını kaybederek ML_3Y ürününü verir.



** = hız belirleyici basamak, hız sabiti = k_Y

ii) *Çözücü destekli yer değiştirme*: Bir S çözücü molekülü merkez metale bağlanarak ML_3XS oluşturur; bu kompleks X'i kaybederek ML_3S verir. Y, S'nin yerini hızla alarak ML_3Y oluşturur.



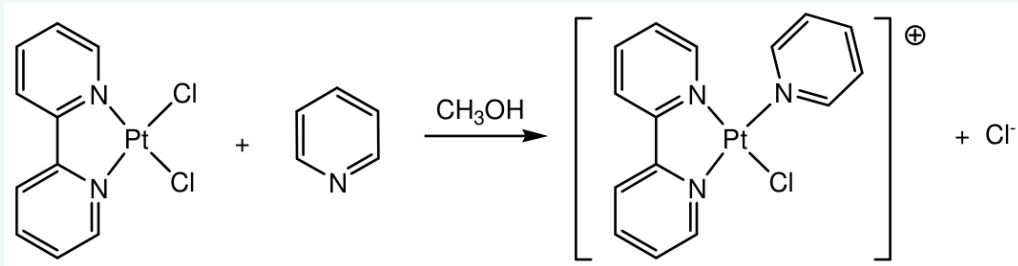
** = hız belirleyici basamak, k_S = hız sabiti

Bu tür yer değiştirmeler için toplam hız yasası şöyledir:

$$\text{Rate} = k_s[ML_3X] + k_Y[Y][ML_3X]$$

$[Y] \gg [ML_3X]$ olduğunda, $\text{Rate} = k_{\text{obs}}[ML_3X]$ olur.

k_s ve k_Y değerleri, kullanılan tepkime maddelerine ve çözücüye bağlıdır. Bunun bir örneği, kare düzlemsel bir platin(II) kompleksi olan ML_2X_2 'deki Cl^- ligandının piridin (C_5H_5N) ile yer değiştirmesidir. (Yukarıdaki ML_3X şeması ML_2X_2 için de geçerlidir.)



Metanolde 25 °C'de, $[piridin] \gg$ platin kompleksinin derişimi koşulunda gerçekleşen tepkimeye ilişkin veriler aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Piridin derişimi (mol dm^{-3})	k_{obs} (s^{-1})
0.122	$7.20 \cdot 10^{-4}$
0.061	$3.45 \cdot 10^{-4}$
0.030	$1.75 \cdot 10^{-4}$

2.3 k_s ve k_Y değerlerini hesaplayınız. Her bir sabit için uygun birimi belirtiniz.

(Kullanmak isterseniz bir kareli alan verilmiştir.)

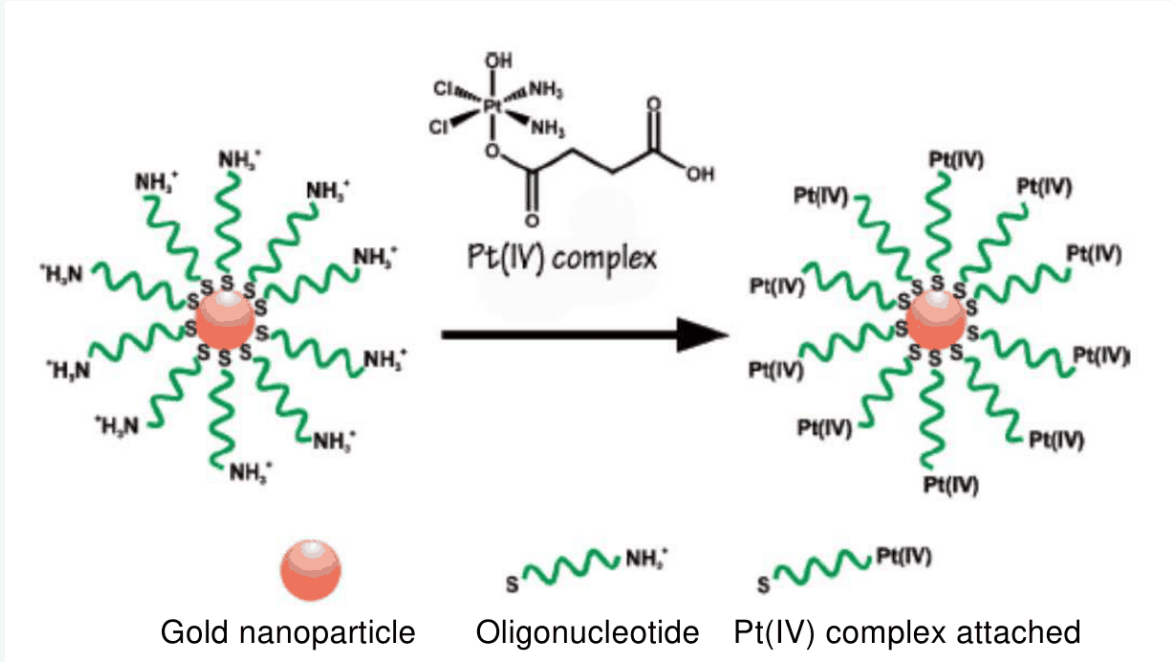
2.4 $[piridin] = 0.10 \text{ mol dm}^{-3}$ olduğunda, aşağıdakilerden hangisi doğrudur? (Doğru cevabın yanındaki kutuyu işaretleyiniz.)

- ☐ Piridin içeren ürünün büyük kısmı çözücü destekli (k_s) yer değiştirme yolu ile oluşur.
- ☐ Piridin içeren ürünün büyük kısmı doğrudan yer değiştirme (k_Y) yolu ile oluşur
- ☐ İki yoldan birbirine yakın miktarlarda ürün oluşur.

□ İki yoldan oluşan ürünlerin bağlı miktarlarına ilişkin bir sonuca varılamaz.

C. Bir kemoterapi ajanı

MIT'de Profesör Lippard'ın grubu, sisplatini kanser hücrelerine daha iyi hedeflemek amacıyla, bir platin(IV) kompleksini altın nanoparçacıklara bağlı oligonükleotitlere bağlamıştır.



2.5 Deneyler, bir altın nanoparçacığın çapının 13 nm olduğunu göstermiştir. Bu nanoparçacığa 90 oligonükleotit grubu bağlıdır ve bunların %98'i bir Pt(IV) kompleksine bağlıdır. Hücrelerin Pt(IV) nanoparçacık reaktifi ile muamele edilmesinde kullanılan tepkime kabının hacminin 1.0 cm^3 ve çözeltinin Pt cinsinden derişiminin $1.0 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ olduğunu varsayınız. Bu deneyde kullanılan platinin ve altının kütlelerini hesaplayınız.

(Altının yoğunluğu = 19.3 g cm^{-3} , kürenin hacmi = $(4/3)\pi r^3 = 4.18879 r^3$.)

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

Aşağıdaki koordinasyon SMILES gösterimlerinde, kare düzlemsel stereokimya için koordinatif bağlar ve @SP tanımlayıcıları kullanılmıştır. Ligandların konumları çözümde sözel olarak da belirtilmiştir.

- **2.1: Amminbromidoklorido(piridin)platin(II) bileşiğinin üç stereoizomeri vardır:**

I — piridin amonyağa trans konumda: [NH3]->[Pt@SP3+2](<-[Cl-])(<-[Br-])<-n1ccccc1

II — piridin bromidoya trans konumda: [NH3]->[Pt@SP2+2](<-[Cl-])(<-[Br-])<-n1ccccc1

III — piridin kloridoya trans konumda: [NH3]->[Pt@SP1+2](<-[Cl-])(<-[Br-])<-n1ccccc1

- **2.2: İki stereoizomer vardır:**

Önce amonyak, ardından nitrit eklenerek elde edilen **cis-ammindiklorido(nitro)platinat(II)**: [NH3]->[Pt@SP1+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])<-N(=O)[O-]

Önce nitrit, ardından amonyak eklenerek elde edilen **trans-ammindiklorido(nitro)platinat(II)**: [NH3]-[Pt@SP3+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])<-N(=O)[O-]

• **2.3:** $k_s \approx 0 \text{ s}^{-1}$, $k_Y \approx 5.9 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

• **2.4:** İkinci kutuyu işaretleyiniz: ürünün büyük kısmı **doğrudan yer değiştirme yolu** ile oluşur.

• **2.5:** İki anlamlı basamakla,

$$m(\text{Pt}) = 2.0 \times 10^{-7} \text{ g} = 0.20 \mu\text{g}$$

$$m(\text{Au}) = 1.5 \times 10^{-4} \text{ g} = 0.15 \text{ mg}.$$

Çözüm

Aşağıda kullanılan basit moleküler ve iyonik türler şunlardır:

Ad	Formül	SMILES
Amonyak	<chem>NH3</chem>	<chem>[NH3]</chem>
Piridin	<chem>C5H5N</chem>	<chem>n1ccccc1</chem>
Bromür iyonu	<chem>Br-</chem>	<chem>[Br-]</chem>
Klorür iyonu	<chem>Cl-</chem>	<chem>[Cl-]</chem>
Nitrit iyonu	<chem>NO2-</chem>	<chem>O=N[O-]</chem>

Nitrit içeren kompleksler için yapısal SMILES gösterimleri, **N üzerinden bağlı nitro koordinasyonunu** temsil eder. Burada ele alınan tüm platin(II) kompleksleri kare düzlemsel koordinasyona sahiptir. SMILES gösterimleri bağlanma düzenini ve belirtilen stereokimyayı kodlar; yer değiştirme sırasında elektron akışını göstermez.

2.1 — Tüm kare düzlemsel stereoizomerler

Piridini bir konumda sabitleyelim. Karşısındaki ligand amonyak, bromido veya klorido olabilir; böylece üç olasılık elde edilir. Karşıdaki bu ligand seçildikten sonra, kalan iki konumun yer değiştirmesi, üç boyutlu uzayda döndürme yoluyla önceki düzenlemeyle üst üste çakıştırılabilen bir düzenleme verir.

Dolayısıyla, karşılıklı ligand çiftleri aşağıdaki gibi olan tam olarak **üç geometrik izomer** vardır:

İzomer	Birinci trans çifti	İkinci trans çifti
I	Piridin–amonyak	Bromido–klorido
II	Piridin–bromido	Amonyak–klorido
III	Piridin–klorido	Amonyak–bromido

Bunları doğru biçimde çizmek için platini bir artı işaretinin merkezine, piridini ise üstüne yerleştiriniz. Diğer ligandları aşağıdaki gibi yerleştiriniz:

İzomer	Platinin altında	Platinin solunda	Platinin sağında
I	<chem>NH3</chem>	<chem>Br</chem>	<chem>Cl</chem>
II	<chem>Br</chem>	<chem>NH3</chem>	<chem>Cl</chem>
III	<chem>Cl</chem>	<chem>NH3</chem>	<chem>Br</chem>

Bunlara karşılık gelen adlar ve stereokimyasal SMILES gösterimleri Cevaplar 2.1'de verilmiştir. Bu ideal kare düzlemsel düzenlemeler ek enantiyomer çiftleri oluşturmaz.

2.2 — Her iki stereoizomerin hazırlanması

İlgili trans etkisi sıralaması şöyledir:



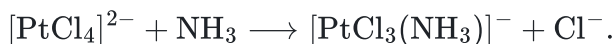
Başlangıç iyonu ve tek yer değiştirme sonucu oluşan iki ara ürün şunlardır:

Ad	Formül	SMILES
Tetrakloridoplatinat(II) iyonu	$[\text{PtCl}_4]^{2-}$	<chem>[Cl-]>[Pt+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-])</chem>
Ammintrikloridoplatinat(II) iyonu	$[\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)]^-$	<chem>[NH3]>[Pt+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-])</chem>
Triklorido(nitro)platınat(II) iyonu	$[\text{PtCl}_3(\text{NO}_2)]^{2-}$	<chem>O=[N]([O-])>[Pt+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-])</chem>

Her biri kare düzlemsel geometriye sahiptir; üç özdeş klorido ligandının bulunması, bu ara ürünler için farklı geometrik izomerlerin belirtilmesine gerek olmadığı anlamına gelir.

cis izomerinin hazırlanması: önce amonyak

Önce bir klorido ligandını amonyakla değiştirelim:



Ardından nitrit ekleyelim:



Ara üründe, bir klorido ligandı amonyağa trans konumdayken diğer ikisi birbirine trans konumdadır. Klorürün trans etkisi amonyağinkinden daha güçlü olduğundan, nitrit tercihen **başka bir klorido ligandına trans konumdaki** klorido ligandının yerini alır.

Sonuç olarak, gelen nitro ligandı **amonyağa cis konumdadır** ve kalan iki klorido ligandı da birbirine cis konumdadır.

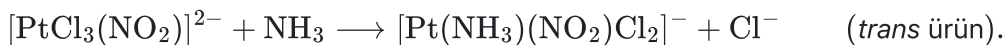
Ürünün doğru çiziminde amonyak platinin üstünde, nitro sağında, klorido ligandları ise altında ve solunda bulunur. Trans çiftleri amonyak–klorido ve nitro–kloridodur.

trans izomerinin hazırlanması: önce nitrit

Önce nitrit ekleyelim:



Ardından amonyak ekleyelim:



Nitro ligandının trans etkisi klorürünkünden daha güçlüdür. Bu nedenle amonyak tercihen **nitroya trans konumdaki** klorido ligandının yerini alır.

Oluşan komplekste amonyak ve nitro ligandları birbirinin karşısındadır; kalan iki klorido ligandı da birbirinin karşısındadır. Amonyağı platinin üstünde, nitroyu altında, klorido ligandlarını ise solda ve sağda çiziniz.

Dört yer değiştirme denkleminin tümünde hem atomlar hem de yük korunur.

2.3 — Hız sabitlerinin belirlenmesi

Verilen hız yasasından,

$$\text{Rate} = (k_s + k_Y[\text{piridin}])[\text{platin kompleksi}],$$

dolayısıyla

$$k_{\text{obs}} = k_s + k_Y[\text{piridin}].$$

Bu nedenle, k_{obs} 'un piridin derişimine karşı çizilen grafiğinde:

- düşey eksen kesme değeri k_s , birimi s^{-1} ;
- eğim k_Y , birimi $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ olur.

$k_{\text{obs}}/[\text{piridin}]$ oranının üç değeri şöyledir:

$$5.902 \times 10^{-3}, \quad 5.656 \times 10^{-3}, \quad 5.833 \times 10^{-3} \quad \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}.$$

Bu değerler yaklaşık olarak sabittir; dolayısıyla çizilen doğru yaklaşık olarak orijinden geçer.

Veri noktaları tam olarak aynı doğru üzerinde değildir: kısıtsız bir en küçük kareler uyumu, düşey eksen kesme değeri olarak $-9.47 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ verir; bu değer fiziksel bir hız sabiti olamaz. Her iki hız sabitinin de negatif olmaması koşulu getirildiğinde, en iyi uyum $k_s = 0$ değerinde elde edilir. Buna karşılık gelen eğim şöyledir:

$$k_Y = \frac{\sum_i [\text{piridin}]_i k_{\text{obs},i}}{\sum_i [\text{piridin}]_i^2} = 5.8516 \times 10^{-3} \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}.$$

Dolayısıyla uygun yaklaşık sonuçlar şunlardır:

$$\boxed{k_s \approx 0 \text{s}^{-1}}, \quad \boxed{k_Y \approx 5.9 \times 10^{-3} \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}}.$$

Burada k_s , verilen hız yasasındaki etkin birinci dereceden hız sabitidir ve sabit çözücü derişimini zaten içerir.

2.4 — Baskın yer değıştirme yolu

$[\text{piridin}] = 0.10 \text{mol dm}^{-3}$ olduğunda, doğrudan yolun katkısı şöyledir:

$$k_Y [\text{piridin}] \approx (5.9 \times 10^{-3} \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}) (0.10 \text{mol dm}^{-3}) = 5.9 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}.$$

Bu değer, yaklaşık sıfır olan çözücü destekli katkıdan çok daha büyüktür.

Eşdeğer biçimde, doğrudan yer değıştirme yoluyla oluşan ürünün kesri şöyledir:

$$f_{\text{direct}} = \frac{k_Y [\text{piridin}]}{k_s + k_Y [\text{piridin}]} \approx 1.$$

Dolayısıyla, **piridin içeren ürünün büyük kısmı doğrudan yer değıştirme yoluyla oluşur: ikinci kutu doğrudur.**

2.5 — Platin ve altının kütleleri

Şu standart sabitleri kullanalım:

$$M(\text{Pt}) = 195.08 \text{g mol}^{-1}, \quad N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{mol}^{-1},$$

Bu sabitler soru metninde yer almamaktadır.

Çözelti hacmi şöyledir:

$$1.0 \text{cm}^3 = 1.0 \times 10^{-3} \text{dm}^3.$$

Böylece platinin madde miktarı:

$$n(\text{Pt}) = (1.0 \times 10^{-6} \text{mol dm}^{-3}) (1.0 \times 10^{-3} \text{dm}^3) = 1.0 \times 10^{-9} \text{mol}.$$

Kütlesi ise:

$$m(\text{Pt}) = n(\text{Pt})M(\text{Pt}) = 1.9508 \times 10^{-7} \text{g},$$

ya da iki anlamlı basamakla:

$$\boxed{m(\text{Pt}) = 2.0 \times 10^{-7} \text{g} = 0.20 \mu\text{g}}.$$

Her nanoparçacık, her biri bir platin atomu içeren ortalama

$$90(0.98) = 88.2$$

platin kompleksi taşır. Dolayısıyla altın nanoparçacıkların sayısı şöyledir:

$$N_{\text{particles}} = \frac{n(\text{Pt})N_A}{88.2} = \frac{(1.0 \times 10^{-9})(6.022 \times 10^{23})}{88.2} = 6.83 \times 10^{12}.$$

Bir parçacığın yarıçapı:

$$r = \frac{13}{2} \text{ nm} = 6.5 \times 10^{-7} \text{ cm}.$$

Verilen küre hacmi ifadesi kullanıldığında:

$$V_{\text{particle}} = 4.18879r^3 = 4.18879(6.5 \times 10^{-7} \text{ cm})^3 = 1.15035 \times 10^{-18} \text{ cm}^3.$$

Parçacık başına altın kütlesi:

$$m_{\text{particle}} = \rho V_{\text{particle}} = (19.3 \text{ g cm}^{-3})(1.15035 \times 10^{-18} \text{ cm}^3) = 2.22017 \times 10^{-17} \text{ g}.$$

Sonuç olarak,

$$m(\text{Au}) = N_{\text{particles}}m_{\text{particle}} = 1.5159 \times 10^{-4} \text{ g},$$

buradan

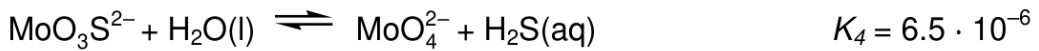
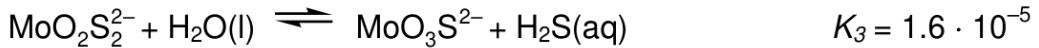
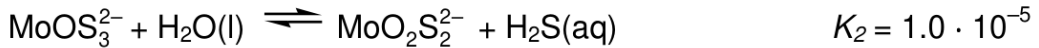
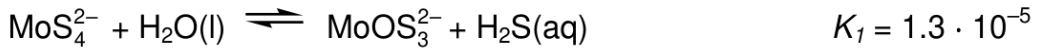
$$m(\text{Au}) = 1.5 \times 10^{-4} \text{ g} = 0.15 \text{ mg}.$$

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 3: Tiyomolibdat iyonları

Tiyomolibdat iyonları, molibdat iyonlarındaki, MoO_4^{2-} , oksijen atomlarının kükürt atomlarıyla yer değiştirmesiyle türetilir. Doğada tiyomolibdat iyonları, biyolojik sülfat indirgenmesinin H_2S oluşturduğu Karadeniz'in derin suları gibi yerlerde bulunur. Molibdatın tiyomolibdata dönüşümü, çözünmüş Mo'nun deniz suyundan alttaki çökeltilere hızla geçmesine yol açarak okyanusu yaşam için gerekli bir eser element olan Mo bakımından fakirleştirir.

Aşağıdaki dengeler, seyreltik sulu çözeltide molibdat ve tiyomolibdat iyonlarının bağlı derişimlerini belirler:



3.1 Dengede MoO_4^{2-} ve $\text{H}_2\text{S(aq)}$ derişimleri sırasıyla $1 \cdot 10^{-7}$ ve $1 \cdot 10^{-6}$ ise MoS_4^{2-} 'nin denge derişimi ne olur?

$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-} ve MoS_4^{2-} içeren çözelti, görünür dalga boyu aralığında 395 ve 468 nm'de soğurma pikleri gösterir. Diğer iyonların ve H_2S 'nin görünür dalga boyu aralığındaki soğurması ihmal edilebilir düzeydedir. Bu iki dalga boyundaki molar soğurma katsayıları (ϵ) aşağıdaki tabloda verilmiştir:

	468 nm'de ε $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	395 nm'de ε $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$
MoS_4^{2-}	11870	120
MoOS_3^{2-}	0	9030
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$	0	3230

3.2 Denge de olmayan bir çözelti, MoS_4^{2-} , MoOS_3^{2-} ve $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ karışımı içermekte ve Mo içeren başka hiçbir tür içermemektedir. Mo içeren tüm türlerin toplam derişimi $6.0 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ 'tür. 10.0 cm'lik bir soğurma hücresinde çözeltinin 468 nm'deki absorbanısı 0.365, 395 nm'deki absorbanısı ise 0.213'tür. Bu karışımdaki Mo içeren üç anyonun da derişimlerini hesaplayınız.

Başlangıç MoS_4^{2-} derişimi $2.0 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ olan bir çözelti, kapalı bir sistemde hidrolize uğrar. Ürün olarak oluşan H_2S , dengeye ulaşıncaya kadar birikir. $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ 'nin ve Mo içeren beş anyonun tümünün (yani MoO_4^{2-} , $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$, $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-} ve MoS_4^{2-} 'nin) son denge derişimlerini hesaplariken, H_2S 'nin belirli pH koşullarında HS^- 'ye iyonlaşabileceğini göz ardı ediniz.

3.3 Sistemi belirleyen altı bağımsız denklemi yazınız.

3.4 Makul yaklaşımlar yaparak yukarıda belirtilen altı derişimi hesaplayınız ve cevaplarınızı iki anlamlı basamakla veriniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **3.1**

$$[\text{MoS}_4^{2-}] = 7.4 \times 10^{-12} \text{ mol dm}^{-3}$$

- **3.2** İki anlamlı basamakla:

$$\begin{aligned} &= 3.1 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}, \\ [\text{MoOS}_3^{2-}] &= 2.0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}, \\ [\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}] &= 9.5 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

- **3.3** $h = [\text{H}_2\text{S}(\text{aq})]$ olsun ve x_0, x_1, x_2, x_3, x_4 , sırasıyla MoO_4^{2-} , $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$, $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-} ve MoS_4^{2-} derişimlerini göstere. $C = 2.0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ olmak üzere, altı denklem şöyledir:

$$\begin{aligned} \frac{x_3 h}{x_4} &= K_1, & \frac{x_2 h}{x_3} &= K_2, \\ \frac{x_1 h}{x_2} &= K_3, & \frac{x_0 h}{x_1} &= K_4, \\ x_0 + x_1 + x_2 + x_3 + x_4 &= C, \\ h + x_1 + 2x_2 + 3x_3 + 4x_4 &= 4C. \end{aligned}$$

• 3.4

$$\begin{aligned}
 &= 7.8 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}, \\
 [\text{MoO}_4^{2-}] &= 1.8 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}, \\
 [\text{MoO}_3\text{S}^{2-}] &= 2.1 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}, \\
 [\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}] &= 1.0 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}, \\
 [\text{MoOS}_3^{2-}] &= 8.0 \times 10^{-11} \text{ mol dm}^{-3}, \\
 [\text{MoS}_4^{2-}] &= 4.8 \times 10^{-12} \text{ mol dm}^{-3}.
 \end{aligned}$$

Çözüm

Çözüm boyunca kullanılan türler ve gösterimler şöyledir:

Derişim	İyon	SMILES
x_0	Molibdat, MoO_4^{2-}	[O-][Mo](=O)(=O)[O-]
x_1	Monotiyomolibdat, $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$	[O-][Mo](=O)(=S)[O-]
x_2	Ditiyomolibdat, $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$	[S-][Mo](=O)(=O)[S-]
x_3	Tritiyomolibdat, MoOS_3^{2-}	[S-][Mo](=O)(=S)[S-]
x_4	Tetratiyomolibdat, MoS_4^{2-}	[S-][Mo](=S)(=S)[S-]

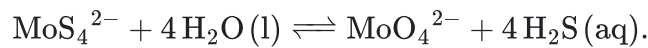
Bu SMILES dizgeleri biçimsel Lewis gösterimleridir; rezonans nedeniyle yerleştirilmiş bağların ve yüklerin yerleşimi tek bir şekilde belirlenmez. Dört oksijen/kükürt ligandı, molibden(VI) çevresinde yaklaşık olarak tetrahedral koordinasyona sahiptir; bu SMILES dizgeleri bunu açıkça belirtmez.

Suyun, H_2O , SMILES dizgesi o; hidrojen sülfürün, H_2S , SMILES dizgesi s; hidrojen sülfür iyonunun, HS^- , SMILES dizgesi ise [SH-]'dir. Yönerge gereği hidrojen sülfür iyonu oluşumu dikkate alınmaz.

Verilen denge sabitleri, ifadelerde sıvı suya yer verilmeden, seyreltik çözeltiler için derişim cinsinden yazılmış biçimleriyle kullanılır.

3.1

Dört hidroliz tepkimesi toplandığında ara iyonlar sadeleşir:



Bu toplam tepkimenin denge sabiti, dört sabitin çarpımıdır:

$$K_1 K_2 K_3 K_4 = (1.3 \times 10^{-5})(1.0 \times 10^{-5})(1.6 \times 10^{-5})(6.5 \times 10^{-6}) = 1.352 \times 10^{-20}.$$

Dolayısıyla,

$$K_1 K_2 K_3 K_4 = \frac{[\text{MoO}_4^{2-}][\text{H}_2\text{S}]^4}{[\text{MoS}_4^{2-}]}.$$

İfade yeniden düzenlenip belirtilen derişimler yerine konulduğunda şu sonuç elde edilir:

$$[\text{MoS}_4^{2-}] = \frac{(1 \times 10^{-7})(1 \times 10^{-6})^4}{1.352 \times 10^{-20}} = 7.396 \times 10^{-12} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Böylece,

$$[\text{MoS}_4^{2-}] \approx 7.4 \times 10^{-12} \text{ mol dm}^{-3}.$$

3.2

Bir karışım için Beer–Lambert yasası şöyledir:

$$A_{\lambda} = l \sum_i \varepsilon_{i,\lambda} c_i.$$

468 nm'de yalnızca tetratıyomolibdat kayda değer ölçüde soğurma yapar. Bu nedenle,

$$0.365 = (10.0)(11870)x_4,$$

buradan

$$x_4 = 3.0749789 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Molibden denkliği şu bağıntıyı verir:

$$x_3 + x_2 = 6.0 \times 10^{-6} - x_4.$$

395 nm'de her üç tür de katkıda bulunur:

$$0.213 = 10.0(120x_4 + 9030x_3 + 3230x_2).$$

$x_2 = 6.0 \times 10^{-6} - x_4 - x_3$ yerine konulduğunda,

$$x_3 = \frac{0.213/10.0 - 120x_4 - 3230(6.0 \times 10^{-6} - x_4)}{9030 - 3230} = 1.9798594 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Dolayısıyla,

$$x_2 = 6.0 \times 10^{-6} - x_4 - x_3 = 9.4516167 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

İki anlamlı basamağa yuvarlandığında bunlar sırasıyla 3.1×10^{-6} , 2.0×10^{-6} ve $9.5 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ olur. Bu karışımın dengede olmadığı açıkça belirtildiği için hiçbir denge bağıntısı kullanılmaz.

3.3

Altı bilinmeyen derişim vardır: $x_0, x_1, x_2, x_3, x_4, h$.

Dört denge bağıntısı şöyledir:

$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{x_3 h}{x_4} = 1.3 \times 10^{-5}, \\ K_2 &= \frac{x_2 h}{x_3} = 1.0 \times 10^{-5}, \\ K_3 &= \frac{x_1 h}{x_2} = 1.6 \times 10^{-5}, \\ K_4 &= \frac{x_0 h}{x_1} = 6.5 \times 10^{-6}. \end{aligned}$$

Her anyon bir molibden atomu içerdiğinden, molibdenin korunumu şu bağıntıyı verir:

$$x_0 + x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = C = 2.0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Başlangıçta her molibden atomuna dört kükürt atomu bağlıdır. Dengede kükürt, anyonlar ve çözülmüş hidrojen sülfür arasında dağılır. Böylece,

$$h + x_1 + 2x_2 + 3x_3 + 4x_4 = 4C = 8.0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Bunlar istenen altı bağımsız denklemdir. İki element denkliği birleştirildiğinde, kullanışlı ve eşdeğer olan şu bağıntı da elde edilir:

$$h = 4x_0 + 3x_1 + 2x_2 + x_3.$$

Katsayılar, başlangıçtaki bir tetratıyomolibdat iyonu her bir hidroliz durumuna ulaştığında açığa çıkan hidrojen sülfür moleküllerinin sayısını gösterir.

3.4

Kükürt denkleği, hidrojen sülfür derişimini sınırlar:

$$0 < h \leq 4C = 8.0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Denge bağıntıları, ardışık derişim oranlarını verir:

$$\frac{x_1}{x_0} = \frac{h}{K_4}, \quad \frac{x_2}{x_1} = \frac{h}{K_3}, \quad \frac{x_3}{x_2} = \frac{h}{K_2}, \quad \frac{x_4}{x_3} = \frac{h}{K_1}.$$

h 'nin üst sınırında bile bu oranlar yalnızca yaklaşık 0.12, 0.050, 0.080 ve 0.062'dir. Bu nedenle molibdat baskın türdür ve neredeyse tam hidroliz, makul bir ilk yaklaşım sağlar:

$$h^{(0)} = 4C = 8.0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Az miktarda bulunan türler için iki anlamlı basamakla güvenilir sonuçlar elde etmek üzere, her iki denkleği de kullanarak bu yaklaşımı iyileştiriniz. Molibden içeren her türün derişimini x_0 ve h cinsinden ifade ediniz:

$$\begin{aligned} x_1 &= x_0 \frac{h}{K_4}, \\ x_2 &= x_0 \frac{h^2}{K_3 K_4}, \\ x_3 &= x_0 \frac{h^3}{K_2 K_3 K_4}, \\ x_4 &= x_0 \frac{h^4}{K_1 K_2 K_3 K_4}. \end{aligned}$$

Molibden denkleği daha sonra şu ifadeyi verir:

$$x_0 = \frac{C}{1 + \frac{h}{K_4} + \frac{h^2}{K_3 K_4} + \frac{h^3}{K_2 K_3 K_4} + \frac{h^4}{K_1 K_2 K_3 K_4}}.$$

h 'nin her bir tahmini değeri için bu derişimleri hesaplayınız ve h 'yi şu bağıntıdan güncelleyiniz:

$$h_{\text{new}} = 4C - x_1 - 2x_2 - 3x_3 - 4x_4.$$

Ardışık yaklaşımlar şöyledir:

$$\begin{aligned} h^{(0)} &= 8.0000000 \times 10^{-7}, \\ h^{(1)} &= 7.7574998 \times 10^{-7}, \\ h^{(2)} &= 7.7647978 \times 10^{-7}, \\ h^{(3)} &= 7.7645781 \times 10^{-7}, \end{aligned} \quad \text{mol dm}^{-3}.$$

Derişimler, istenen yuvarlama için yeterince kararlı değerlere ulaşmıştır:

Tür	Son yuvarlamadan önceki değer (mol dm ⁻³)	İki anlamlı basamakla (mol dm ⁻³)
H ₂ S(aq)	7.7646×10^{-7}	7.8×10^{-7}
MoO ₄ ²⁻	1.7766×10^{-7}	1.8×10^{-7}
MoO ₃ S ²⁻	2.1223×10^{-8}	2.1×10^{-8}
MoO ₂ S ₂ ²⁻	1.0299×10^{-9}	1.0×10^{-9}
MoOS ₃ ²⁻	7.9968×10^{-11}	8.0×10^{-11}

Tür	Son yuvarlamadan önceki değer (mol dm ⁻³)	İki anlamlı basamakla (mol dm ⁻³)
MoS ₄ ²⁻	4.7763×10^{-12}	4.8×10^{-12}

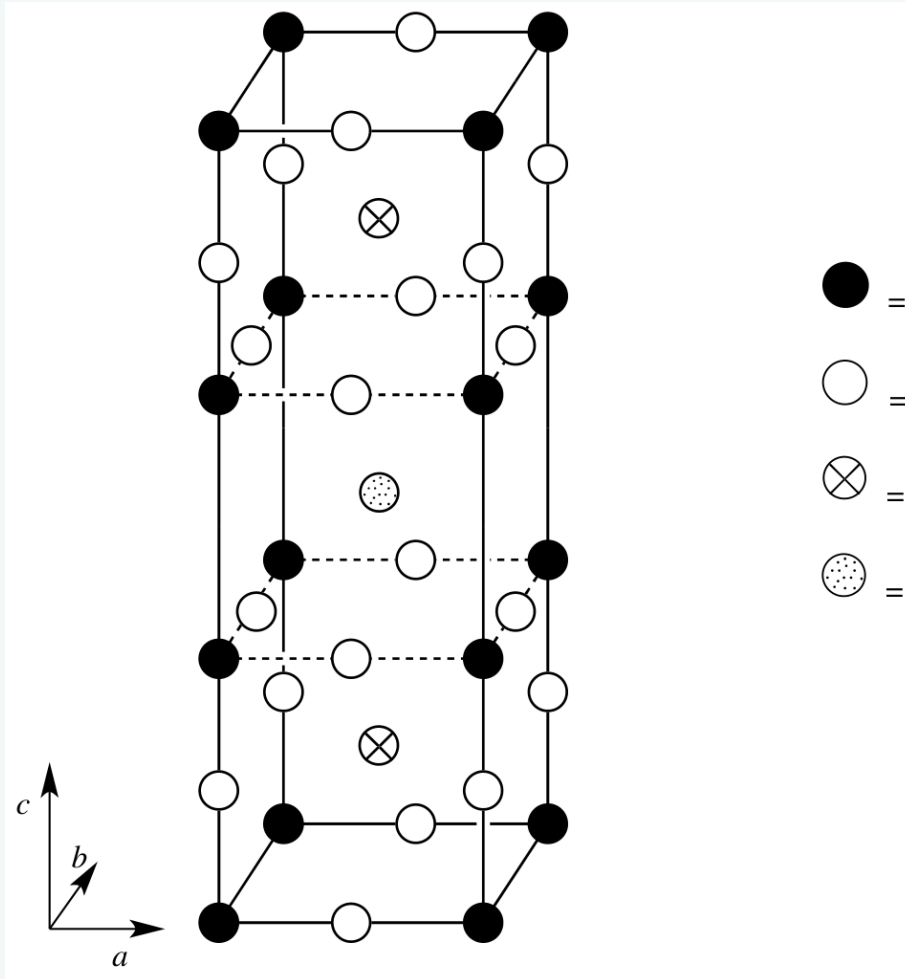
Yuvarlanmamış değerler kullanıldığında, molibden içeren türlerin derişimleri toplamı 2.0×10^{-7} mol dm⁻³, toplam kükürt derişimi ise beklendiği gibi 8.0×10^{-7} mol dm⁻³ olur.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 4: Süperiletken YBCO

1980'lerde, alışılmadık derecede yüksek bir sıcaklık olan 90 K'de süperiletkenlik gösteren bir seramik malzeme sınıfı keşfedildi. Bu malzemelerden biri itriyum, baryum, bakır ve oksijen içerir ve "YBCO" olarak adlandırılır. Nominal bileşimi YBa₂Cu₃O₇ olmakla birlikte, gerçek bileşimi YBa₂Cu₃O_{7-δ} ($0 < \delta < 0.5$) formülüne göre değişkendir.

4.1 YBCO'nun idealleştirilmiş kristal yapısının bir birim hücresi aşağıda gösterilmiştir. Yapıdaki dairelerin hangi elementlere karşılık geldiğini belirleyiniz.



Gerçek yapı aslında ortorombiktir ($a \neq b \neq c$), ancak $a \approx b \approx (c/3)$ olduğundan yaklaşık olarak tetragonaldır.

4.2 $\delta = 0.25$ olan bir YBCO örneği, CuK α ışınımı ($\lambda = 154.2$ pm) kullanılarak X-ışını kırınımına tabi tutulmuştur. En küçük açılı kırınım piki $2\theta = 7.450^\circ$ değerinde gözlenmiştir. $a = b = (c/3)$ olduğunu varsayarak a ve c değerlerini hesaplayınız.

4.3 Bu YBCO örneğinin ($\delta = 0.25$ için) yoğunluğunu g cm^{-3} cinsinden tahmin ediniz. 4.2 kısmında a ve c değerlerini hesaplamadıysanız, $a = 500 \text{ pm}$ ve $c = 1500 \text{ pm}$ değerlerini kullanınız.

YBCO, sulu HCl ($c = 1.0 \text{ mol dm}^{-3}$) içinde çözündürüldüğünde gaz kabarcıkları gözlenir (gaz kromatografisiyle O_2 olduğu belirlenmiştir). Çözünmüş gazları uzaklaştırmak için 10 dakika kaynatıldıktan sonra çözelti, aşırı miktarda KI çözeltisiyle tepkimeye girerek sarı-kahverengi bir renk alır. Bu çözelti, nişasta indikatörüyle belirlenen dönüm noktasına kadar tiyosülfat çözeltisiyle titre edilebilir. YBCO, Ar atmosferinde doğrudan hem KI hem de HCl derişimlerinin 1.0 mol dm^{-3} olduğu bir çözeltiye eklenirse çözelti sarı-kahverengi bir renk alır, ancak gaz çıkışı gözlenmez.

4.4 Katı $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, sulu HCl içinde O_2 çıkışıyla çözündüğünde gerçekleşen tepkimenin denkleştirilmiş net iyon denklemini yazınız.

4.5 4.4'teki çözelti, çözünmüş oksijen uzaklaştırıldıktan sonra asidik çözeltide aşırı miktarda KI ile tepkimeye girdiğinde gerçekleşen tepkimenin denkleştirilmiş net iyon denklemini yazınız.

4.6 4.5'teki çözelti tiyosülfat ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) ile titre edildiğinde gerçekleşen tepkimenin denkleştirilmiş net iyon denklemini yazınız.

4.7 Katı $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, Ar atmosferinde aşırı miktarda KI içeren sulu HCl içinde çözündüğünde gerçekleşen tepkimenin denkleştirilmiş net iyon denklemini yazınız.

δ değeri bilinmeyen iki özdeş YBCO örneği hazırlanmıştır. İlk örnek, 5 cm^3 sulu HCl ($c = 1.0 \text{ mol dm}^{-3}$) içinde O_2 çıkışıyla çözündürülmüştür. Gazları uzaklaştırmak için kaynatma, soğutma ve Ar atmosferinde 10 cm^3 KI çözeltisi ($c = 0.7 \text{ mol dm}^{-3}$) eklenmesinden sonra, nişasta indikatörüyle belirlenen dönüm noktasına kadar yapılan titrasyonda $1.542 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ tiyosülfat gerekmiştir. İkinci YBCO örneği, Ar atmosferinde doğrudan $c(\text{KI}) = 1.0 \text{ mol dm}^{-3}$ ve $c(\text{HCl}) = 0.7 \text{ mol dm}^{-3}$ olan bir çözeltinin 7 cm^3 'üne eklenmiştir. Bu çözeltinin titrasyonunda dönüm noktasına ulaşmak için $1.696 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ tiyosülfat gerekmiştir.

4.8 Bu YBCO örneklerinin her birindeki Cu madde miktarını (mol cinsinden) hesaplayınız.

4.9 Bu YBCO örnekleri için δ değerini hesaplayınız.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

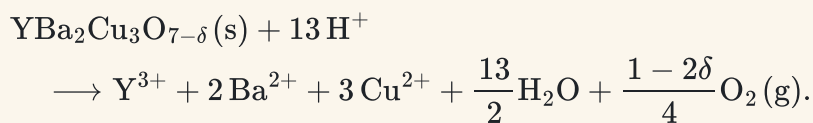
Aşırı miktarda iyodür bulunan ortamda iyot, triiyodür, I_3^- , olarak gösterilmiştir. Tepkimelerde yer alan türlerin adları ve SMILES gösterimleri Çözüm bölümünde verilmiştir.

- **4.1** İçi dolu siyah daireler: **bakır**; boş daireler: **oksijen**; çarpı işaretli daireler: **baryum**; noktalı daire: **itriyum**.

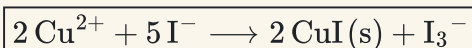
• **4.2** $a = b = 395.6 \text{ pm}$, $c = 1.187 \times 10^3 \text{ pm}$.

• **4.3** $\rho = 5.92 \text{ g cm}^{-3}$.

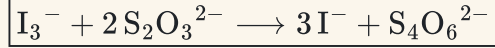
- **4.4**



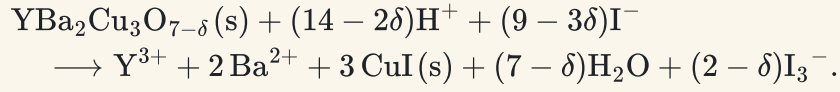
- **4.5**



- 4.6



- 4.7



- 4.8 Her bir örnekte $n(\text{Cu}) = 1.542 \times 10^{-4} \text{ mol}$.
- 4.9 $\delta \approx 0.350$.

Çözüm

4.1 — Atomların belirlenmesi

Birim hücrenin bir köşesindeki atom o hücreye $1/8$; bir kenarındaki atom $1/4$; bir yüzündeki atom $1/2$; içindeki atom ise 1 katkıda bulunur.

Daire türü	Çizimdeki konumlar	Hücre başına etkin sayı	Element
İçi dolu siyah	8 köşe ve düşey kenarlardaki diğer 8 konum	$8/8 + 8/4 = 3$	Bakır, Cu
Boş	Kenarlarda 12 konum ve yüzlerde 8 konum	$12/4 + 8/2 = 7$	Oksijen, O
Çarpı işaretli	İç kısımda 2 konum	2	Baryum, Ba
Noktalı	İç kısımda 1 konum	1	İttriyum, Y

Bu sayılar, birim hücre başına tam olarak bir nominal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ formül birimi verir; dolayısıyla $Z = 1$ olur. Oksijen boşlukları, oksijen içeriğini $7 - \delta$ olarak değiştirir.

YBCO, sürekli bir kristal örgüsü oluşturduğundan, yapısını temsil eden ayrık bir moleküler SMILES gösterimi yoktur. Şekil, periyodik düzenini belirtir.

4.2 — Örgü parametreleri

Tetragonal bir örgü için,

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}.$$

$c = 3a$ olduğundan, düzlemler arası en büyük uzaklık $d_{001} = c$ olur. Bu, en küçük açılı yansımayı oluşturur.

Bu yansıma için Bragg yasası şöyledir:

$$\lambda = 2c \sin \theta, \quad \theta = \frac{7.450^\circ}{2} = 3.725^\circ.$$

Böylece

$$c = \frac{154.2 \text{ pm}}{2 \sin 3.725^\circ} = 1186.743 \text{ pm},$$

ve

$$a = b = \frac{c}{3} = 395.581 \text{ pm}.$$

Dolayısıyla,

$$a = b = 395.6 \text{ pm}, \quad c = 1187 \text{ pm}.$$

4.3 — Yoğunluk

$\delta = 0.25$ için bileşim $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6 \cdot 75$ olur. g mol^{-1} cinsinden standart atomik molar kütleler kullanıldığında,

$$\begin{aligned} M &= 88.91 + 2(137.33) + 3(63.55) + 6.75(16.00) \\ &= 662.22 \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

$1 \text{ pm} = 10^{-10} \text{ cm}$ olduğundan, örgü parametrelerinin yuvarlanmamış değerleri korunarak hesaplanan hücre hacmi şöyledir:

$$V = a^2c = 1.8570673 \times 10^{-22} \text{ cm}^3.$$

Hücre başına bir formül birimi bulunduğundan,

$$\rho = \frac{ZM}{N_A V} = \frac{662.22}{(6.02214076 \times 10^{23})(1.8570673 \times 10^{-22})} \text{ g cm}^{-3}.$$

Böylece

$$\boxed{\rho = 5.92 \text{ g cm}^{-3}}.$$

4.4–4.9 kısımları için türlerin adları ve SMILES gösterimleri

Aşağıdaki gösterimler, bu türlerin denklemlerde geçtiği her yerde geçerlidir.

Tür	Adı	SMILES
H^+	Proton	[H+]
Y^{3+}	İtriyum(III) iyonu	[Y+3]
Ba^{2+}	Baryum(II) iyonu	[Ba+2]
Cu^{2+}	Bakır(II) iyonu	[Cu+2]
Cu^+	Bakır(I) iyonu	[Cu+]
I^-	İyodür iyonu	[I-]
I_2	Moleküler iyot	II
I_3^-	Triiyodür iyonu	I[I-]I
H_2O	Su	O
O_2	Dioksijen	O=O
CuI	Bakır(I) iyodür, iyonik formül birimi	[Cu+] . [I-]
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Tiyosülfat iyonu	[O-]S(=O)(=O)[S-]
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	Tetrtiyonat iyonu	[O-]S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-]

Triiyodür doğrusaldır; SMILES gösterimi biçimsel bir bağlanma düzeni gösterimidir ve üç merkezli bağlanmasını betimlemez. Bakır(I) iyodür gösterimi, sürekli katı örgüsünü kodlamaz. Kükürt oksianyonlarının SMILES gösterimleri, tek tek rezonans yapılarını gösterir.

4.4 — Oksijen çıkışıyla asitte çözünme

İtriyum için +3, baryum için +2 ve oksijen için –2 biçimsel yükseltgenme basamakları kullanıldığında, yük nötrülüğünden

$$3 + 2(2) + 3\bar{v}_{\text{Cu}} - 2(7 - \delta) = 0.$$

elde edilir. Dolayısıyla,

$$3\bar{v}_{\text{Cu}} = 7 - 2\delta.$$

Asitte çözünmeden sonra üç bakır atomu, toplam yükseltgenme sayısı 6 olan bakır(II) hâlinde bulunur. Bu nedenle indirgenmeleri, formül birimi başına

$$(7 - 2\delta) - 6 = 1 - 2\delta$$

elektron tüketir.

Örgü oksijeninin -2 yükseltgenme basamağından dioksijene yükseltgenmesi, O_2 molekülü başına dört elektron sağlar. Böylece oluşan oksijen miktarı, formül birimi başına

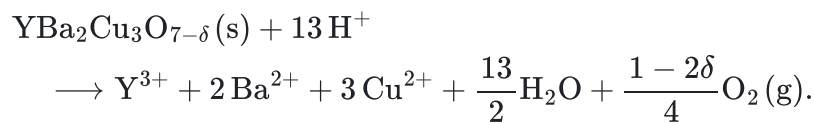
$$\frac{1 - 2\delta}{4}$$

moleküldür.

Çözünmüş katyonların toplam yükü

$$3 + 2(2) + 3(2) = 13,$$

olduğundan 13 proton gerekir. Hidrojen ve oksijen denkleştirildiğinde şu denklem elde edilir:

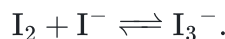


4.5 — Çözünmüş bakırın iyodürle tepkimesi

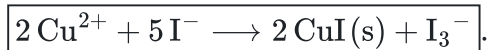
Bakır(II), iyodürü iyoda yükseltgerken kendisi bakır(I)'e indirgenir; bakır(I) ise bakır(I) iyodür olarak çöker:



Aşırı miktarda iyodür bulunan ortamda,



Bu denklemler toplandığında

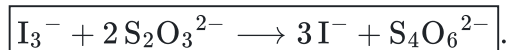


elde edilir.

Böylece iki mol bakır bir mol triiyodür oluşturur. Çözünmüş oksijenin önceden uzaklaştırılması, ilave iyot oluşturmamasını önler.

4.6 — Tiyosülfatla titrasyon

Tiyosülfat, triiyodürü iyodüre indirger ve kendisi tetratiyonata yükseltgenir:



Bu nedenle bir mol triiyodür iki mol tiyosülfat tüketir.

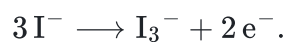
4.7 — İyodür içeren asitte doğrudan çözünme

Burada iyodür, bakırın tamamını bakır(I)'e indirgemek için gereken elektronları sağlar. Bakırın toplam yükseltgenme sayısı $7 - 2\delta$ değerinden 3 değerine düşer; bunun için formül birimi başına

$$(7 - 2\delta) - 3 = 4 - 2\delta$$

elektron gerekir.

Bir triiyodür iyonunun oluşması iki elektron açığa çıkarır:



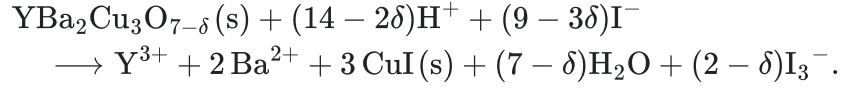
Bu nedenle her formül birimi

$$\frac{4 - 2\delta}{2} = 2 - \delta$$

triiodür iyonu oluşturur. Üç ilave iyodür iyonu, üç bakır(I) iyodür formül biriminin yapısına girer; dolayısıyla toplam iyodür gereksinimi şöyledir:

$$3 + 3(2 - \delta) = 9 - 3\delta.$$

7 - δ oksijen atomunun tamamı suya dönüşür ve bunun için 14 - 2 δ proton gerekir. Denkleştirilmiş denklem şöyledir:



Elektron aktarımı iyodürün yükseltgenmesiyle sağlanır; bu, oksijen çıkışının olmamasıyla tutarlıdır.

4.8 — Bakır miktarı

İlk işlemde, iyodür eklenmeden önce bakırın tamamı bakır(II)'ye dönüşür. 4.5 ve 4.6'nın stokiyo-metrileri birleştirildiğinde,



Dolayısıyla bakırın tiyosülfata mol oranı 1 : 1 olur:

$$n(\text{Cu}) = 1.542 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Örnekler özdeş olduğundan,

$$\boxed{n(\text{Cu}) = 1.542 \times 10^{-4} \text{ mol her bir örnekte}}.$$

Her bir örnekte buna karşılık gelen YBCO formül birimlerinin madde miktarı şöyledir:

$$n_0 = \frac{n(\text{Cu})}{3} = \frac{1.542 \times 10^{-4}}{3} = 5.140 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

4.9 — Oksijen eksikliği

Doğrudan çözündürme işlemi, YBCO'nun molü başına 2 - δ mol triiodür oluşturur. Her bir mol triiodür iki mol tiyosülfat tüketir ve böylece

$$n_{\text{thio},2} = (4 - 2\delta)n_0.$$

elde edilir.

Dolayısıyla,

$$1.696 \times 10^{-4} = (4 - 2\delta)(5.140 \times 10^{-5}),$$

ve

$$\begin{aligned} \delta &= \frac{1}{2} \left(4 - \frac{1.696 \times 10^{-4}}{5.140 \times 10^{-5}} \right) \\ &= 0.3501945 \dots \end{aligned}$$

Böylece

$$\boxed{\delta \approx 0.350}.$$

Bu değer, belirtilen $0 < \delta < 0.5$ aralığındadır. Eklenen asit ve iyodür aşırı miktardadır: her bir işlemde, eklenen $4.9\text{--}5.0 \times 10^{-3}$ mol asit ve 7.0×10^{-3} mol iyodüre karşılık, 7×10^{-4} mol'den az proton ve 4.1×10^{-4} mol'den az iyodür gerekir.

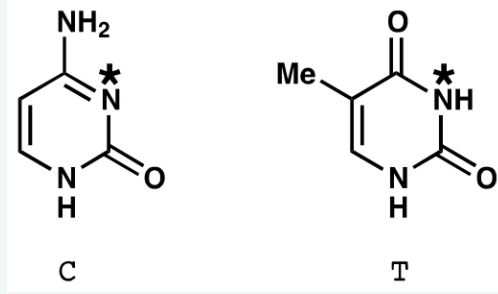
Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 5: DNA'nın kimyasal modifikasyonu

Deoksiribonükleik asit (DNA), yaşamın temel moleküllerinden biridir. Bu soruda, DNA'nın moleküler yapısının hem doğal yollarla hem de insanların geliştirdiği yöntemlerle nasıl değiştirilebileceği ele alınacaktır.

Pirimidin bazları olan sitozin (C) ve timini (T) ele alınız. Bu bazlardan birinin N-3 atomu (*) ile gösterilmiştir, tek iplikli DNA'nın alkilasyonunda yaygın bir nükleofilik merkezken diğerinki değildir.

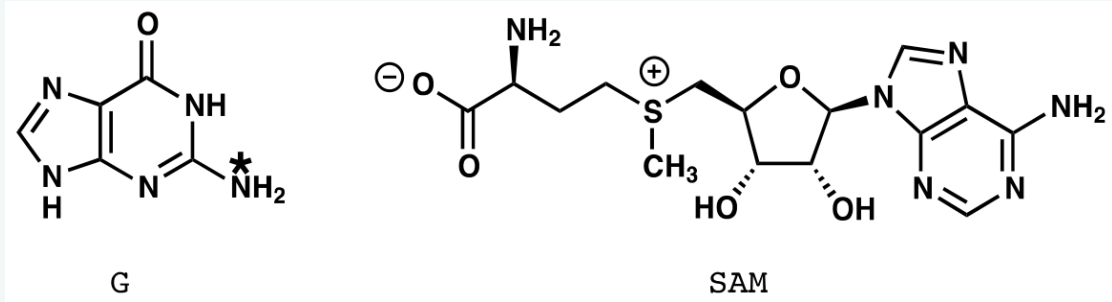
5.1 C veya T bazlarından hangisinin N-3 atomunun daha nükleofilik olduğunu seçiniz (daire içine alınız).



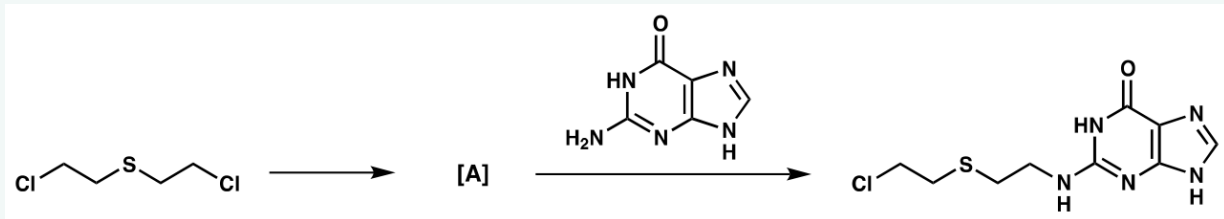
5.2. Yanıtınızı gerekçelendirmek için seçtiğiniz molekülün birbirini tamamlayan iki rezonans yapısını çiziniz.

DNA'nın doğada yaygın olarak görülen bir modifikasyonu, guaninin (G) belirtilen (*) konumunun S-adenozil metiyonin (SAM) tarafından metillenmesidir.

5.3 Guanin ile SAM arasındaki tepkimenin her iki ürününün yapısını çiziniz.



İnsanların geliştirdiği ilk DNA alkileyici ajanlardan biri hardal gazıdır. Hardal gazı, önce molekül içi bir tepkime geçirerek A ara ürününü oluşturur; bu ara ürün DNA'yı doğrudan alkilleyerek yukarıdaki kısımda gösterilene benzer bir nükleik asit ürünü verir.

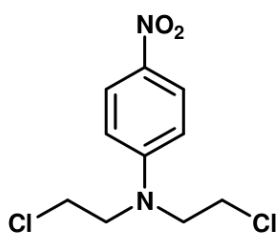


5.4 Reaktif A ara ürününün yapısını çiziniz.

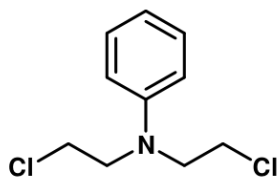
Azot hardalları, önceki kısımdaki kükürtlü hardala benzer bir yol üzerinden tepkimeye girer. Bileşiğin reaktivitesi, azot atomundaki üçüncü sübstitüente bağlı olarak değiştirilebilir. Merkezî azot atomunun nükleofilikliği arttıkça azot hardallarının reaktivitesi artar.

5.5 Aşağıdaki azot hardalı gruplarının her birinden en reaktif ve en az reaktif olanı seçiniz.

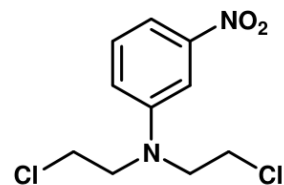
a)



I

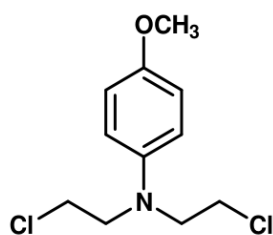


II

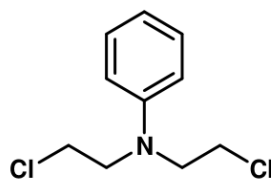


III

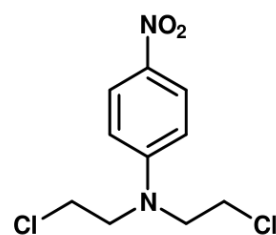
b)



I

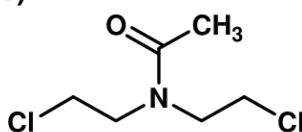


II

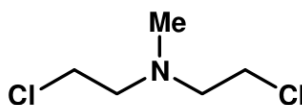


III

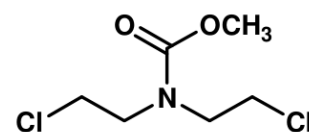
c)



I



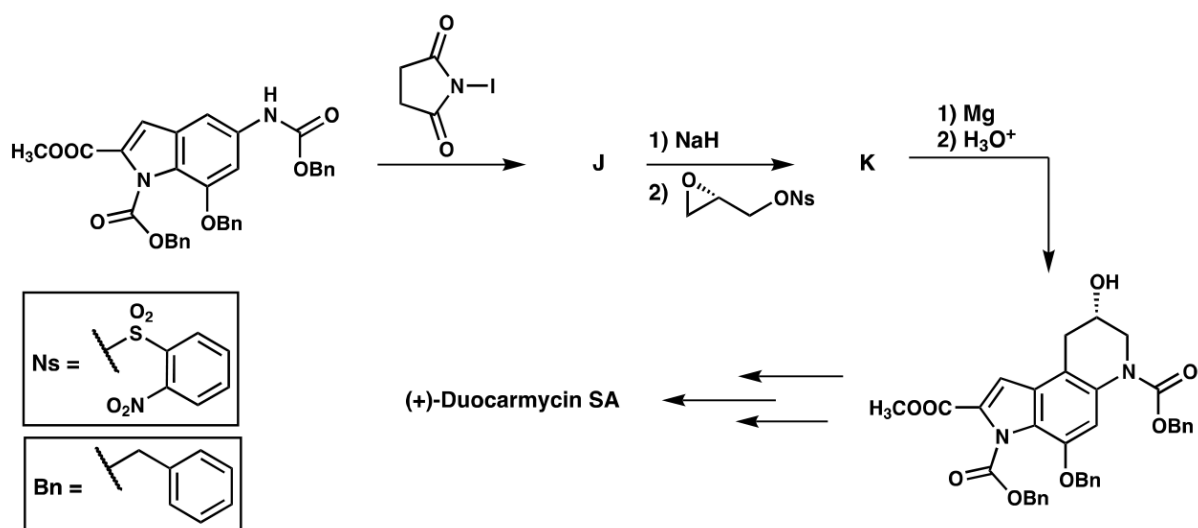
II



III

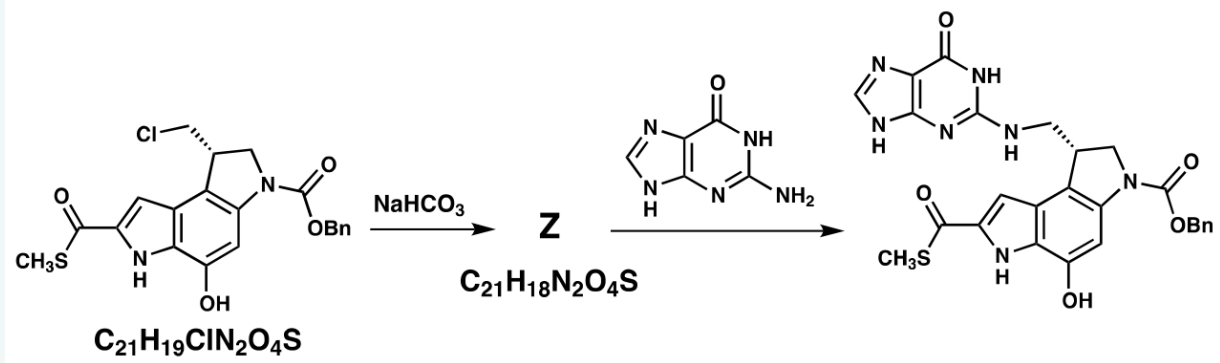
Bazı doğal ürün sınıfları DNA alkilleyicileri olarak etki gösterir ve bu sayede antitümör etkinlikleri nedeniyle kanser tedavisinde kullanılma potansiyeline sahiptir. Bu sınıflardan biri duokarmisinlerdir. Aşağıda doğal ürünün asimetrik total sentezinden bazı basamaklar gösterilmiştir.

5.6 Aşağıdaki şemada yer alan, izole edilebilir J ve K bileşiklerinin yapılarını çiziniz:



Duokarmisinlerin etki mekanizmasını incelemek için bunlarla ilişkili küçük moleküller sentezlenmiştir. Aşağıda gösterilen tiyoester bunlara bir örnektir.

5.7 Reaktif Z ara ürününün yapısını çiziniz.



Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **5.1 — C, sitozin:** NC1=NC(=O)NC=C1.
- **5.2 — Sitozinin yük ayrışması içeren iki rezonans katkı yapısı,** yukarıdaki nötr yapısına ek olarak:

1. Halkaya dıştan bağlı amino azotu pozitif; N-3 negatif: [NH2+]=C1[N-]C(=O)NC=C1.
2. Halkadaki N-1 pozitif; N-3 negatif: NC1=CC=[NH+]C(=O)[N-]1.

- **5.3 — Ürünler şunlardır:**

N²-Metilguanin: CNc1nc2[nH]cnc2c(=O)[nH]1.

Zwitteriyon hâlinde gösterilen S-adenozil-L-homosistein (SAH):

Nc1ncnc2c1ncn2[C@@H]1O[C@H](CSCC[C@H]([NH3+])C(=O)[O-])[C@@H](O)[C@H]1O.

- **5.4 — A, 1-(2-kloroetil)tiiran-1-iyum iyonudur,** üç üyeli halkalı bir sülfonyum iyonudur: ClCC[S+]1CC1. Karşı iyonu klorürdür, [Cl-].

- **5.5 — Reaktivite seçimleri:**

Grup	En reaktif	En az reaktif
a	II: N,N-bis(2-kloroetil)anilin, <chem>ClCCN(CCCl)c1ccccc1</chem>	I: N,N-bis(2-kloroetil)-4-nitroanilin, <chem>ClCCN(CCCl)c1ccc([N+](=O)[O-])cc1</chem>
b	I: N,N-bis(2-kloroetil)-4-metoksianilin, <chem>COc1ccc(N(CCCl)CCl)cc1</chem>	III: N,N-bis(2-kloroetil)-4-nitroanilin, <chem>ClCCN(CCCl)c1ccc([N+](=O)[O-])cc1</chem>
c	II: mekloretoamin, <chem>CN(CCCl)CCl</chem>	I: N,N-bis(2-kloroetil)asetamid, <chem>CC(=O)N(CCCl)CCl</chem>

- **5.6 — J ve K:**

J: metil 7-benziloksi-1-(benziloksikarbonil)-5-[(benziloksikarbonil)amino]-4-iyodo-1H-indol-2-karboksilat. Başlangıç bileşiğinde indolün C-4 konumundaki hidrojenin yerini iyodun aldığı bileşiktir.

COC(=O)c1cc2c(I)c(NC(=O)OCc3ccccc3)cc(OCc3ccccc3)c2n1C(=O)OCc1ccccc1

K: J'nin 5-karbamat grubundaki **N-[(2R)-oksiran-2-ilmetil] türevi**. Hem aril iyodu hem de epoksit korunur.

COC(=O)c1cc2c(I)c(N(C[C@@H]3CO3)C(=O)OCc3ccccc3)cc(OCc3ccccc3)c2n1C(=O)OCc1ccccc1

- **5.7 — Z:** gösterilen seko öncülünün halkalaşmasıyla elde edilen, formülü $C_{21}H_{18}N_2O_4S$ olan, siklopropanla kaynaşmış sikloheksadienon tiyoesteri.

CSC(=O)c1cc2c([nH]1)C(=O)C=C1N(C(=O)OCc3ccccc3)C[C@H]3C[C@@]213

Z'de önceden mevcut olan metin stereomerkezi *S*, siklopropan ve sikloheksadienon halkalarının ortak, yeni tetrahedral karbonu ise *R* konfigürasyonundadır.

Çözüm

5.1

Sitozinin N-3 atomu daha nükleofiliktir.

Nötr sitozin yapısında N-3, imin benzeri bir azottur: ortaklanmamış elektron çifti bir elektrofile bağlanmak için kullanılabilir durumdadır. Amino grubundan ve halka üzerinden elektron verilmesi, bu konumdaki elektron yoğunluğunu daha da destekler.

Timinde, CC1=CNC(=O)NC1=O, N-3, iki karbonil grubu arasında yer alan bir imit azotudur. Ortaklanmamış elektron çifti bu karbonil gruplarına güçlü biçimde delokalize olduğundan alkilasyon için çok daha az kullanılabilir durumdadır.

5.2

Cevaplar bölümünde verilen, yük ayrışması içeren iki katkı yapısı, hiçbir atom veya protonun yeri değiştirilmeden nötr sitozinden elde edilebilir.

Birinci katkı yapısı için:

- Halkaya dıştan bağlı amino azotunun ortaklanmamış elektron çiftini C-4 ile yaptığı bağa aktarınız.
- C-4=N-3 bağının π -elektron çiftini N-3 üzerine taşıyınız.

Halkaya dıştan bağlı azot pozitif, N-3 ise negatif yüklü hâle gelir:

[NH2+]=C1[N-]C(=O)NC=C1.

İkinci katkı yapısı için:

- N-1'in ortaklanmamış elektron çiftini aktararak N-1=C-6 bağı oluşturunuz.
- C-6=C-5 elektronlarını kaydırarak C-5=C-4 bağı oluşturunuz.
- C-4=N-3 elektronlarını N-3 üzerine kaydırınız.

Böylece şu yapı elde edilir:

NC1=CC=[NH+]C(=O)[N-]1.

Her iki katkı yapısı da N-3 üzerinde ek elektron yoğunluğu oluşturur. Bunlar ayrı türler veya tautomerler değil, aynı molekülün rezonans katkı yapılarıdır.

5.3

İşaretli atom, bir halka azotu değil, guaninin **C-2 konumunda halkaya dıştan bağlı amino azotudur**.

Guanin Nc1nc2[nH]cnc2c(=O)[nH]1 yapısındadır. Soruda çizilen protonlanma durumundaki SAM şöyledir:

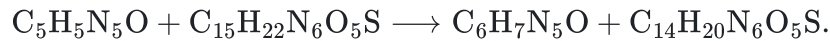
Nc1ncnc2c1ncn2[C@@H]1O[C@H](C[S+](C)CC[C@H](N)C(=O)[O-])[C@@H](O)[C@H]1O.

Guaninin amino azotu, bir S_N2 yer değiştirme tepkimesinde pozitif yüklü kükürde bağlı metil karbonuna saldırır. Metil-kükürt bağı kırılır ve geride nötr bir tiyoeter kükürdü kalır. Ardından gerçekleşen proton aktarımıyla N^2 -metilguanin ve SAH oluşur.

Ürünleri çizmek için:

- Guaninin halkaya dıştan bağlı $-NH_2$ grubunu $-NHCH_3$ ile değiştiriniz.
- Adenozil-kükürt-homosistein bağlantısını koruyarak SAM'den kükürde bağlı metil grubunu çıkarınız.
- Amino asidin ve ribozun tüm stereokimyasını koruyunuz.

SAH, Cevaplar bölümünde verilen zwitteriyon biçiminde gösterildiğinde denkleştirilmiş denklem şöyledir:



Bu gösterim, guaninin azotundan ayrılan protonu da hesaba katar: SAH'nin amino grubu $-NH_3^+$ biçimindeyken karboksilat grubu negatif yüklü kalır.

5.4

Kükürtlü hardal, diğer adıyla bis(2-kloroetil) sülfür, C1CCSCCC1 yapısındadır.

Kükürdün ortaklanmamış bir elektron çifti, kendi kloroetil gruplarından birinin uç karbonuna saldırır. Klorür ayrılır ve kükürt ile bu kolun iki karbon atomundan oluşan üç üyeli bir halka meydana gelir. Kükürt artık üç karbon-kükürt bağına sahiptir ve pozitif yük taşır.

Dolayısıyla A, C1CC[S+]1CC1 yapısındadır ve oluşumu şu şekilde denkleştirilir:



İstenen çizim için bir köşesinde S^+ , diğer iki köşesinin her birinde CH_2 bulunan bir üçgen çiziniz. Geriye kalan $-CH_2CH_2Cl$ kolunu kükürde bağlayınız.

Guanin, bir halka karbonuna saldırarak gerilimli halkayı açabilir. Deprotonlanmanın ardından, gösterilen N^2 -**{2-[(2-kloroetil)sülfanil]etil}guanin** oluşur:

C1CCSCCNc1nc2[nH]cnc2c(=O)[nH]1.

Toplam yer değiştirme tepkimesi şöyledir:



Hidrojen klorürün SMILES gösterimi [H]Cl şeklindedir.

5.5

Merkezî azot, klorürün molekül içi yer değiştirmesi için ortaklanmamış elektron çiftini kullanmalıdır. Bu elektron çiftini daha kullanılabilir hâle getiren sübstitüentler reaktiviteyi artırır; elektron çiftini çeken veya delokalize eden sübstitüentler ise reaktiviteyi azaltır.

(a) Sıralama şöyledir:



II'de nitro sübstitüenti yoktur. III'te meta konumundaki nitro grubu, esas olarak indüktif etkisiyle elektron çeker. I'de para konumundaki nitro grubu ayrıca aromatik halka üzerinden güçlü bir rezonansla elektron çekilmesine olanak tanıyarak hardal azotunun ortaklanmamış elektron çiftinin kullanılabilirliğini azaltır.

Meta bileşiği III, **N,N-bis(2-kloroetil)-3-nitroanilindir**, C1CCN(CCC1)c1cccc([N+](=O)[O-])c1.

Bu nedenle **en reaktif II, en az reaktif ise I'dir.**

(b) Sıralama şöyledir:



I'deki para metoksi grubu, rezonans yoluyla elektron yoğunluğu vererek azotun nükleofilikliğini artırır. Sübstitüe edilmemiş II bileşiği arada yer alır. III'teki para nitro grubu elektron yoğunluğunu güçlü biçimde çeker.

Bu nedenle **en reaktif I, en az reaktif ise III'tür.**

(c) Sıralama şöyledir:



II bir tersiyer alkilamindir; dolayısıyla azotun ortaklanmamış elektron çifti kolayca kullanılabilir durumdadır.

I bir amittir: azotun ortaklanmamış elektron çifti komşu karbonil grubuna güçlü biçimde delokalize olur. III, **metil N,N-bis(2-kloroetil)karbamattır**, COC(=O)N(CCCl)CCCl. III'te metoksi oksijeni de karbonil sistemine elektron verir; bu, I'e kıyasla karbonilin azottan rezonans yoluyla elektron çekmesini azaltır.

Bu nedenle **en reaktif II, en az reaktif ise I'dir.**

5.6

Standart indol numaralandırmasını kullanınız: metil ester C-2'de, korunmuş amino grubu C-5'te ve benziloksi grubu C-7'dedir. Burada **Cbz**, *C(=O)OCc1ccccc1 sübstitüentiyle gösterilen benziloksikarbonili ifade eder; * bağlanma noktasıdır.

J'nin oluşumu. N-İyodosüksinimit, O=C1CCC(=O)N1I, elektrofilik aromatik iyotlanmayı gerçekleştirir.

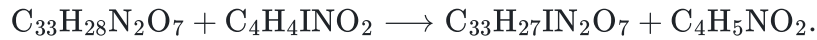
C-4, korunmuş amino sübstitüentine göre orto, benziloksi sübstitüentine göre para konumundadır. Ayrıca bu sübstitüentler arasında yer alan C-6'ya göre sterik engeli daha azdır. C-4'te iyotlanma, sonraki halka kapanması için gerekli aril iyodürü sağlar.

Dolayısıyla J'yi çizmek için başlangıç yapısını kopyalayınız ve C-4 hidrojenini iyotla değiştiriniz.

Başvuru amacıyla, iyotlanmamış başlangıç indolü şöyledir:

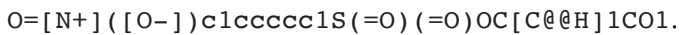


İyotlanmanın diğer ürünü **süksinimittir**, O=C1CCC(=O)N1. Denkleştirilmiş denklem şöyledir:



K'nin oluşumu. Sodyum hidrür, halkaya dıştan bağlı karbamat azotundan protonu uzaklaştırır ve hidrojen açığa çıkar. Oluşan azot nükleofili, glisidil reaktifinin primer karbonundaki nosilat grubunun yerini alır.

Reaktif, **(S)-oksiran-2-ilmetil 2-nitrobenzensülfonat**, diğer adıyla **(S)-glisidil nosilattır**:

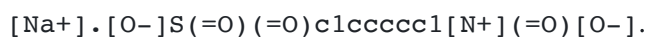


Epoksit bozulmadan kalır. Dolayısıyla J'den K'ye geçişteki değişim tam olarak şöyledir:

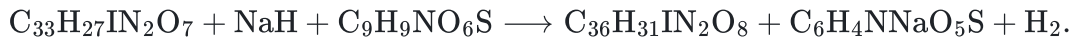


burada bağlanma düzeni ve stereokimya, Cevaplar bölümündeki K'nin SMILES gösterimiyle eksiksiz olarak belirtilmiştir.

Ayrılan grup **sodyum 2-nitrobenzensülfonatu** oluşturur:



Denkleştirilmiş toplam alkilasyon tepkimesi şöyledir:



Yer değiştirme, sülfonatu taşıyan primer karbondaki gerçekleştiğinden epoksit stereomerkezinde inversiyon olmaz. Oksijen içeren sübstitüentin yerini azot içeren bir sübstitüentin alması CIP önceliklerini değiştirdiği için bu merkezin tanımlayıcısı reaktifte *S* iken K'de *R* olur.

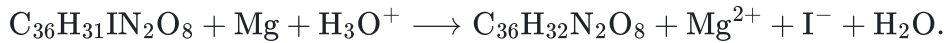
Son halkalaşmayla tutarlılık. Magnezyum, aril karbon-iyot bağına girer. Oluşan karbon nükleofili, daha az sübstitüe epoksit karbonuna molekül içi saldırarak epoksiti açar ve indolün C-4 ve C-5 konumları boyunca kaynaşmış altı üyeli bir halka oluşturur. Asitle son işlem, alkoksiti protonlar.

Soruda çizildiği şekliyle oluşan *S* konfigürasyonlu halkalı sekonder alkol şöyledir:



Stereomerkez ile oksijen arasındaki bağ, halka açılması boyunca korunur. Alkoldeki *S* tanımlayıcısı da değişen CIP önceliklerini yansıtır.

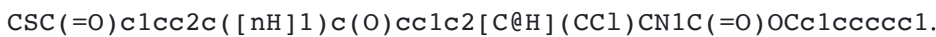
Bu tepkime dizisi için denkleştirilmiş net iyon denklemi şöyledir:



Burada kullanılan küçük türler sodyum hidrür, [Na+] . [H-]; hidrojen, [H][H]; magnezyum, [Mg]; hidronyum, [OH3+]; magnezyum(II), [Mg+2]; iyodür, [I-]; ve su, o şeklindedir.

5.7

Başlangıçtaki **klorometil fenol, diğer adıyla seko tiyoester öncülü**, şöyledir:



Değişimleri tanımlamak için temel indol iskeletinin numaralandırmasını kullanınız. Fenolik oksijen C-7'ye bağlıdır ve C-4 buna göre para konumundadır. Klorometil sübstitüentini taşıyan mevcut stereojenik karbonu *C** ile gösterelim.

Bikarbonat, fenolik protonu uzaklaştırır. Oksijenden aromatik halka üzerinden elektron verilmesi, C-4'te molekül içi karbon alkilasyonuna olanak tanır:

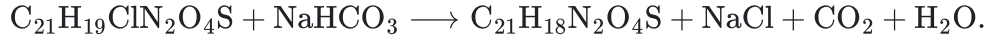
1. Başlangıçtaki fenolik C-7–O bağı bir karbonil bağına dönüşür.
2. C-4, klorometil sübstitüentinin uç karbonuyla yeni bir bağ oluşturur.
3. Klorür ayrılır.
4. Mevcut C-4–*C** ve *C**–metilen bağları, yeni bağla birlikte bir siklopropan oluşturur.

Sonuç olarak **Z, siklopropanla kaynaşmış bir sikloheksadienondur**; oksijen üzerinden halkalaşmış bir eter değildir.

Z'yi tam olarak çizmek için:

- Fenolik –OH grubunu =O ile değiştiriniz.
- Kloru çıkarınız.
- Önceden klor taşıyan karbonu C-4'e bağlayınız.
- C-4'ü tetrahedral hâle getiriniz.
- Kekulé gösteriminde sikloheksadienon çift bağlarını C-5=C-6 ve C-3a=C-7a konumlarına yerleştiriniz.
- Önceden mevcut stereokimyayı koruyunuz ve Z'nin SMILES gösteriminde kodlanan *S*, *R* konfigürasyonunu kullanınız.

Net halkalaşma tepkimesi şöyledir:



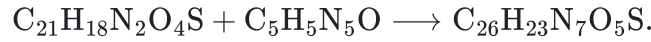
Bu, Z için verilen molekül formülünü tam olarak verir: $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$.

Diğer küçük türler sodyum hidrojen karbonat, $[\text{Na}^+] \cdot \text{O}=\text{C}(\text{O}) [\text{O}^-]$; sodyum klorür, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$; ve karbon dioksit, $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ şeklindedir.

Son olarak guaninin halkaya dıştan bağlı amino azotu, daha az sübstitüe siklopropan karbonuna, yani başlangıçta klor taşıyan karbona saldırır. Bu karbonun C-4 ile olan bağının kırılması, altı üyeli halkanın yeniden aromatiklik kazanmasını sağlar. Proton aktarımı fenolik hidroksil grubunu yeniden oluşturur ve gösterilen **seko tiyoesterin N^2 -guanin katılma ürünü** verir:



Bu katılma tepkimesi, ayrı bir yan ürün olmadan denkleştirilir:

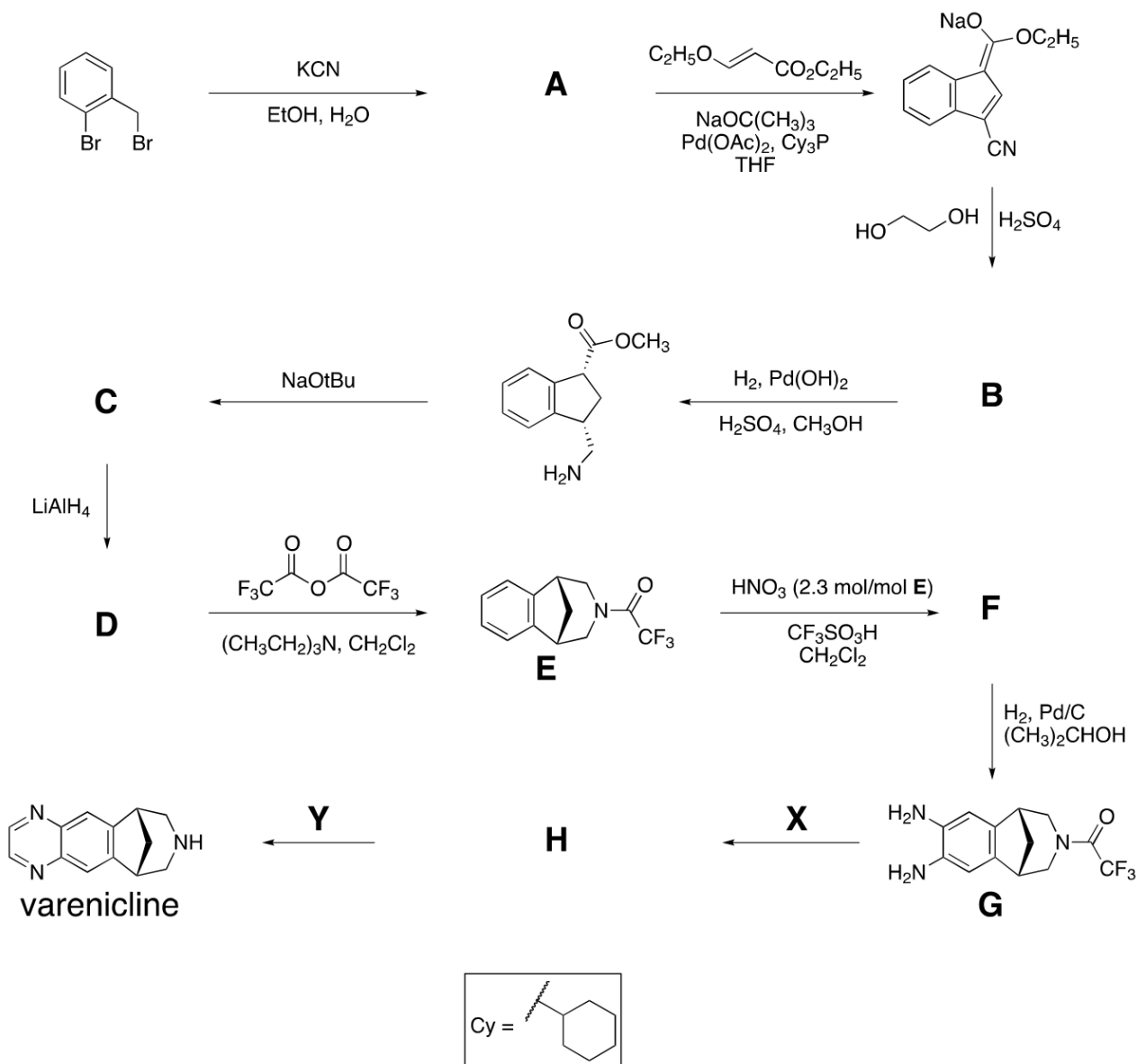


Siklopropan halka geriliminin giderilmesi ve aromatikliğin yeniden kazanılması, Z'nin neden reaktif alkilleyici ara ürün olduğunu açıklar.

Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 6: Vareniklin sentezi

Vareniklin, sigara bağımlılığının ağız yoluyla tedavisi için geliştirilmiştir ve aşağıda gösterilen yolla sentezlenebilir. Bir harfle (**A – H**) belirtilen tüm bileşikler yüksüz, izole edilebilir türlerdir.

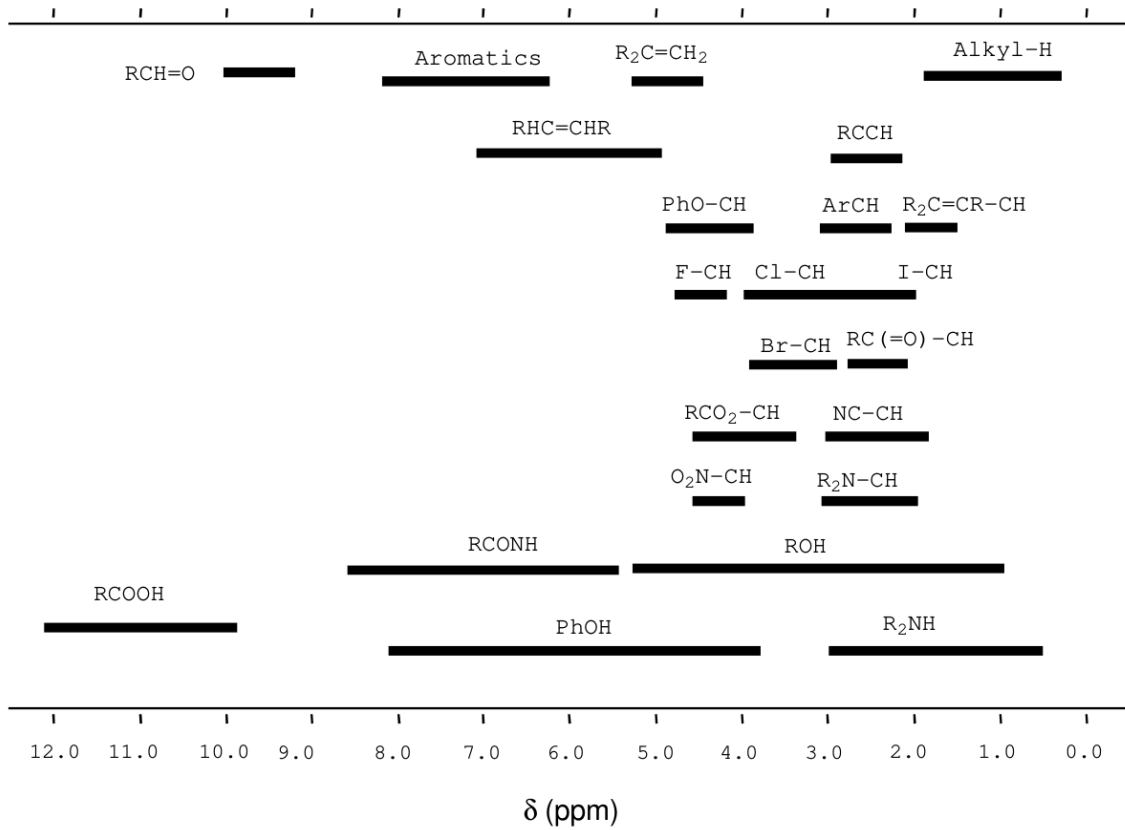


6.1 **A** bileşiği için bir yapı öneriniz.

6.2 Aşağıdaki ^1H -NMR verileriyle uyumlu olacak şekilde **B** bileşiği için bir yapı öneriniz:

δ 7.75 (singlet, 1H), 7.74 (dublet, 1H, $J = 7.9 \text{ Hz}$), 7.50 (dublet, 1H, $J = 7.1 \text{ Hz}$), 7.22 (multiplet, eşdeğer olmayan 2 H), 4.97 (triplet, 2H, $J = 7.8 \text{ Hz}$), 4.85 (triplet, 2H, $J = 7.8 \text{ Hz}$).

¹H NMR Chemical Shift Ranges*



6.3 C, D ve F bileşikleri için birer yapı öneriniz.

6.4 G bileşiğini *varenikline* dönüştürmek için X ve Y reaktiflerini öneriniz ve bu yolda izole edilebilir H ara ürününü belirtiniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 6.1 — A: 2-(2-Bromofenil)asetonitril, N#CCc1ccccc1Br.
- 6.2 — B: 3-(1,3-Dioksolan-2-iliden)-3H-inden-1-karbonitril, halkalı bir keten asetalı: N#CC1=CC(=C2OCCO2)c2ccccc21.
- 6.3:
- C: Köprülü laktam, yani D'nin 2-okso türevi: O=C1NC[C@H]2C[C@@H]1c1ccccc12.
- D: 2,3,4,5-Tetrahidro-1H-1,5-metano-3-benzazepin: c1ccc2c(c1)[C@H]1CNC[C@@H]2C1.
- F: G'deki amino gruplarının bulunduğu konumlarda komşu nitro grupları taşıyan 7,8-dinitro-N-trifloroasetil-D: O=C(C(F)(F)F)N1C[C@H]2C[C@@H](C1)c1cc([N+](=O)[O-])c([N+](=O)[O-])cc12.
- 6.4:
- X: Gliksal (etandial), O=CC=O; örneğin etanol içinde sulu gliksal çözeltisi.
- H: N-Trifloroasetilvareniklin: O=C(C(F)(F)F)N1C[C@H]2C[C@@H](C1)c1cc3nccnc3cc12.

- **Y:** Trifloroasetamidi hidroliz etmek ve vareniklini serbest baz olarak izole etmek için ısıtılarak uygulanan **sulu sodyum hidroksit**, $[Na^+].[OH^-]$.

Stereokimyasal SMILES gösterimleri, gerekli cis köprü düzenini belirtir. Kiral amino ester ve C için birer enantiyomer gösterilmiştir; akiral sentez, bu aşamalarda rasemik ürün verir.

Çözüm

Aşağıdaki denklemler net dönüşümleri betimler; nötr organik ürünlerin reaksiyon sonrası işlemlerden sonra izole edildiği kabul edilir. Denkleştirmelerde yer alan yaygın türler su o, metanol co, etanol cco, moleküler hidrojen $[H][H]$ ve proton $[H^+]$ türleridir.

6.1 — A'nın belirlenmesi

Başlangıç maddesi **1-bromo-2-(bromometil)benzen**, BrCc1ccccc1Br, bileşiğidir.

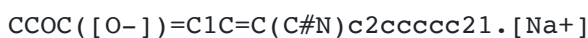
Potasyum siyanür, $[K^+].[C^-]\#N$, **benzilik** bromürün bir S_N2 reaksiyonu ile yer değiştirmesini sağlayan bir karbon nükleofili sağlar. Aktifleştirilmemiş aromatik karbon–brom bağı, sonraki paladyum aracılı reaksiyonda kullanılmak üzere korunur.



Benzen halkasındaki iki sübstitüent orto konumunda kalır. Dolayısıyla A, molekül formülü C_8H_6BrN olan **2-(2-bromofenil)asetonitril** bileşiğidir. Tuz yan ürünü potasyum bromürdür, $[K^+].[Br^-]$.

6.2 — B'nin belirlenmesi

B'den hemen önce çizilen ara ürün, **etil 3-siyano-1H-inden-1-karboksilatın sodyum enolatıdır**:

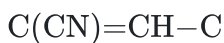


Etilen glikol (etan-1,2-diol), OCCHO, ve asitle muamele, glikolün her iki oksijen atomunu beş üyeli bir dioksolan halkasına dahil eder. Asetal karbonu, **inden iskeletine bağlı ekzosiklik bir çift bağı** koruyarak halkalı keten asetali B'yi oluşturur.

Sodyum karşı iyonu gösterilmediğinde, denkleştirilmiş kondenzasyon reaksiyonu şöyledir:



B'yi tam olarak çizmek için, benzenle kaynaşmış beş üyeli karbosiklik halkayı, benzenle ortak olan iki kaynaşma atomu arasında



dizisi bulunacak şekilde çiziniz. Bu dizideki son karbon, bir $-O-CH_2-CH_2-O^-$ halkasının karbonuna ekzosiklik bir çift bağıyla bağlıdır.

NMR verileri her bir hidrojeni açıklar:

Gözlenen sinyal	B'deki ataması
$\delta 7.75$, singlet, 1H	Beş üyeli halkanın vinilik CH grubu; komşu halka karbonlarının hiçbirisi hidrojen taşımaz
$\delta 7.74$, dublet, 1H ve 7.50 , dublet, 1H	Her biri baskın bir orto eşleşmesi gösteren iki benzen halkası hidrojeni
$\delta 7.22$, multiplet, eşdeğer olmayan 2 H	Benzen halkasının kalan iki hidrojeni
$\delta 4.97$ ve 4.85 , her biri 2H olan tripletler	Dioksolan halkasının iki farklı OCH_2 grubu

Glikolün iki metilen grubu, simetrik olmayan inden parçasına göre farklı ortamlarda bulunur. Her biri komşu metilen grubunun iki hidrojeniyle eşleşir; bu durum, eşleşme sabitleri aynı olan $J = 7.8$ Hz tripletleriyle uyumludur.

Toplam integral

$$1 + 1 + 1 + 2 + 2 + 2 = 9 \text{ hidrojen,}$$

olup $C_{13}H_9NO_2$ ile uyumludur.

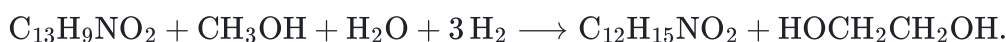
6.3 — C, D ve F'nin belirlenmesi

C'den önce gösterilen amino ester oluşumu. Asidik metanol, B'nin halkalı keten asetalini bir metil estere dönüştürür. Hidrojenasyon, kalan karbosiklik çift bağı indirger ve nitrili bir aminometil grubuna dönüştürür.

Gösterilen ürün **metil cis-3-(aminometil)indan-1-karboksilat**tır:



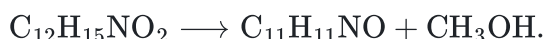
Net denkleştirilmiş reaksiyon şöyledir:



Bir eşdeğer hidrojen halkadaki çift bağı, iki eşdeğer hidrojen ise nitrili indirger.

C: molekül içi laktam oluşumu. Ester ve aminometil sübstituentleri, soruda kesikli çizgili bağlarla belirtildiği gibi **cis** konumundadır. Bu durum onları halkalaşma için uygun bir konuma getirir.

Sodyum tert-bütoksit, $CC(C)(C)[O^-].[Na^+]$, metil esterin molekül içi aminolizini sağlar. Amino azotu, esterin karbonil karbonuna bağlanır ve metanol ayrılır:

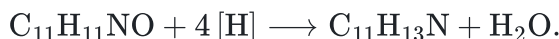


Dolayısıyla C, altı üyeli bir laktam halkası içerir. Bunu çizmek için indan iskeletini koruyunuz ve sübstituent taşıyan iki benzik karbonunu



üzerinden birbirine bağlayınız. Bu benzik karbonlar arasındaki mevcut tek karbonlu köprü korunur. Böylece Cevaplar bölümünde belirtilen köprülü laktam elde edilir.

D: laktamın indirgenmesi. Lityum alüminyum hidrür, $[Li^+].[AlH_4^-]$, karbon–azot iskeletini koruyarak amid karbonilini bir metilen grubuna indirger:



Burada $[H]$, indirgeme ve reaksiyon sonrası işlemlerle sağlanan biçimsel bir indirgeyici hidrojen eşdeğerini belirtir.

Böylece

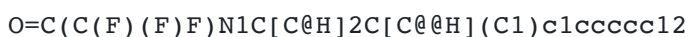


köprüsü



köprüsüne dönüşerek sekonder amin D'yi verir.

F: aromatik dinitrolama. Gösterilen bir sonraki bileşik olan **E, N-trifloroasetil-D'**dir:

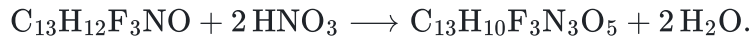


Bunun sonraki hidrojenasyon ürünü olan **G, 7,8-diamino-N-trifloroasetil-D'**dir:



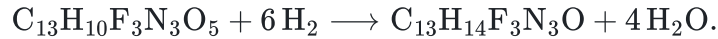
Katalitik hidrojenasyon, aromatik nitro gruplarını amino gruplarına dönüştürür. Dolayısıyla F, **tam olarak G'de amino gruplarını taşıyan aromatik konumlarda iki komşu nitro grubu** içermelidir: benzazepin ana yapısının 7 ve 8 konumları.

Nitrik asitle, $O=[N^+](O^-)O$, gerçekleştirilen nitrolamanın denkleştirilmiş reaksiyonu şöyledir:



E'nin molü başına verilen 2.3 mol nitrik asit, bu iki eşdeğerlik gereksinimle uyumludur.

Ardından F'nin indirgenmesi, gösterilen G'yi verir:

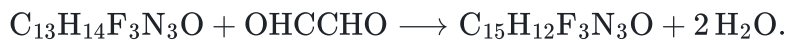


F'yi çizmek için E'nin köprülü iskeletinin tamamını ve N-trifloroasetil grubunu koruyunuz; kaynaşmış doymuş halkanın karşı tarafındaki iki komşu aromatik karbona NO_2 grupları yerleştiriniz.

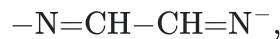
6.4 — X ve Y reaktifleri ve H ara ürünü

X: glioksal ile kinoksalin halkasının oluşturulması.

G, bir **orto aromatik diamin** içerir. Her amino grubu, glioksalın bir aldehit grubuyla kondenzasyona girerek iki imin bağı oluşturur ve iki su molekülü ayrılır:



İki azot atomu ve glioksalın iki karbon atomu, yeni altı üyeli aromatik halkayı tamamlar. Çizimde, iki komşu amino sübstitüenti, uçları komşu benzen karbonlarına bağlı kalacak şekilde

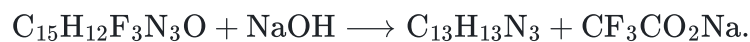


halka yoluna dönüşür.

Köprüdeki azot, trifloroasetil koruyucu grubunu korur; dolayısıyla izole edilebilir ürün **H, N-trifloroasetilvareniklidir**.

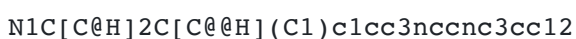
Y: trifloroasetil grubunun uzaklaştırılması.

Sulu sodyum hidroksit, aktifleştirilmiş trifloroasetamidi hidroliz ederek sekonder amini yeniden oluşturur:



Birlikte oluşan ürün **sodyum trifloroasetattır**, $O=C(O^-)C(F)(F)F \cdot [Na^+]$.

Elde edilen **vareniklin**



yapısındadır ve sorudaki son yapıyla uyumlu olarak $C_{13}H_{13}N_3$ molekül formülüne sahiptir.

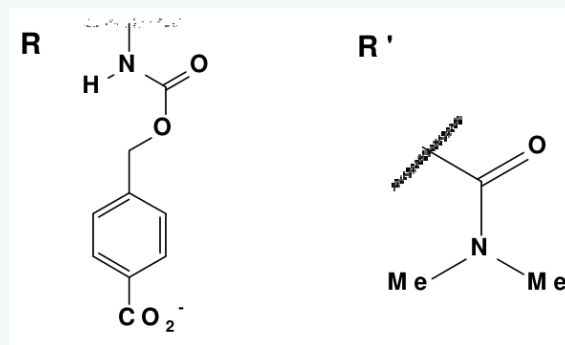
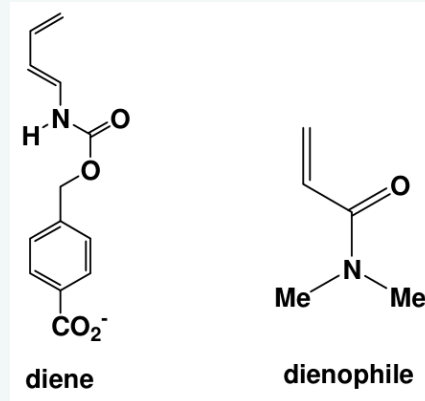
Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 7: Bir Diels–Alder tepkimesi için yapay bir enzim

Aşağıda gösterilen iki substrat molekülünü (dien ve dienofil) bağlamak ve aralarındaki Diels–Alder tepkimesini katalizlemek üzere yapay bir enzim tasarlanmıştır.

a. Bu iki molekülün herhangi bir enzim bulunmadan gerçekleşen Diels–Alder tepkimesinde sekiz olası ürün vardır.

7.1 Birbirinin **bölge izomeri** olan olası ürünlerden herhangi ikisinin yapılarını aşağıda verilen kutulara çiziniz. Çizimlerinizde her ürünün stereokimyasını göstermek için kama (◄) ve kesikli çizgi (···) kullanınız. Moleküllerde tepkimeye doğrudan katılmayan sübstitüentleri temsil etmek için aşağıda gösterilen **R** ve **R'** simgelerini kullanınız.



7.2 Birbirinin **enantiyomeri** olan olası ürünlerden herhangi ikisinin yapılarını aşağıda verilen kutulara çiziniz. Çizimlerinizde her ürünün stereokimyasını göstermek için kama (◄) ve kesikli çizgi (···) kullanınız. **R** ve **R'** simgelerini (7.1) kısmındaki gibi kullanınız.

7.3 Birbirinin **diastereomeri** olan olası ürünlerden herhangi ikisinin yapılarını aşağıda verilen kutulara çiziniz. Çizimlerinizde her ürünün stereokimyasını göstermek için kama (◄) ve kesikli çizgi (···) kullanınız. **R** ve **R'** simgelerini (7.1) kısmındaki gibi kullanınız.

b. Bir Diels-Alder tepkimesinin hızı ve bölge seçiciliği, iki reaktanın elektronik açıdan birbirini ne ölçüde tamamladığına bağlıdır. **a** kısmındaki dienin ve dienofilin yapıları aşağıda verilmiştir.

7.4 Diende elektron yoğunluğu artmış olan ve bu nedenle tepkime sırasında elektron vericisi olarak davranabilen karbon atomunu daire içine alınız. Cevabınızı desteklemek için kutuya dienin bir rezonans yapısını çiziniz. Çizdiğiniz rezonans yapısındaki atomların sıfırdan farklı tüm formal yüklerini belirtiniz.

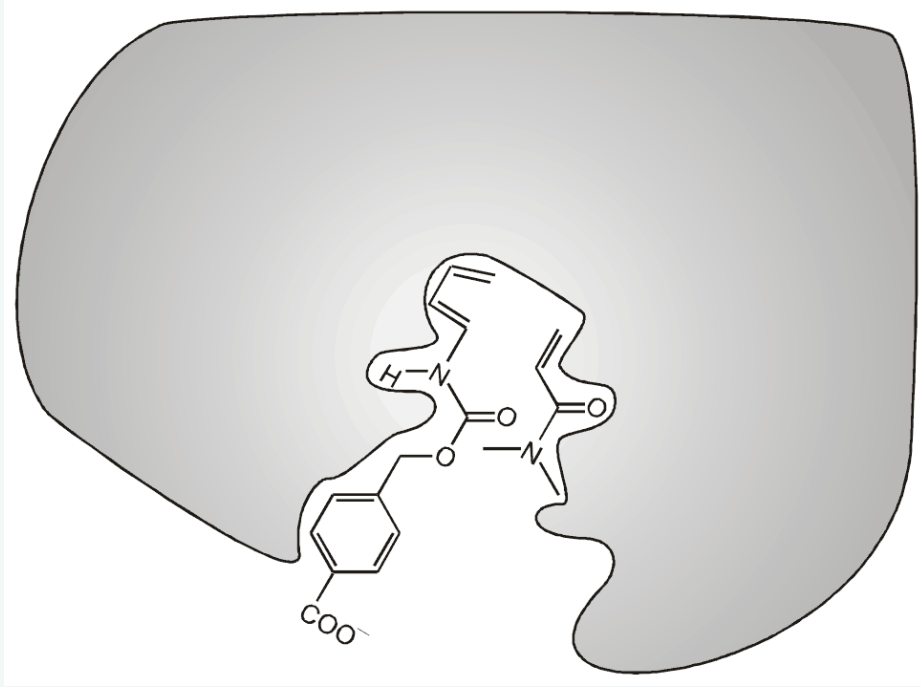
7.5 Dienofilde elektron yoğunluğu azalmış olan ve bu nedenle tepkime sırasında elektron alıcısı olarak davranabilen karbon atomunu daire içine alınız. Cevabınızı desteklemek için kutuya dienofilin bir rezonans yapısını çiziniz. Çizdiğiniz rezonans yapısındaki atomların sıfırdan farklı tüm formal yüklerini belirtiniz.

7.6 (7.4) ve (7.5) kısımlarındaki belirlemelerinize dayanarak, ana ürünü çizip dien ile dienofilin katalizlenmemiş Diels-Alder tepkimesinin bölgesel yönelimini öngörünüz. Çiziminizde ürünün stereokimyasını göstermeniz gerekmez.

c. Aşağıdaki şekil, yapay enzimin aktif bölgesinde ürün oluşumuna yönelik geçiş durumuna girmeden önce bağlanmış hâllerile Diels-Alder reaktanlarını göstermektedir. Gri alan, enzimden alınmış bir kesiti temsil etmektedir. İki molekül gösterilen aktif bölgeye bağlandığında, dienofil kesit düzleminin **altında**,

dien ise kesit düzleminin **üstünde** bulunur.

7.7 Enzimle katalizlenen tepkimenin ürününün yapısını aşağıda verilen kutuya çiziniz. Çiziminizde ürünün stereokimyasını gösteriniz ve **R** ile **R'** simgelerini **a** sorusunda kullandığınız gibi kullanınız.



d. Enzimlerle (yapay veya doğal) ilgili aşağıdaki ifadeleri değerlendiriniz. Her ifadenin Doğru mu Yanlış mı olduğunu belirtiniz ("Doğru" veya "Yanlış" sözcüğünü daire içine alınız).

7.8 Enzimler, geçiş durumuna tepkimenin reaktanlarına veya ürünlerine bağlandıklarından daha sıkı bağlanır.

Doğru Yanlış

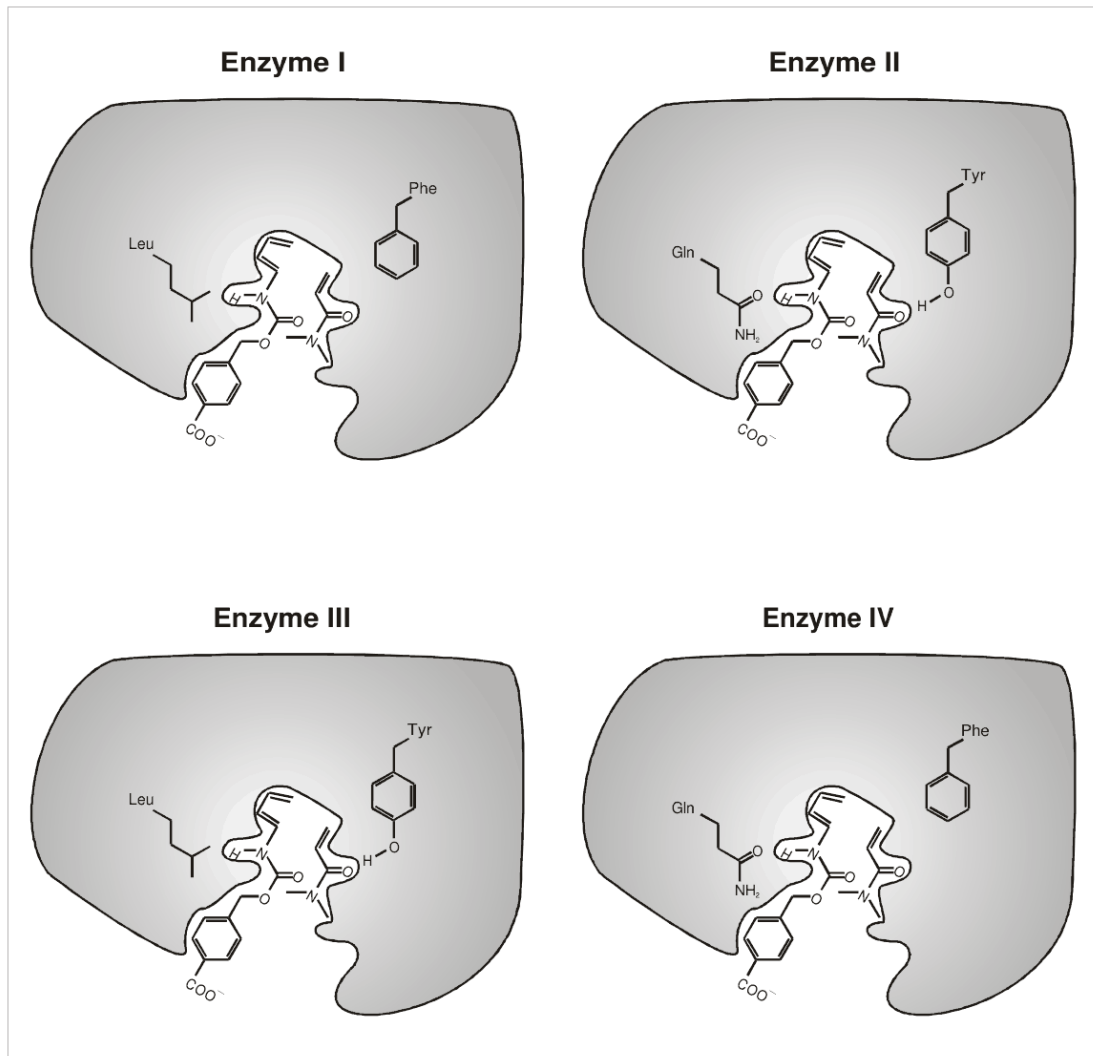
7.9 Enzimler, tepkimenin denge sabitini ürün lehine değiştirir.

Doğru Yanlış

7.10 Enzimatik kataliz, katalizlenmemiş tepkimeye kıyasla tepkimenin aktivasyon entropisini her zaman artırır.

Doğru Yanlış

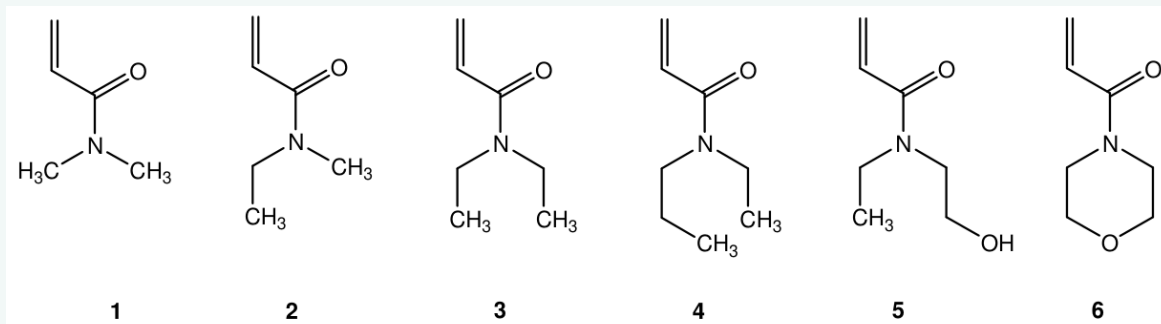
e. Yapay enzimlerin farklı katalitik etkinliklere sahip değiştirilmiş biçimleri hazırlanmıştır (aşağıdaki şekilde gösterilen I, II, III ve IV enzimleri).



Farklı enzimler arasında değişiklik gösteren iki amino asit kalıntısı gösterilmiştir. Reaktanlar enzimin aktif bölgesinde geçiş durumunu oluşturduklarında, gösterilen enzim fonksiyonel gruplarının reaktanların karşılık gelen bölümlerine çok yakın konumlandığını varsayınız.

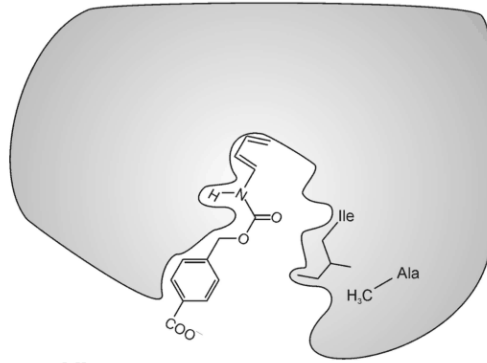
7.11 Bu dört enzimden hangisi, katalizlenmemiş tepkimeye kıyasla Diels-Alder tepkimesinin hızında en büyük artışı sağlar?

f. Yapay **V** ve **VI** enzimlerinin (aşağıya bakınız) substrat özgüllüğü, aşağıda gösterilen **1 - 6** dienofil reaktanları kullanılarak sınanmıştır.

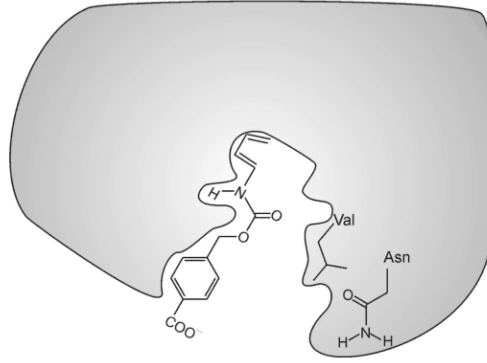


7.12 Yapay **V** enzimi ile katalizlenen tepkime (aşağıya bakınız) en hızlı tepkimeye giren dienofil **#1** olmuştur. Ancak yapay **VI** enzimi, farklı bir dienofilin tepkimesini en hızlı biçimde katalizlemiştir. Yukarıda gösterilen altı dienofilden hangisi, **VI** enzimi ile katalizlenen Diels-Alder tepkimesinde en hızlı tepkimeye girer?

Enzyme V



Enzyme VI



Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

Sübstitüentler, soruda verilen tanımlarını korumaktadır:

- *R*: [(4-karboksilatobenzil)oksikarbonil]amino, parça SMILES gösterimi [*]NC(=O)OCc1ccc(C(=O)[O-])cc1.
- *R'*: N,N-dimetilkarbamoil, parça SMILES gösterimi [*]C(=O)N(C)C.

Burada [*], yapının geri kalanına bağlanma noktasını belirtir. Aşağıdaki ürün adlarında bu tam olarak tanımlanmış sübstitüentler kullanılmıştır; tüm ürün SMILES gösterimleri bunları açıkça içermektedir. Sikloheksen halkasını, çift bağı C1=C2'de ve *R* grubu C3'te olacak şekilde numaralandırınız.

- **7.1:** Uygun bir bölge izomeri çifti şöyledir:

A: cis-(3*R*,4*S*)-3-*R*-4-*R'*-sikloheks-1-en:



B: cis-(3*S*,5*S*)-3-*R*-5-*R'*-sikloheks-1-en:



- **7.2:** **A** ve enantiyomeri **$\bar{A}$** , cis-(3*S*,4*R*)-3-*R*-4-*R'*-sikloheks-1-en:
C1=C[C@H](NC(=O)OCc2ccc(C(=O)[O-])cc2)[C@H](C(=O)N(C)C)CC1
- **7.3:** **A** ve **T**, trans-(3*R*,4*R*)-3-*R*-4-*R'*-sikloheks-1-en:
C1=C[C@@H](NC(=O)OCc2ccc(C(=O)[O-])cc2)[C@H](C(=O)N(C)C)CC1

- **7.4:** Dienin **azottan en uzaktaki uç CH₂ karbonunu** daire içine alınız. Dienin bunu destekleyen, yüklerin ayrıldığı bir rezonans katkı yapısı şöyledir:
[CH2-]C=CC=[NH+]C(=O)OCc1ccc(C(=O)[O-])cc1
- **7.5:** Dienofilin **uç CH₂ karbonunu**, yani karbonil grubuna göre β konumundaki karbonu daire içine alınız. N,N-dimetilprop-2-enamidin bunu destekleyen, yüklerin ayrıldığı bir rezonans katkı yapısı şöyledir:
[CH2+]C=C([O-])N(C)C
- **7.6:** Ana ürünlerdeki bağlanma düzeni, sübstitüentlerin komşu olduğu **3-*R*-4-*R'*-sikloheks-1-en** yapısıdır; stereokimya belirtilmemiştir:
C1=CC(NC(=O)OCc2ccc(C(=O)[O-])cc2)C(C(=O)N(C)C)CC1
- **7.7:** **T**, trans-(3*R*,4*R*)-3-*R*-4-*R'*-sikloheks-1-en:
C1=C[C@H](NC(=O)OCc2ccc(C(=O)[O-])cc2)[C@H](C(=O)N(C)C)CC1
- **7.8: Doğru.**
- **7.9: Yanlış.**
- **7.10: Yanlış.**
- **7.11: II enzimi.**
- **7.12: Dienofil 5**, N-etil-N-(2-hidroksietil)prop-2-enamid:
C=CC(=O)N(CC)CCO

Çözüm

Başlangıç dieni (**4-karboksilatobenzil**) **N-[(1*E*)-buta-1,3-dien-1-il]karbamat**, C=C/C=C/NC(=O)OCc1ccc(C(=O)[O-])cc1 bileşiğidir. Dienofil ise N,N-dimetilakrilamid olarak da adlandırılan **N,N-dimetilprop-2-enamid**, C=CC(=O)N(C)C bileşiğidir.

Dien karbonlarını, azota bağlı uçtan başlayarak D1–D4 şeklinde etiketleyiniz. Böylece iskeleti *R*–D1=D2–D3=D4 olur. Dienofilin karbonile komşu alken karbonunu α , uç alken karbonunu ise β olarak etiketleyiniz.

Siklokatalıma, iki karbon–karbon tek bağı oluşturur, D2=D3 bağına halka çift bağı olarak bırakır ve hiçbir atomun ayrılmasına yol açmaz. Denkleştirilmiş moleküler tepkime denklemi şöyledir:



Aşağıdaki tüm ürün çizim yönergelerinde altıgeni **C1 sol üstte, C2 solda, C3 sol altta, C4 sağ altta, C5 sağda ve C6 sağ üstte** olacak şekilde çiziniz. Çift bağı C1 ile C2 arasına yerleştiriniz. Dolu kama gözlemciye doğru; taralı kama ise gözlemciden uzağa yönelir.

7.1 — Bölge izomerleri

Simetrik olmayan reaktanların birleşmesi için iki olası yönelim vardır:

Yeni bağlar	Üründeki sübstitüentlerin konumları
D1– α ve D4– β	<i>R</i> C3'te ve <i>R'</i> C4'te
D1– β ve D4– α	<i>R</i> C3'te ve <i>R'</i> C5'te

Bunlar farklı bağlanma düzenleri ve dolayısıyla bölge izomerleri verir.

A yapısını, *R* C3'te ve *R'* C4'te olacak ve her ikisi de **taralı kamalarla** gösterilecek şekilde çiziniz. **B** yapısını, *R* C3'te ve *R'* C5'te olacak ve yine her ikisi de **taralı kamalarla** gösterilecek şekilde çiziniz. Her stereomerkezde, açıkça gösterilmeyen hidrojen gözlemciye doğru yönelir.

İlk ürünün tam yapısal adı **(3R,4S)-3-[[(4-karboksilatobenzil) oksikarbonil] amino]-4-(N,N-dimetilkarbamoi) sikloheks-1-en**; ikincisi ise buna karşılık gelen **(3S,5S)-5-(N,N-dimetilkarbamoi)** bölge izomeridir. Tam SMILES gösterimleri cevaplarda verilmiştir.

Her bağlanma düzeninin iki stereojenik merkezi ve dört konfigürasyonu vardır. Mezo biçim bulunmadığından toplam sayı şöyledir:

$$2 \text{ bağlanma düzeni} \times 4 \text{ stereoizomer} = 8.$$

7.2 — Enantiyomerler

Enantiyomerlerin bağlanma düzenleri aynı, her stereojenik merkezdeki konfigürasyonları ise birbirinin tersidir.

Her iki sübstitüenti taralı kamalarla gösterilen **A** ile her iki sübstitüenti dolu kamalarla gösterilen **Ā** yapılarını kullanınız:



Bu yapılar, birbiriyle çakıştırılmayan ayna görüntüleridir. Her merkezde açıkça gösterilmeyen hidrojen, gösterilen sübstitüentin ters yönündedir.

7.3 — Diastereomerler

A ve **T** yapılarını kullanınız. Her ikisinde de *R* C3'te, *R'* ise C4'tedir.

Her iki çizimde de C3–*R* bağı taralı kama olarak koruyunuz. Yalnızca C4–*R'* bağı, **A** yapısındaki taralı kamadan **T** yapısında dolu kamaya dönüştürünüz:



Dolayısıyla **A** cis, **T** ise trans yapıdadır. Aynı bağlanma düzenine sahiptirler ancak birbirlerinin ayna görüntüleri değildirler; bu nedenle diastereomerlerdir.

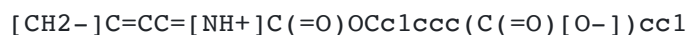
7.4 — Dienin elektronca zengin karbonu

Azotun ortaklanmamış elektron çifti, konjuge diene elektron verebilir. Aşağıdaki değişiklikleri eş zamanlı yaparak destekleyici rezonans katkı yapısını çiziniz:

1. N–D1 bağı bir N=D1 çift bağına dönüştürünüz.
2. D1=D2 bağı π elektronlarını, D2=D3 bağı oluşturacak şekilde kaydırınız.
3. D3=D4 bağı π elektronlarını D4 üzerine kaydırınız.

Ortaya çıkan bağ dizisi N=D1–D2=D3–D4 şeklindedir. Azotun formal yükü +1, uçtaki D4'ün formal yükü ise –1 olur.

Rezonans katkı yapısının tamamı şöyledir:

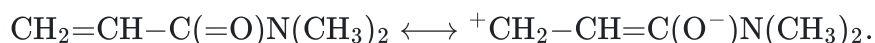


Başlangıçta mevcut olan karboksilat oksijeni de –1 formal yükünü korumalıdır. Dolayısıyla yapının tamamında **sıfırdan farklı üç formal yük** bulunur ve net yük –1 olarak kalır.

Bu katkı yapısı, **azottan uzaktaki uç karbon olan D4'ün** tepkimeye giren elektronca zengin uç olduğunu gösterir.

7.5 — Dienofilin elektronca fakir karbonu

Karbonil ile konjugasyon, uç alken karbonundan elektron yoğunluğu çeker:



Bu katkı yapısını çizmek için alkenin π elektronlarını α karbonu ile karbonil karbonu arasındaki bağa doğru, karbonilin π elektronlarını ise oksijen üzerine kaydırınız.

Ortaya çıkan $[\text{CH}_2+] \text{C}=\text{C}([\text{O}-])\text{N}(\text{C})\text{C}$ katkı yapısında, uçtaki β karbonunun formal yükü $+1$, oksijeninki ise -1 olur. Toplam yük sıfırdır.

Bu nedenle **uçtaki β -CH₂ karbonunu** daire içine alınız.

7.6 — Katalizlenmemiş tepkimenin bölge seçiciliği

Dienin elektronca zengin D4 ucu, tercihen dienofilin elektronca fakir β ucuna bağlanır. Ardından halka kapanması, D1 ile α arasındaki ikinci bağı oluşturur.

R D1'e, R' ise α 'ya bağlı olduğundan, iki süstitüent **komşu** konuma gelir.

R C3'te ve R' C4'te olacak şekilde bir sikloheks-1-en halkası çiziniz; stereokimya belirtmeden normal bağlar kullanınız. Bu, 7.6 cevabında adı ve kodlanmış gösterimi verilen yapısal üründür.

7.7 — Enzimin seçtiği ürün

Bağlanma şeması, D1'i α ile, D4'ü ise β ile hizalayarak süstitüentlerin komşu olduğu aynı bağlanma düzenini verir.

Belirtilen derinlik sıralaması, tepkimeye giren yüzleri de belirler: dienofil, diene düzleminin **altından** yaklaşır. Şekilde gösterilen süstitüent yönelimleri korunduğunda, yukarıda tanımlanan ürün çizim düzeninde şu sonuç elde edilir:

- C3- R : gözlemciden uzağa yönelen **taralı kama**.
- C4- R' : gözlemciye doğru yönelen **dolu kama**.

Sonuç olarak süstitüentler **trans** konumundadır ve ürün **T**, trans-(3R,4R)-3- R -4- R' -sikloheks-1-en olur.

CIP öncelikleri şöyledir:

C3'te: N atomu, $R > \text{C4 yolu} > \text{C2 yolu} > \text{H}$,

C4'te: karbonil C atomu, $R' > \text{C3 yolu} > \text{C5 yolu} > \text{H}$.

Bu öncelikler, belirtilen (3R, 4R) konfigürasyonunu ve 7.7 cevabındaki stereokimyasal SMILES gösterimini verir.

7.8 — Geçiş durumuna bağlanma

Doğru. Geçiş durumunun reaktanlara göre tercihli olarak kararlı hâle getirilmesi, aktivasyon serbest enerjisini düşürür. Enzim katalizinin geçiş durumuna bağlanma ile açıklanmasının temeli budur.

7.9 — Denge sabiti

Yanlış. Bir enzim tepkime hızlarını değiştirir; ancak standart tepkime Gibbs enerjisini veya denge sabitini değiştirmez:

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right).$$

Denge bileşimini değiştirmeden, her iki yönde dengeye ulaşmayı hızlandırır.

7.10 — Aktivasyon entropisi

Yanlış. Kataliz, daha düşük bir aktivasyon serbest enerjisi gerektirir; aktivasyon entropisinin mutlaka daha büyük olması gerekmez:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger.$$

Ön düzenlenme, entropik kaybı azaltabilir; ancak elverişli entalpik etkileşimler de hızlanmayı açıklayabilir. $\Delta S^\ddagger$ 'nin her zaman artması gerekmez.

7.11 — En etkili enzim

II enzimi, birbirini tamamlayan her iki hidrojen bağı etkileşimini de sağlar.

Yan zincir parçası [*]CCC(=O)N olan **glutamin kalıntısı**, dienin N-H grubundan hidrojen bağı kabul eden bir karbonil oksijeni sunar. Bu etkileşim, azotun elektron verici rolünü destekler ve dienin rezonans katkı yapısıyla temsil edilen, gelişmekte olan pozitif karakteri kararlı hâle getirir.

Yan zincir parçası [*]Cc1ccc(O)cc1 olan **tirozin kalıntısı**, fenolik O-H grubundan dienofilin karbonil oksijenine hidrojen bağı verir. Bu etkileşim, dienofilin polarizasyonunu artırır ve oksijen üzerinde gelişmekte olan negatif karakteri kararlı hâle getirir.

Burada yan zincirdeki joker işareti, protein omurgasına bağlanma noktasını belirtir.

Dolayısıyla II enzimi, her iki tepkime ortağının aktivasyonunu bir arada sağlar. III enzimi tirozin etkileşimini, IV enzimi glutamin etkileşimini sağlar; I enzimi ise bu iki polar temasın hiçbirini sağlamaz.

7.12 — VI enziminin tercih ettiği substrat

Tercih edilen substrat **dienofil 5**, N-etil-N-(2-hidroksietil)prop-2-enamid, C=CC(=O)N(CC)CCO bileşiğidir.

Bağlanma cebindeki iki değişiklik bu tercihi açıklar:

- **İzolösin → valin**: yan zincir parçaları [*]C(C)CC yapısından [*]C(C)C yapısına dönüşür. Daha küçük olan valin yan zinciri, daha büyük bir substrat süstitüenti için ek yer sağlar.
- **Alanin → asparajin**: yan zincir parçaları [*]C yapısından [*]CC(=O)N yapısına dönüşür. Asparajinin cebe bakan karbonil oksijeni, bir hidrojen bağı alıcısı sağlar.

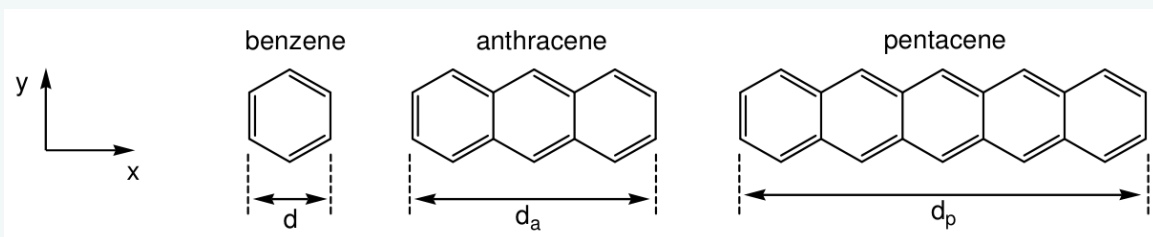
Dienofil 5, daha büyük N-süstitüentleri ile **asparajinin karbonil oksijenine hidrojen bağı verecek** şekilde konumlanmış uç bir hidroksil grubunu bir arada bulundurur.

Dienofil 6 ile arasındaki fark önemlidir: **N-akriloilmorfolin**, C=CC(=O)N1CCOCC1, bir eter oksijenine sahiptir ancak hidroksil hidrojeni içermez. Cebe bakan karbonil oksijenine aynı hidrojen bağı veremez.

Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 8: Doğrusal polisiklik aromatik hidrokarbonlar

Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH'lar), atmosfer kirleticileri, organik ışık yayan diyotların bileşenleri ve yıldızlararası ortamın bileşenleridir. Bu soru, doğrusal PAH olarak adlandırılan, yani genişliği yalnızca bir benzen halkası kadar olan, uzunluğu ise değişen bileşikler ele almaktadır. Yapıları aşağıda gösterilen benzen, antrasen ve pentasen bunların belirli örnekleridir. Bu bileşiklerin fiziksel ve kimyasal özellikleri, π elektron bulutunun molekül boyunca ne ölçüde delokalize olduğuna bağlıdır.



8.1 Benzen halkasının bir ucundan diğer ucuna olan uzaklık $d = 240 \text{ pm}$ 'dir. Bu bilgiyi kullanarak antrasen ve pentasen için yatay (x) eksen boyunca olan uzaklıkları, sırasıyla d_a ve d_p 'yi tahmin edin.

Basitlik açısından, benzenin π elektronlarının bir kare içine hapsedilmiş olarak modellenebileceğini varsayın. Bu modelde PAH'ların konjuge π elektronları, x - y düzlemindeki iki boyutlu dikdörtgen bir kutuda bulunan serbest parçacıklar olarak düşünülebilir.

x ve y eksenleri boyunca uzanan iki boyutlu bir kutudaki elektronların kuantalanmış enerji durumları şu şekilde verilir:

$$E = \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right) \frac{h^2}{8m_e}$$

Bu denklemde n_x ve n_y , enerji durumuna ait kuantum sayılarıdır ve 1 ile ∞ arasındaki tam sayılardır; h Planck sabiti, m_e elektronun kütlesi, L_x ve L_y ise kutunun boyutlarıdır.

Bu soruda PAH'ların π elektronlarını iki boyutlu bir kutudaki parçacıklar olarak ele alın. Bu durumda n_x ve n_y kuantum sayıları birbirinden bağımsızdır.

8.2 Benzen biriminin x ve y boyutlarının her birinin d uzunluğunda olduğunu varsayın. Doğrusal PAH'ların kuantalanmış enerjileri için n_x ve n_y kuantum sayılarının, d uzunluğunun, kaynaşmış halka sayısı w 'nin ve h ile m_e temel sabitlerinin fonksiyonu olan genel bir formül türetin.

Pentaseene ait aşağıdaki enerji düzeyi diyagramı, π elektronlarının bulunduğu tüm düzeylerin ve en düşük boş enerji düzeyinin enerjileri ile n_x, n_y kuantum sayılarını nitel olarak göstermektedir; zıt spinli elektronlar yukarı veya aşağı yönelen oklarla gösterilmiştir. Düzeyler $(n_x; n_y)$ kuantum sayılarıyla etiketlenmiştir.

Pentacene:

—	(3; 2)
↑↓	(9; 1)
↑↓	(2; 2)
↑↓	(1; 2)
↑↓	(8; 1)
↑↓	(7; 1)
↑↓	(6; 1)
↑↓	(5; 1)
↑↓	(4; 1)
↑↓	(3; 1)
↑↓	(2; 1)
↑↓	(1; 1)

8.3 Antrasenin enerji düzeyi diyagramı aşağıda gösterilmiştir. Bazı enerji düzeylerinin aynı enerjiye sahip olabileceğine dikkat edin. Bu diyagramdaki π elektronlarını göstermek için doğru sayıda yukarı ve aşağı yönlü ok çizin. Ayrıca bu diyagramda parantez içindeki boşluklar, belirlemeniz gereken n_x, n_y kuantum sayılarıdır. Bu boşlukları, her dolu enerji düzeyi ve en düşük boş enerji düzeyi (veya düzeyleri) için uygun n_x, n_y değerleriyle doldurun.

Anthracene:

— (;)
— (;) — (;)
— (;)
— (;)
— (;)
— (;)
— (;)
— (;)
— (;)

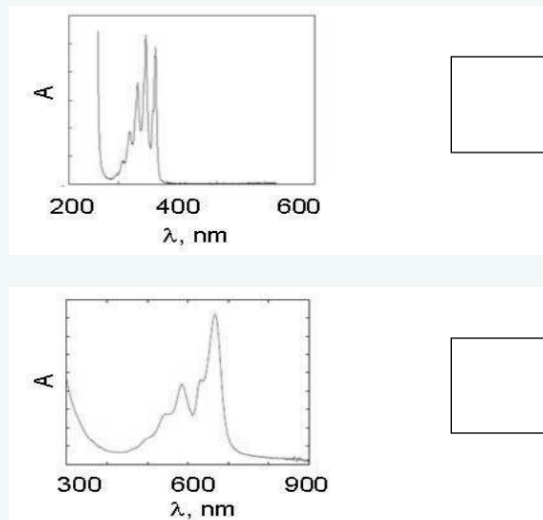
8.4 Bu modeli kullanarak benzen için bir enerji düzeyi diyagramı oluşturun ve uygun enerji düzeylerini elektronlarla doldurun. En düşük boş enerji düzeyi de dahil olmak üzere bu düzeye kadar olan enerji düzeylerini gösterin. Diyagramlarınızda her enerji düzeyini ilgili n_x, n_y değerleriyle etiketleyin. Burada kullanılan kare kutudaki parçacık modelinin diğer modellerle aynı enerji düzeylerini verdiğini varsaymayın.

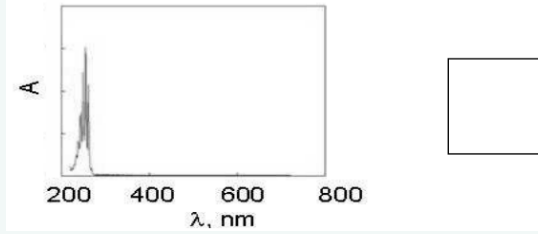
PAH'ların tepkimeye girme eğilimi, çoğu zaman π elektronlarının bulunduğu en yüksek enerji düzeyi ile en düşük boş enerji düzeyi arasındaki ΔE enerji farkıyla ters ilişkilidir.

8.5 Benzen, antrasen ve pentasen için en yüksek dolu ve en düşük boş enerji düzeyleri arasındaki ΔE enerji farkını (joule cinsinden) hesaplayın. Antrasen veya benzen için sırasıyla 8.3 ve 8.4 kısımlarındaki sonuçlarınızı kullanın ya da bu iki molekül için en yüksek dolu enerji düzeyini (2, 2), en düşük boş enerji düzeyini ise (3, 2) olarak alın (bunlar gerçek değerler olmayabilir).

8.6 Benzen (B), antrasen (A) ve pentasen (P), ilgili harfleri aşağıdaki kutuya soldan sağa yerleştirerek artan tepkimeye girme eğilimine göre sıralayın.

8.7 Antrasen (A), benzen (B) ve pentasen (P) elektronik soğurma spektrumları (dalga boyuna karşı molar soğurma katsayısı) aşağıda gösterilmiştir. Kutudaki parçacık modeline ilişkin nitel anlayışınıza dayanarak, her spektrumun sağındaki kutuya uygun harfi yazarak hangi moleküle karşılık geldiğini belirtin.

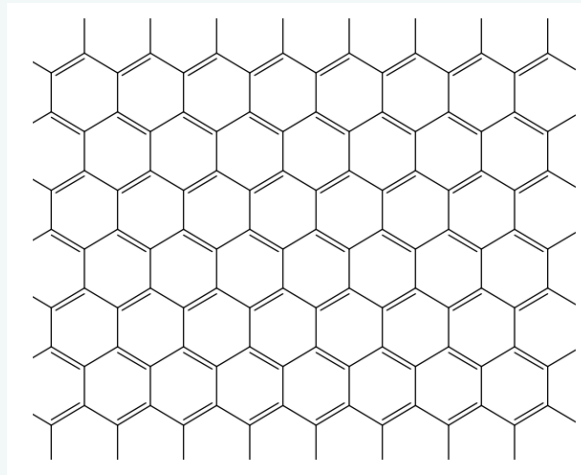




Grafen, karbon atomlarının iki boyutlu bir bal peteği düzeninde dizildiği bir tabakadır. Her iki boyutta da esasen sonsuz uzunluğa sahip bir poliaromatik hidrokarbonun uç bir örneği olarak düşünülebilir. 2010 Nobel Fizik Ödülü, grafen üzerine çığır açan deneyleri nedeniyle Andrei Geim ve Konstantin Novoselov'a verilmiştir.

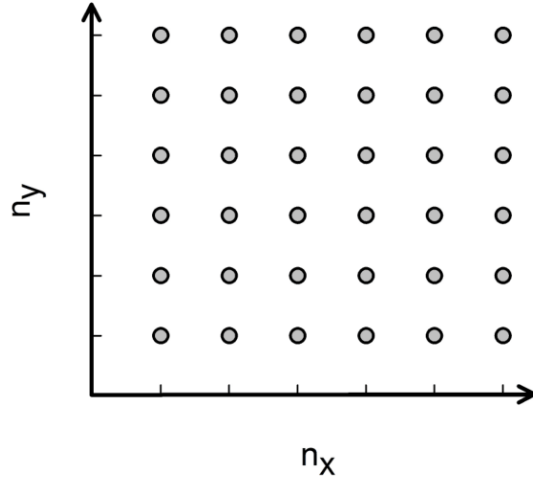
Düzlemsel boyutları $L_x = 25 \text{ nm}$ ve $L_y = 25 \text{ nm}$ olan bir grafen tabakasını ele alın. Bu tabakanın bir bölümü aşağıda gösterilmiştir. Altı karbonlu bir altıgen birimin alanı $\sim 52\,400 \text{ pm}^2$ 'dir.

8.8 ($25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$) boyutlarındaki bir grafen tabakasında bulunan π elektronlarının sayısını hesaplayın. Bu soruda kenar elektronlarını (yani şekildeki tam altıgenlerin dışında kalanları) ihmal edebilirsiniz.



Grafendeki π elektronlarını iki boyutlu bir kutuda bulunan serbest elektronlar olarak düşünebiliriz. Çok sayıda elektron içeren sistemlerde tek bir en yüksek dolu enerji düzeyi yoktur. Bunun yerine, hemen hemen aynı enerjiye sahip çok sayıda durum vardır ve bunların üzerindeki diğer durumlar boştur. Bu en yüksek dolu durumlar, Fermi düzeyi olarak adlandırılan düzeyi belirler. Grafendeki Fermi düzeyi, n_x ve n_y kuantum sayılarının birden fazla birleşiminden oluşur.

8.9 $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$ boyutlarındaki kare grafen tabakası için Fermi düzeyinin enerjisini en düşük dolu düzeye göre belirleyin. En düşük dolu düzeyin enerjisi sıfırdan farklıdır; ancak bu enerji ihmal edilebilir ve sıfır kabul edilebilir. Bu soruyu çözmek için (n_x, n_y) kuantum durumlarını iki boyutlu bir ızgara üzerinde noktalar olarak göstermek (aşağıdaki gibi) ve enerji düzeylerinin elektron çiftleriyle nasıl dolduğunu düşünmek yararlı olabilir. Elektron sayısı için 8.8 kısmındaki sonucunuzu veya 1000 değerini kullanın (bu, gerçek değer olmayabilir).



8.10 Grafen benzeri malzemelerin iletkenliği, en düşük boş ve en yüksek dolu enerji düzeyleri arasındaki enerji farkıyla ters ilişkilidir. PAH'lardaki ve grafendeki π elektronlarına ilişkin analizinizden ve anlayışınızdan yararlanarak, belirli bir sıcaklıkta $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$ boyutlarındaki kare bir grafen tabakasının iletkenliğinin, $1 \text{ m} \times 1 \text{ m}$ boyutlarındaki kare bir grafen tabakasının (bugüne kadar elde edilen en büyük tabakanın) iletkenliğinden daha az mı, ona eşit mi yoksa ondan daha fazla mı olduğunu öngörün. Doğru cevabı daire içine alın:

less

equal

greater

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

Metin boyunca kullanılan molekül tanımlayıcıları: **benzen (B)**, c1ccccc1; **antrasen (A)**, c1ccc2cc3ccccc3cc2c1; **pentasen (P)**, c1ccc2cc3cc4cc5ccccc5cc4cc3cc2c1.

$E_0 = \hbar^2 / (8m_e d^2)$ olarak tanımlayalım.

• **8.1:** $d_a = 720 \text{ pm}, \quad d_p = 1200 \text{ pm}.$

• **8.2:** $E_{n_x, n_y} = \frac{\hbar^2}{8m_e d^2} \left(\frac{n_x^2}{w^2} + n_y^2 \right).$

• **8.3:** Artan enerji sırasına göre, ikişer elektronla dolu durumlar şunlardır:

$$(1, 1), (2, 1), (3, 1), (4, 1), (5, 1), (1, 2), (2, 2).$$

En düşük boş durumlar, dejenere $(6, 1), (3, 2)$ çiftidir. Basılı diyagramdaki en üstte bulunan ek çizgi $(4, 2)$ durumudur ve o da boştur.

• **8.4:** $2E_0$ enerjisindeki $(1, 1)$ durumu $\uparrow\downarrow$ içerir; $5E_0$ enerjisindeki dejenere $(1, 2)$ ve $(2, 1)$ durumlarının her biri $\uparrow\downarrow$ içerir; $8E_0$ enerjisindeki $(2, 2)$ durumu boştur.

• **8.5:** $\Delta E_B = 3.14 \times 10^{-18} \text{ J}, \quad \Delta E_A = 5.81 \times 10^{-19} \text{ J}, \quad \Delta E_P = 1.26 \times 10^{-19} \text{ J}.$

• **8.6:** Artan tepkimeye girme eğilimi: $B < A < P.$

- 8.7: Yukarıdan aşağıya spektrumlar: A, P, B .
- 8.8: $N_\pi \approx 2.4 \times 10^4$ elektron.
- 8.9: $E_F - E_{1,1} \approx 1.46 \times 10^{-18} \text{ J}$.
- 8.10: daha az seçeneğini daire içine alın.

Çözüm

8.1

Komşu halkalar dikey bir kenarı ortak kullandığından, eklenen her halka yatay uzunluğu d kadar artırır. Dolayısıyla,

$$d_a = 3d = 3(240 \text{ pm}) = 720 \text{ pm},$$

$$d_p = 5d = 5(240 \text{ pm}) = 1200 \text{ pm}.$$

8.2

w halka içeren doğrusal bir PAH için öngörülen kutu boyutları şöyledir:

$$L_x = wd, \quad L_y = d.$$

Verilen enerji ifadesinde yerine koyulduğunda şu sonuç elde edilir:

$$E_{n_x, n_y} = \frac{h^2}{8m_e} \left(\frac{n_x^2}{w^2 d^2} + \frac{n_y^2}{d^2} \right) = \frac{h^2}{8m_e d^2} \left(\frac{n_x^2}{w^2} + n_y^2 \right).$$

Böylece, $E_0 = h^2/(8m_e d^2)$ olmak üzere,

$$\frac{E_{n_x, n_y}}{E_0} = \frac{n_x^2}{w^2} + n_y^2.$$

8.3

Her karbon atomu bir π elektronu sağlar. İlk halka altı karbon atomu içerir ve kaynaşmış her ek halka dört karbon atomu ekler; dolayısıyla,

$$N_\pi = 6 + 4(w - 1) = 4w + 2.$$

Antrasen, $C_{14}H_{10}$, için $w = 3$ 'tür ve dolayısıyla 14 π elektronu vardır. Her uzaysal durum zıt spinli iki elektron barındırır; bu nedenle en düşük enerjili yedi uzaysal durum ikişer elektronla doludur.

Antrasen için,

$$\frac{E}{E_0} = \frac{n_x^2}{9} + n_y^2.$$

Bu tabloyu yukarıdan aşağıya okuyarak basılı diyagramı aşağıdaki gibi doldurun:

E/E_0	Durum (n_x, n_y)	Elektron okları
52/9	(4, 2)	Boş
5	(6, 1) ve (3, 2), yan yana	İkisi de boş
40/9	(2, 2)	$\uparrow\downarrow$
37/9	(1, 2)	$\uparrow\downarrow$
34/9	(5, 1)	$\uparrow\downarrow$
25/9	(4, 1)	$\uparrow\downarrow$

E/E_0	Durum (n_x, n_y)	Elektron okları
2	(3, 1)	$\uparrow\downarrow$
13/9	(2, 1)	$\uparrow\downarrow$
10/9	(1, 1)	$\uparrow\downarrow$

En düşük enerjili iki boş durumun enerjileri eşittir, çünkü

$$\frac{E_{6,1}}{E_0} = \frac{36}{9} + 1 = 5, \quad \frac{E_{3,2}}{E_0} = \frac{9}{9} + 4 = 5.$$

Dolayısıyla en yüksek dolu durum (2, 2), en düşük boş durumlar ise (6, 1) ve (3, 2)'dir. Diyagramda bunların soldan sağa sıralaması değiştirilebilir.

8.4

Benzenin, C_6H_6 , altı π elektronu vardır. $w = 1$ olduğundan,

$$\frac{E}{E_0} = n_x^2 + n_y^2.$$

İstenen diyagramda üç farklı enerji yüksekliği bulunur:

E/E_0	Durum(lar)	Elektron okları
8	(2, 2)	Boş
5	(1, 2) ve (2, 1), yan yana	Her birinde $\uparrow\downarrow$
2	(1, 1)	$\uparrow\downarrow$

$2E_0$ 'da bir dolu çizgi, aynı $5E_0$ yüksekliğinde iki dolu çizgi ve $8E_0$ 'da bir boş çizgi çizin. Altı elektron, ilk üç uzaysal durumu tamamen doldurur.

8.5

Standart sabitler

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}, \quad m_e = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg},$$

ve $d = 240 \times 10^{-12} \text{ m}$ kullanıldığında,

$$E_0 = \frac{h^2}{8m_e d^2} \approx 1.046 \times 10^{-18} \text{ J}.$$

Benzen için en yüksek dolu düzeyin enerjisi $5E_0$, en düşük boş düzeyin enerjisi ise $8E_0$ 'dir. Böylece,

$$\Delta E_B = (8 - 5)E_0 = 3E_0 = \boxed{3.14 \times 10^{-18} \text{ J}}.$$

Antrasen için en yüksek dolu düzeyin enerjisi $(40/9)E_0$, en düşük boş düzeyin enerjisi ise $5E_0$ 'dir.

Dolayısıyla,

$$\Delta E_A = \left(5 - \frac{40}{9}\right)E_0 = \frac{5}{9}E_0 = \boxed{5.81 \times 10^{-19} \text{ J}}.$$

Pentasen, $C_{22}H_{14}$, için $w = 5$ 'tir. Verilen diyagramında en yüksek dolu durum (9, 1), en düşük boş durum ise (3, 2) olarak gösterilmiştir:

$$E_{H,P} = \left(\frac{81}{25} + 1\right)E_0 = \frac{106}{25}E_0,$$

$$E_{L,P} = \left(\frac{9}{25} + 4\right)E_0 = \frac{109}{25}E_0.$$

Dolayısıyla,

$$\Delta E_P = \left(\frac{109 - 106}{25} \right) E_0 = \frac{3}{25} E_0 = \boxed{1.26 \times 10^{-19} \text{ J}}.$$

8.6

Hesaplanan enerji farkları şu bağıntıyı sağlar:

$$\Delta E_B > \Delta E_A > \Delta E_P.$$

Tepkimeye girme eğilimi ile enerji farkı arasında belirtilen ters ilişki kullanıldığında, artan tepkimeye girme eğilimine göre sıralama şöyledir:

$$\boxed{\text{benzen} < \text{antrasen} < \text{pentasen}}.$$

Soldan sağa **B A P** yazın.

8.7

Konjuge sistemin boyutunun artması, genellikle ilgili uyarılma enerjilerini azaltır. Soğurulan bir fotonun enerjisi

$$E_{\text{photon}} = \frac{hc}{\lambda},$$

olduğundan, daha küçük uyarılma enerjileri daha uzun dalga boylarına karşılık gelir.

Bu nedenle spektrumlar aşağıdaki şekilde eşleştirilir:

Spektrum	Eşleştirme	Gerekçe
Üst	A — antrasen	Soğurma, yaklaşık 300–400 nm olmak üzere orta uzunluktaki dalga boylarına kadar uzanır.
Orta	P — pentasen	Soğurma, görünür bölgede en uzağa, yaklaşık 600–700 nm'ye kadar uzanır.
Alt	B — benzen	Soğurma en kısa dalga boylarında, morötesi bölgede gerçekleşir.

Böylece yukarıdan aşağıya harfler **A, P, B** olur.

8.8

Grafen, karbon atomlarından oluşan geniş bir düzlemsel bal peteği ağıdır. Soruda sonlu bir moleküler sınır belirtilmediğinden, tabaka için tek bir sonlu moleküler SMILES gösterimi yoktur.

İç kısımdaki her karbon atomu üç altıgene aittir. Bu nedenle her altıgene

$$6 \left(\frac{1}{3} \right) = 2$$

karbon atomu ve dolayısıyla iki π elektronu düşer.

Tabakanın alanı şöyledir:

$$A = (25\,000 \text{ pm})^2 = 6.25 \times 10^8 \text{ pm}^2.$$

Yaklaşık altıgen sayısı şöyledir:

$$N_{\text{hex}} = \frac{6.25 \times 10^8 \text{ pm}^2}{52\,400 \text{ pm}^2} = 1.19275 \times 10^4.$$

Dolayısıyla,

$$N_{\pi} = 2N_{\text{hex}} = 2.38550 \times 10^4 \approx \boxed{2.4 \times 10^4 \text{ elektron}}.$$

8.9

Kenar uzunluğu L olan bir kare için,

$$E_{n_x, n_y} = \frac{h^2}{8m_e L^2} (n_x^2 + n_y^2).$$

Dolayısıyla eş enerjili durumlar (n_x, n_y) düzleminde çemberler üzerinde yer alır. Her iki kuantum sayısı da pozitif olduğundan, dolu durumlar düzlemin pozitif çeyreğinde bulunur.

Fermi enerjisinde dolu bölgenin yarıçapını

$$R_F^2 = n_x^2 + n_y^2$$

ile tanımlayalım. Çok sayıda dolu durum olduğunda, bunların sayısı yaklaşık olarak bir çeyrek dairenin alanına eşittir:

$$N_{\text{spatial}} \approx \frac{\pi R_F^2}{4}.$$

Her uzaysal durum iki elektron barındırdığından,

$$N_\pi \approx 2 \frac{\pi R_F^2}{4} = \frac{\pi R_F^2}{2},$$

ve dolayısıyla,

$$R_F^2 \approx \frac{2N_\pi}{\pi}.$$

Enerji ifadesinde yerine koyulduğunda şu sonuç elde edilir:

$$E_F \approx \frac{h^2}{8m_e L^2} \frac{2N_\pi}{\pi} = \boxed{\frac{h^2 N_\pi}{4\pi m_e L^2}}.$$

Yuvarlanmamış elektron sayısı kullanıldığında,

$$E_F \approx \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J s})^2 (2.38550 \times 10^4)}{4\pi (9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}) (25 \times 10^{-9} \text{ m})^2} \approx 1.464 \times 10^{-18} \text{ J}.$$

En düşük durum $(1, 1)$ 'dir ve enerjisi şöyledir:

$$E_{1,1} = \frac{h^2}{4m_e L^2} \approx 1.93 \times 10^{-22} \text{ J}.$$

Bu değer, belirtildiği gibi E_F 'ye kıyasla ihmal edilebilir. Böylece,

$$\boxed{E_F - E_{1,1} \approx 1.46 \times 10^{-18} \text{ J}}.$$

8.10

8.9'daki durum sayımı sonucu şu şekilde yazılabilir:

$$N(E) \approx \frac{4\pi m_e A}{h^2} E.$$

Dolayısıyla mevcut durumların yoğunluğu tabaka alanıyla orantılıdır. Daha büyük bir tabakada Fermi enerjisi yakınındaki düzeyler birbirine çok daha yakındır ve dolu ile boş düzeyler arasındaki karakteristik enerji farkı daha küçüktür.

Sabit elektron yoğunluğunda Fermi enerjisi yaklaşık olarak sabit kalsa da tabaka büyüdükçe düzeyler arasındaki aralık azalır. Soruda belirtilen enerji farkı ile iletkenlik arasındaki ters ilişkiye göre, daha küçük tabakanın iletkenliği daha düşüktür:

$$\sigma_{25\text{ nm} \times 25\text{ nm}} < \sigma_{1\text{ m} \times 1\text{ m}}.$$

Daha az seçeneğini daire içine alın.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.