

IChO 2023

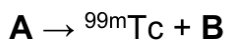
Teorik sorular ve çözümler · Zürih, İsviçre · 10 teori sorusu, tam çözümleriyle

eulersolve.org/icho/2023/

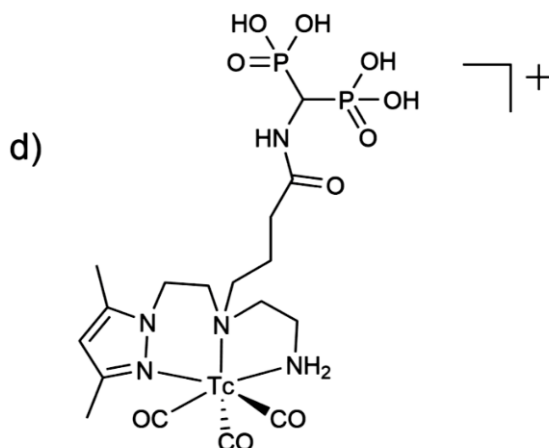
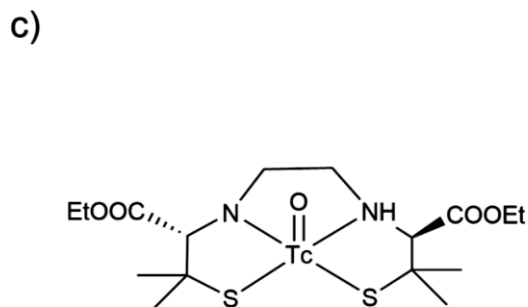
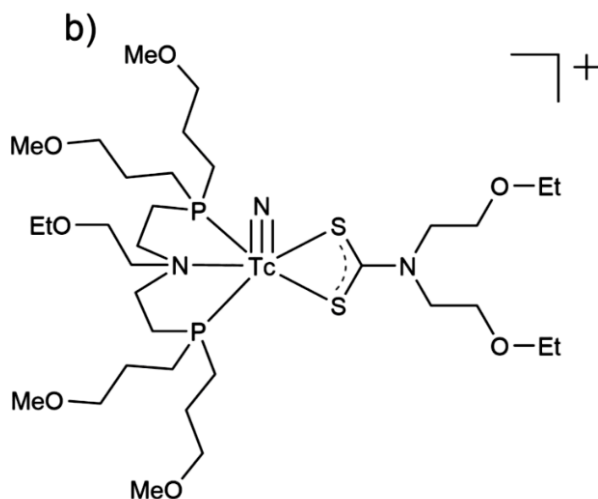
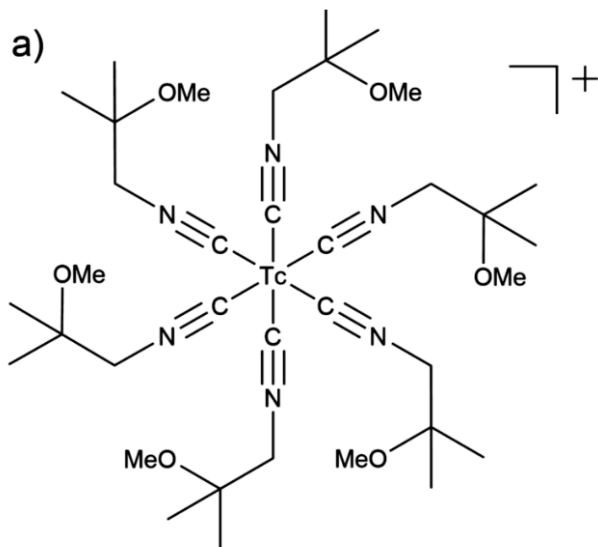
Soru 1: Moleküler Görüntüleme

Moleküler görüntüleme, tıbbi tanıda güçlü bir araçtır. ^{99g}Tc (g = temel durum) izotopunun nükleer izomeri ^{99m}Tc (m = metastabil), radyogörüntüleme için mükemmel ışıyım özelliklerine (γ yayıcısı, $t_{1/2} = 6.015$ h) sahiptir. ^{99m}Tc , teknesyum jeneratörü adı verilen bir düzenekte bir ana nüklidin β^- bozunmasıyla, ^{99m}Tc -perteknetat [$^{99m}\text{TcO}_4$] $^-$ olarak elde edilir.

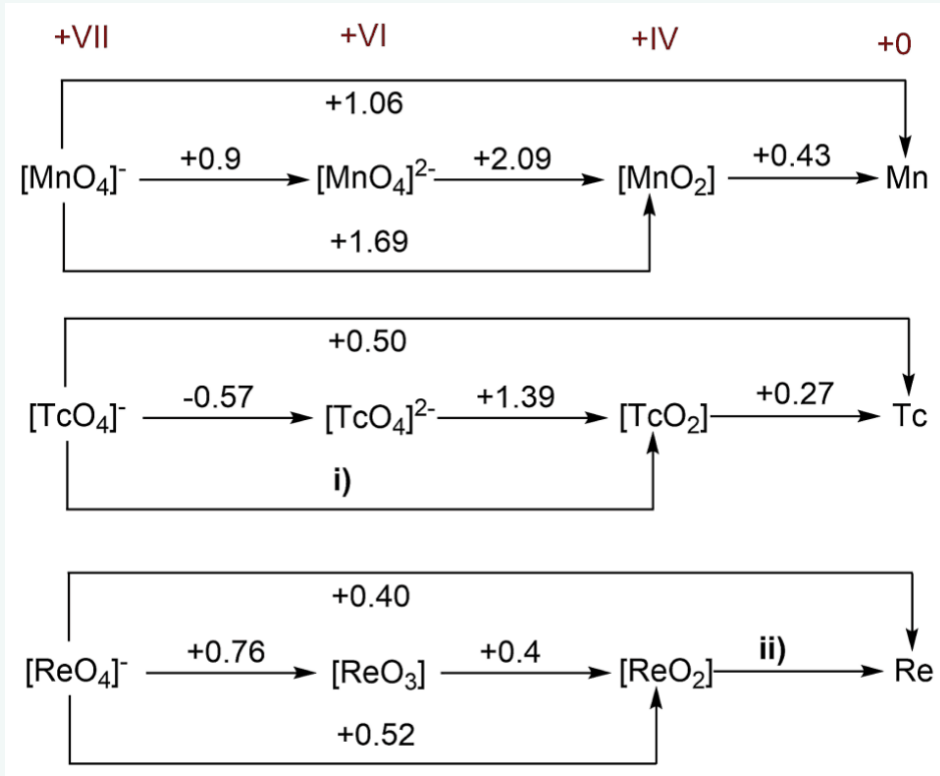
1.1 ^{99m}Tc 'nin ana nüklidini (A) ve yayımlanan parçacığı (B) belirleyiniz.



1.2 Aşağıdaki ^{99m}Tc problemlerinde radyoaktif metalin yükseltgenme basamaklarını belirtiniz.



Yedinci grup elementleri mangan (Mn), teknesyum (Tc) ve renyumun (Re) redoks potansiyelleri, periyodik tablolardaki genel eğilimi izler (aşağıdaki **Şekil 2**'ye bakınız).



Şekil 2

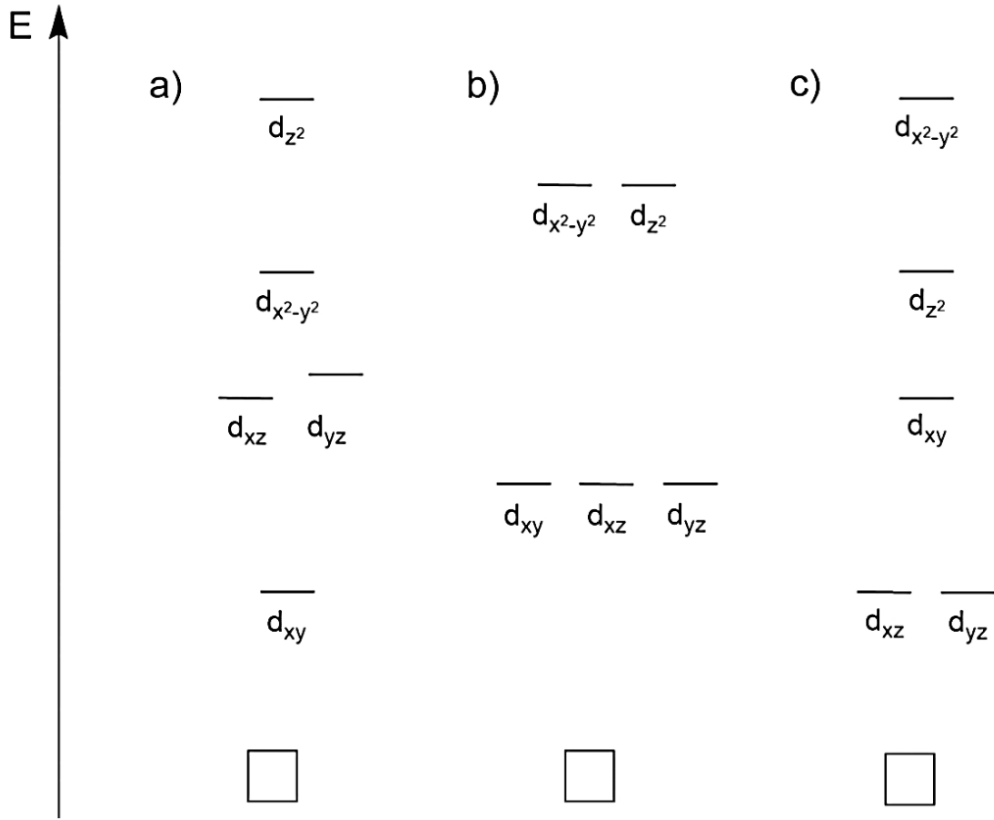
1.3 Eksik olan iki redoks potansiyelini, i ve ii'yi hesaplayınız.

1.4 $[\text{MnO}_4]^-$, $[\text{TcO}_4]^-$ ve $[\text{ReO}_4]^-$ iyonlarını karşılaştırınız. En güçlü yükseltgeni seçiniz.

1.5 Soru kâğıdındaki Şekil 2'de verilen değerlere dayanarak, asidik koşullarda TcO_2 'nin Tc ve TcO_4^{2-} oluşturacak şekilde disproporsiyonlaşmaya uğrayıp uğramayacağını seçiniz.

Uç konumda bir okso ($\text{O}=\text{O}$) veya nitrido ligandı ($\text{N}\equiv\text{N}$) içeren, +V yükseltgenme basamağındaki Tc ve Re kompleksleri (d^2 sistemleri) diyamanyetiktir. Aşağıdaki şema, üç olası moleküler orbital enerji diyagramını göstermektedir.

1.6 Gözlenen diyamanyetizmayı hangi orbital enerji diyagramının açıkladığını seçiniz. İlgili elektron dizilimini doğru diyagrama çizin.



$((\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N})[^{99g}\text{TcO}_4]$ renksiz bir tozdur. Derişik HCl eklenmesiyle, ^{99g}Tc kimyasında yaygın olarak kullanılan bu başlangıç bileşii, yeşil renkli $((\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N})[^{99g}\text{TcOCl}_4]$ kompleksine dönüştürölür.

1.7 İyonların veya nötr moleküllerin formüllerini kullanarak hem yükseltgenme hem de indirgenme yarı tepkimelerini ve toplam redoks tepkimesini yazınız.

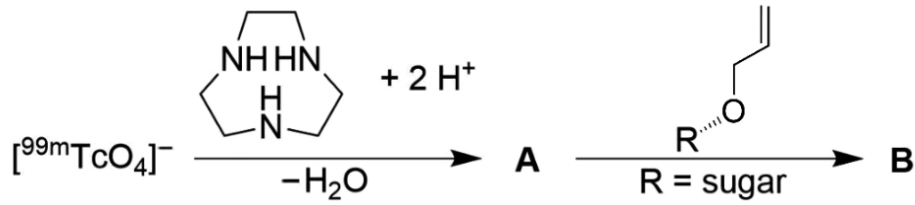
Kliniklerde kullanılan tüm ^{99m}Tc radyoizleyicileri, ticari kitler kullanılarak "tek kap" tepkimeleriyle hazırlanır. Tipik olarak ($^{99m}\text{Tc } t_{1/2} = 6.015 \text{ h}$), bir ^{99m}Tc jeneratörünün elüatı 12.5 GBq aktiviteye sahiptir (GBq = gigabekerel = saniyede 10^9 bozunma).

1.8 Bu tür örneklerde kaç mol ^{99m}Tc bulunduğunu hesaplayınız.

Standart görüntölleme için hastaya yaklaşık 200 MBq ^{99m}Tc uygulanır.

1.9 Vücuttan atılım yoluyla hiçbir aktivite kaybı olmadığını varsayınız. Enjekte edilen aktivitenin başlangıç aktivitesinin %1'inin altına düşmesi için hastanın kaç saat beklemesi gerektiğini hesaplayınız.

Radyoaktif metallerin biyokonjugasyonu kimyasal açıdan zorluk taşır. Yakın tarihli bir örnek, $[^{99m}\text{TcO}_3(\text{tacn})]^+$ (**A**) (tacn = 1,4,7-triazasiklononan) ile alkenlerin (3 + 2) siklokatılma tepkimesidir. Bu bağlamda (3 + 2), elektron sayılarını değil, tepkimeye katılan atom sayılarını belirtir. Aşağıdaki şema, korunmuş bir karbonhidratın işaretlenmesi üzerinden bu tepkimenin bir örneğini göstermektedir.



1.10 A ve B bileşiklerinin yapılarını çiziniz. Ayrıca bu bileşiklerdeki teknesyumun yükseltgenme basamağını belirtiniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **1.1:** A, molibden-99'dur, $^{99}_{42}\text{Mo}$, $[^{99}\text{Mo}]$. B, bir β^- parçacığı, yani bir elektrondur.
- **1.2:** a) $+I$; b) $+V$; c) $+V$; d) $+I$.
- **1.3:** i: Ardışık basamaklar kullanılarak $+0.74 \text{ V}$; ii: $+0.31 \text{ V}$. Teknesyum diyagramı bir tutarsızlık içermektedir: toplam dönüşümü gösteren $+0.50 \text{ V}$ oku ve $+0.27 \text{ V}$ değerindeki son basamak, bunun yerine $E_i^\circ = +0.81 \text{ V}$ sonucunu verir.
- **1.4: Permanganat iyonu**, $[\text{MnO}_4]^-$, $[\text{O}-][\text{Mn}](=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$, en güçlü yükseltgendir.
- **1.5:** Verilen potansiyellere göre **hayır**: $E_{\text{disproportionation}}^\circ = -1.12 \text{ V}$.
- **1.6: Diyagram a.** En düşük enerjili d_{xy} orbitaline zıt spinli iki elektron, $\uparrow\downarrow$, yerleştiriniz; diğer dört orbitali boş bırakınız.
- **1.7:** Denkleştirilmiş yarı tepkimeler ve toplam iyonik tepkime şöyledir:
Yükseltgenme: $2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-$
İndirgenme: $[\text{MnO}_4]^- + 6 \text{H}^+ + 4 \text{Cl}^- + 2 \text{e}^- \rightarrow [\text{MnO}_2] + 3 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{Cl}^-$
Toplam: $[\text{MnO}_4]^- + 6 \text{H}^+ + 6 \text{Cl}^- \rightarrow [\text{MnO}_2] + \text{Cl}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$
- **1.8:** $n = 6.48 \times 10^{-10} \text{ mol} = 0.648 \text{ nmol}$.
- **1.9:** $t > 39.9628 \text{ h}$; yaklaşık **40.0 saat**.
- **1.10:**
A: fac-Triokso(1,4,7-triazasiklononan)teknesyum(VII) katyonu, $[\text{MnO}_3(\text{tacn})]^+$; **Tc** = $+VII$.
SMILES: $\text{O}=[^{99}\text{Tc}+]12(=\text{O})(=\text{O})<[\text{NH}]3\text{CC}[\text{NH}]\rightarrow1\text{CC}[\text{NH}]\rightarrow2\text{CC}3$

B: Okso(tacn)[3-(R-oksi)propan-1,2-diolato]teknesyum(V) katyonu; **Tc** = $+V$. Beş üyeli bir Tc-O-C-C-O halkası içerir.

SMILES: $\text{O}=[^{99}\text{Tc}+]123(<[\text{NH}]4\text{CC}[\text{NH}]\rightarrow1\text{CC}[\text{NH}]\rightarrow2\text{CC}4)\text{OCC}(\text{CO}[*])\text{O}3$

Burada $[*]$, korunmuş şeker kalıntısı R'yi temsil eder; yeni oluşan karbon stereomerkezinin konfigürasyonu belirtilmemiştir.

Çözüm

Aşağıdaki SMILES gösterimlerinde koordinatif bağlar için $\rightarrow$ ve $\leftarrow$, belirtilmemiş bir organik süstituent için ise $[*]$ kullanılmıştır. Bir metalin **SMILES gösterimindeki formal yükü, yükseltgenme basamağına eşit olmak zorunda değildir**. SMILES, 99 kütle numarasını kodlayabilir, ancak metastabil ve temel nükleer durumları ayırt edemez; bunlar metinde belirtilmiştir. Katı oksitlerin ve metallerin formül birimi gösterimleri, kristal örgülerini betimlemez.

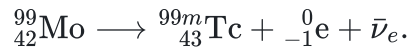
Denklemlerde kullanılan yaygın türler su, O; hidrojen iyonu, $[H^+]$; klorür iyonu, $[Cl^-]$; klor, $ClCl$; ve hidrojen klorür, HCl 'dir. Elektronların ve antinötrinoların moleküler SMILES gösterimi yoktur.

1.1 — Ana nüklit ve yayımlanan parçacık

β^- bozunmasında bir nötron protona dönüşür. Kütle numarası değişmezken atom numarası bir artar.

Teknesyumun atom numarası 43 olduğundan, ana nüklidin atom numarası 42 ve kütle numarası 99 olmalıdır: **molibden-99**, $[99Mo]$.

Sorunun kısaltılmış şemasında gösterilmeyen elektron antinötrinosu da dâhil olmak üzere tam çekirdek tepkimesi şöyledir:



Dolayısıyla **B, yayımlanan elektron**, yani β^- parçacığdır. Yavru nüklit teknesyum-99m'dir; izotop SMILES gösterimi $[99Tc]$ olup metastabil durumu ayrıca belirtilir.

1.2 — Dört probun yükseltgenme basamakları

Teknesyumun yükseltgenme basamağı x olsun. Metalin yükseltgenme basamağı ile ligandların formal yüklerinin toplamı, kompleksin yüküne eşit olmalıdır.

Prob	Ligand yüklerinin hesabı	Sonuç
a	Altı izosiyanür ligandının tamamı nötrdür: $x + 6(0) = +1$.	$x = +I$
b	Nitrido -3 , ditiyokarbamato -1 yük katkısında bulunur ve aminobisfosfin ligandı nötrdür: $x - 3 - 1 = +1$.	$x = +V$
c	Okso -2 , iki tiyolat birlikte -2 ve protonu uzaklaştırılmış azot -1 yük katkısında bulunur. Kompleks nötrdür: $x - 2 - 2 - 1 = 0$.	$x = +V$
d	Üç karbonil ligandı ve azot verici ligand nötrdür. Fosfonik asit grupları protonlanmış olarak çizilmiştir: $x = +1$.	$x = +I$

Bu hesapta kullanılan ligand türlerinin SMILES gösterimleri şöyledir:

Ligand veya parça	SMILES	Yük
İzosiyanür	$[*][N^+]\#[C^-]$	0
Nitrür ile temsil edilen nitrido	$[N-3]$	-3
Ditiyokarbamat	$[*]N([*])C(=S)[S^-]$	-1
Oksit ile temsil edilen okso	$[O-2]$	-2
Tiyolat	$[*][S^-]$	-1
Amido, protonu uzaklaştırılmış bir sekonder amin	$[*][N-][*]$	-1
Karbon monoksit	$[C^-]\#[O^+]$	0

c'de soldaki azotta hidrojen yoktur ve bu azot amido vericisidir. Sağdaki azot açıkça NH olarak çizildiğinden nötr bir amin vericisidir.

1.3 — Eksik redoks potansiyelleri

İndirgenme potansiyelleri doğrudan toplanamaz. Bunun yerine Gibbs enerjilerinin toplanabilirliğinden yararlanılır:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ.$$

Buna göre, art arda gerçekleşen iki indirgenme birleştirildiğinde

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

İlgili türler şunlardır:

Tür ve adı	SMILES
$[\text{TcO}_4]^-$, perteknetat(VII)	$[\text{O}-][\text{Tc}](=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$
$[\text{TcO}_4]^{2-}$, tetraoksoteknetat(VI)	$[\text{O}-][\text{Tc}](=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-]$
TcO_2 , teknesyum(IV) oksit	$\text{O}=[\text{Tc}]=\text{O}$
Tc, teknesyum metal	$[\text{Tc}]$
$[\text{ReO}_4]^-$, perrenat(VII)	$[\text{O}-][\text{Re}](=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$
ReO_2 , renyum(IV) oksit	$\text{O}=[\text{Re}]=\text{O}$
Re, renyum metal	$[\text{Re}]$

i için ardışık teknesyum indirgenmeleri, bir elektronun yer aldığı $+VII \rightarrow +VI$ ve iki elektronun yer aldığı $+VI \rightarrow +IV$ basamaklarıdır:

$$E_i^\circ = \frac{1(-0.57) + 2(1.39)}{3} = \frac{2.21}{3} = 0.7367 \text{ V}.$$

Dolayısıyla,

$$E_i^\circ = +0.74 \text{ V}.$$

ii için toplam renyum indirgenmesi $+VII \rightarrow 0$, yedi elektron içerir. Bunun $+VII \rightarrow +IV$ bölümü üç elektron içerdiğinden $+IV \rightarrow 0$ için dört elektron kalır:

$$7(0.40) = 3(0.52) + 4E_{ii}^\circ.$$

Böylece,

$$E_{ii}^\circ = \frac{7(0.40) - 3(0.52)}{4} = +0.31 \text{ V}.$$

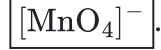
1.4 — En güçlü yükseltgen

Bir yükseltgen elektron alır. Karşılaştırılabilir indirgenmeler için daha pozitif bir indirgenme potansiyeli, daha güçlü bir yükseltgeni gösterir.

$+VII \rightarrow +IV$ indirgenmeleri için verilen veya hesaplanan potansiyeller şöyledir:

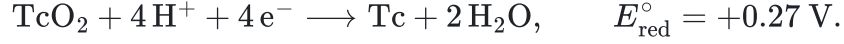
$$\begin{aligned} E_{\text{Mn}}^\circ &= +1.69 \text{ V}, \\ E_{\text{Tc}}^\circ &\approx +0.74 \text{ V}, \\ E_{\text{Re}}^\circ &= +0.52 \text{ V}. \end{aligned}$$

Dolayısıyla en güçlü yükseltgen **permanganat iyonudur**:



1.5 — Teknesyum(IV) oksidin disproporsiyonlaşması

İndirgenme yarı tepkimesi şöyledir:



Yükseltgenme yarı tepkimesi, verilen $+VI \rightarrow +IV$ indirgenmesinin tersidir:



Yükseltgenme yarı tepkimesi ikiyle çarpılıp toplandığında



Hücre potansiyeli şöyledir:

$$E_{\text{cell}}^\circ = 0.27 - 1.39 = -1.12 \text{ V}.$$

Dört elektron aktarıldığından,

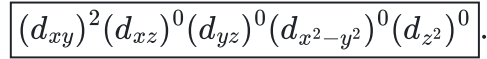
$$\Delta G^\circ = -4FE_{\text{cell}}^\circ > 0.$$

Bu nedenle önerilen disproporsiyonlaşma, **verilen potansiyellerin temsil ettiği koşullarda termodinamik açıdan elverişsizdir**. Asidik koşullar da hidrojen iyonu üreten bir tepkimeyi engelleyici yönde etki eder.

1.6 — Orbital diyagramı ve diyamanyetizma

Bir d^2 kompleksi, ancak iki elektronu eşleşmişse diyamanyetiktir.

Diyagram a'da d_{xy} , diğerlerinden ayrılmış en düşük enerjili orbitaldir. Bir sonraki orbitallerle arasındaki enerji farkı eşleşme enerjisini aşarsa, her iki elektron da bu orbitale yerleşir:



Çizimi tamamlamak için **a**'yı seçiniz, en alttaki d_{xy} çizgisine $\uparrow\downarrow$ yerleştiriniz ve diğer tüm çizgileri boş bırakınız. Toplam spin $S = 0$ 'dır.

z eksenini boyunca uzanan uç konumdaki bir okso veya nitrido ligandı, metal–ligand σ ve π etkileşimlerine katılan orbitallerin enerjilerini belirgin biçimde yükseltirken d_{xy} nispeten düşük enerjide kalabilir.

b ve **c** diyagramlarında en düşük enerji düzeyi, eş enerjili orbitaller içerir. Hund kuralına göre iki elektron, paralel spinlerle farklı orbitallere yerleşir ve bu da paramanyetizmaya yol açar.

1.7 — Perteknetatın oksoklorido kompleksine dönüşümü

İlgili anyonlar şunlardır:

- **Perteknetat(VII)**, $[\text{}^{99}\text{TcO}_4]^-$: $[\text{O}-][\text{}^{99}\text{Tc}](=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$.
- **Tetrakloridooksoteknetat(V)**, $[\text{}^{99}\text{TcOCl}_4]^-$: $\text{O}=[\text{}^{99}\text{Tc}-](\text{Cl})(\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$.

Yükseltgenme basamakları şu bağıntılardan bulunur:

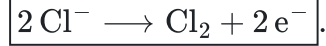
$$x - 4(2) = -1 \Rightarrow x = +VII$$

ve

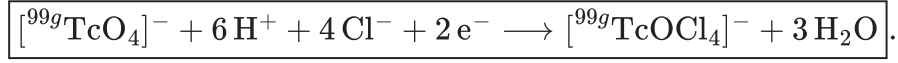
$$x - 2 - 4 = -1 \Rightarrow x = +V.$$

Dolayısıyla teknesyum iki elektron alır. Klorür, klora yükseltgenerek bu elektronları sağlar.

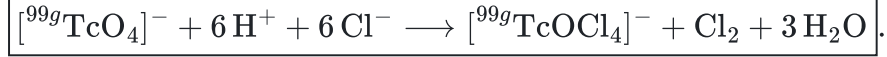
Yükseltgenme yarı tepkimesi şöyledir:



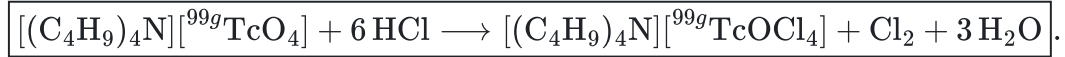
İndirgenmede üç oksijen atomu su olarak uzaklaştırılır ve bunun için altı hidrojen iyonu gerekir; dört klorür ise ligand hâline gelir:



Toplayıp elektronları sadeleştirince



Tetrabütilamonyum iyonu, $\text{CCCC}[\text{N}^+](\text{CCCC})(\text{CCCC})\text{CCCC}$, seyirci iyondur. Bu iyon da dâhil edildiğinde tam tuz denklemi elde edilir:



İlgili tuzların SMILES gösterimleri şöyledir:

- Tetrabütilamonyum perteknetat: $\text{CCCC}[\text{N}^+](\text{CCCC})(\text{CCCC})\text{CCCC}.[\text{O-}][\text{}^{99}\text{Tc}](=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$
- Tetrabütilamonyum tetrakloridooksoteknetat(V): $\text{CCCC}[\text{N}^+](\text{CCCC})(\text{CCCC})\text{CCCC}.\text{O}=[\text{}^{99}\text{Tc-}](\text{Cl})(\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$

1.8 — Teknesyum-99m miktarı

Aktivite ile radyoaktif çekirdek sayısı arasındaki ilişki şöyledir:

$$A = \lambda N, \quad \lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}.$$

Yarı ömrü saniyeye çevirelim:

$$t_{1/2} = 6.015 \times 3600 = 21654 \text{ s}.$$

Böylece

$$\lambda = \frac{\ln 2}{21654 \text{ s}} = 3.2010 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}.$$

$12.5 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ aktivite için,

$$N = \frac{12.5 \times 10^9}{3.2010 \times 10^{-5}} = 3.9050 \times 10^{14} \text{ çekirdek}.$$

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

$$n = \frac{N}{N_A} = \frac{3.9050 \times 10^{14}}{6.02214076 \times 10^{23}} = 6.4844 \times 10^{-10} \text{ mol}.$$

Üç anlamlı basamakla,

$$n = 6.48 \times 10^{-10} \text{ mol} = 0.648 \text{ nmol}.$$

1.9 — %1'in altına düşme süresi

Radyoaktif bozunma bağıntısı şöyledir:

$$\frac{A(t)}{A_0} = e^{-\lambda t} = 2^{-t/t_{1/2}}.$$

Gerekli koşul,

$$2^{-t/t_{1/2}} < 0.01.$$

Dolayısıyla,

$$t > t_{1/2} \frac{\ln 100}{\ln 2} = (6.015 \text{ h})(6.643856) = 39.9628 \text{ h}.$$

Buna göre hastanın beklemesi gereken süre yaklaşık olarak

$$\boxed{40.0 \text{ h}}.$$

39.9628 h sonunda aktivite %1'e ulaşır; kesin olarak bu değerin altında olması için biraz daha uzun süre gerekir. Belirtilen başlangıç aktivitesi için hedef, 2.00 MBq'in altıdır.

1.10 — A ve B'nin yapıları ve yükseltgenme basamakları

Nötr ligand **1,4,7-triazasiklononan**, tacn, N1CCNCCNCC1 SMILES gösterimine sahiptir. Üç azot atomu üzerinden koordine olur.

Alken, **korunmuş karbonhidratın bir allil eteridir**, CH2=CH-CH2-O-R; genel SMILES gösterimi C=CCO[*] şeklindedir.

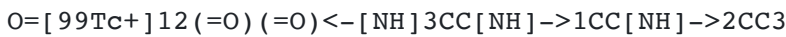
A bileşiği

Oluşum tepkimesi şöyledir:



Üç uç Tc=O grubu ve bir tacn ligandının azot atomlarına üç koordinatif bağı olan bir teknesyum merkezi çiziniz. Geometri yaklaşık olarak oktahedraldir: tacn bir üçgen yüzü, üç okso ligandı ise karşı yüzü işgal eder.

Bu, **fac-triokso(tacn)teknesyum(VII) katyonudur**:



tacn nötr olduğundan ve her okso ligandı -2 yük katkısında bulunduğundan,

$$x + 3(-2) = +1 \quad \Rightarrow \quad \boxed{x = +VII}.$$

B bileşiği

A'nın iki okso ligandı, alkenin iki karbonuyla tepkimeye girer. Üç atomlu birim O-Tc-O'dur; iki atomlu birim ise alkenin C-C çiftidir.

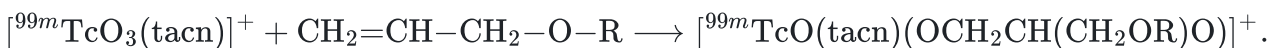
Ürün, aşağıdaki atom dizilimine sahip beş üyeli bir halka içerir:



burada sondaki oksijen yeniden aynı teknesyum atomuna bağlanır. Dolayısıyla:

- Alkenin C=C bağı, C-C tekli bağına dönüşür.
- Her alken karbonu yeni bir C-O bağı oluşturur.
- İki uç okso grubu, şelat oluşturan bir diolato ligandına dönüşür.
- Üçüncü uç okso grubu ve tacn'nin üç verici bağının tamamı korunur.

Toplam siklokatılma tepkimesi şöyledir:



Ürün, **okso(tacn)[3-(R-oksi)propan-1,2-diolato]teknesyum(V) katyonudur**:

O=[99Tc+] 123 (<- [NH] 4CC [NH] -> 1CC [NH] -> 2CC4) OCC (CO [*]) O3

tacn'yi fasiyal olarak koordine olmuş biçimde çiziniz; kalan üç koordinasyon konumunu uç okso ligandı ve diolato şelatının iki oksijen vericisi işgal etmelidir.

Kalan okso ligandının yükü -2 , diolato ligandının yükü de -2 'dir:

$$x - 2 - 2 = +1 \Rightarrow \boxed{x = +V}.$$

Böylece teknesyum $+VII$ 'den $+V$ 'e indirgenirken alken, iki oksijen atomunun yükseltgen katılmasına uğrar.

Siklokatılma, iki oksijenin alkene **syn bağlanmasını** sağlar. Yalnızca sübstitüe alken karbonu yeni bir karbon stereomerkezi hâline gelir. Şema, hangi mutlak konfigürasyonun elde edildiğini belirtmediğinden bu merkezin konfigürasyonu SMILES gösteriminde bilinçli olarak atanmamıştır.

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

Soru 2: Elektrokimyasal CO₂ İndirgenmesi

Elektrokimyasal CO₂ indirgenmesi

Son yıllarda, CO₂'nin daha yüksek değerli ürünlere elektrokimyasal dönüşümü, atmosferde artan derişiminin yol açtığı olumsuz iklim etkilerini hafifletmek için umut vadeden ve teknolojik açıdan uygulanabilir bir yaklaşım olarak değerlendirilmektedir. Bu amaca ulaşmak için çeşitli teknolojiler geliştirilmiştir. Bunlar arasında, çevreye zararlı CO₂'yi temel kimyasal ham maddelere dönüştürmek için yenilenebilir enerjiyle çalışabilmesi nedeniyle, CO₂'nin elektrokimyasal yollarla indirgenmesi (CO₂RR) özellikle dikkat çekmektedir. Elektrokatalizörler, yalnızca doğası gereği yavaş olan CO₂ RR'yi hızlandırmak için değil, aynı zamanda elektroliz tepkimesini istenen tepkime ürünlerine yönlendirmek için de gereklidir. Bu bağlamda, ortaya çıkan CO₂RR ürün dağılımını belirleyen yalnızca katalizörün kendi kimyasal yapısı değil, aynı zamanda çeşitli uzunluk ölçeklerindeki morfolojik özellikleridir. CO₂RR katalizör tasarımında yeni bir yaklaşım, tepkenlerin (örneğin H₂O, H₂ ve CO₂) erişebildiği geniş bir yüzey alanı sunan köpük tipi malzemelerin elektrokimyasal biriktirilmesine dayanır. Bakır esaslı malzemeler, CO₂ elektroliziyle önemli miktarlarda hidrokarbon ve alkol üretebilen, bilinen tek metalik CO₂RR katalizörleridir.

Aşağıda seçilmiş maddelerin termodinamik verileri verilmiştir:

	$\Delta_f H^\ominus$ (kJ mol ⁻¹)	$S^\ominus$ (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
H ₂ O (l)	-285.83	69.95
O ₂ (g)	0	205.15
H ₂ (g)	0	130.68
CO ₂ (g)	-393.52	213.79
etanol(l)	-276.00	159.86
n-propanol(l)	-302.54	192.80

Tablo 1. Bazı maddelerin standart koşullardaki ($T = 298.15$ K, $p^\ominus = 1$ bar) standart oluşum entalpileri $\Delta_f H^\ominus$ ve standart entropileri $S^\ominus$

Hücre tepkimesi	SHE'ye göre $E^\ominus$ (V)
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$	+0.34
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$	0.00

Tablo 2. Seçilmiş yarı hücre tepkimeleri ve standart koşullardaki standart potansiyelleri

2.1 Asidik ortamda gerçekleşen şu elektrokimyasal indirgenme süreçlerinin yarı hücre tepkimelerine ait kimyasal denklemleri yazınız ve denkleştiriniz: (i) CO_2 'den etanole; (ii) CO_2 'den *n*-propanole.

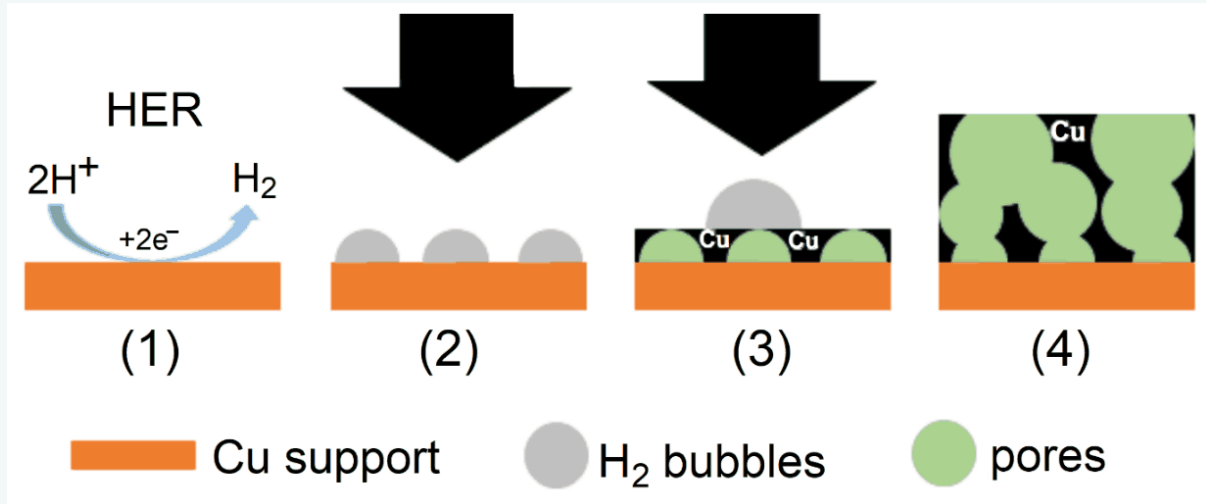
2.2 İndirgenme sürecinin yarı hücrelerini, anot olarak işlev gören bir $\text{H}_2/2\text{H}^+$ yarı hücresiyle birleştiriniz. CO_2 'nin **etanole** indirgenmesi için standart hücre potansiyelini hesaplayınız.

2.3 Sırasıyla katotta ve anotta gerçekleşen tüm indirgenme ve yükseltgenme yarı hücre tepkimelerini yazınız.

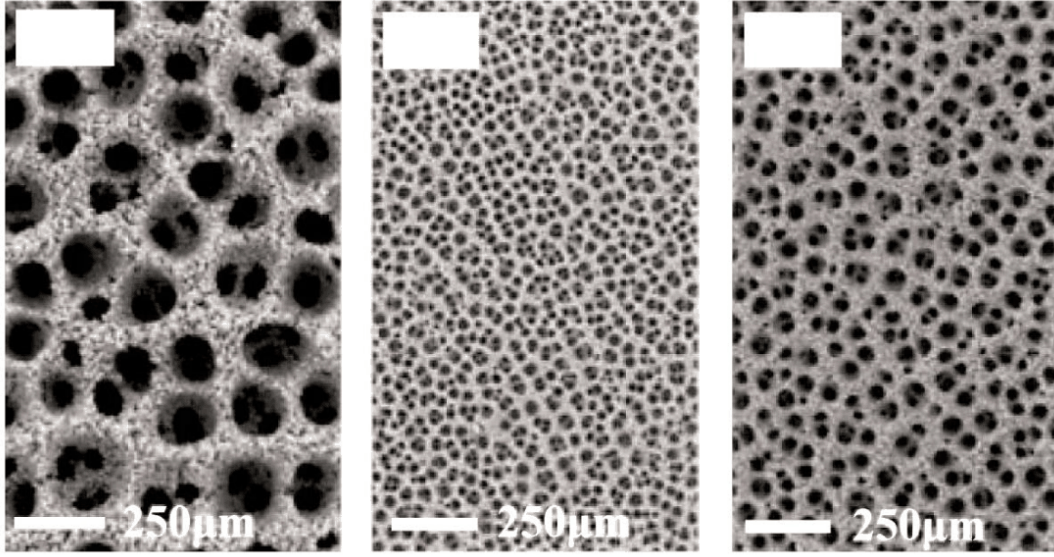
Şekil 1, dinamik hidrojen kabarcıklarının şablon görevi gördüğü metal biriktirme yönteminin ilkesini göstermektedir.

Şekil 2, metal biriktirme işleminin farklı sürelerde (5 s, 20 s, 80 s) kesilmesiyle elde edilen beş farklı Cu köpüğün üstten görünüş taramalı elektron mikroskobu görüntülerini göstermektedir.

Cu köpük elektrokimyasal biriktirme işlemleri (bkz. **Şekil 1**), bakır kaynağı olarak 0.2 M bakır sülfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) içeren sulu 1.5 M sülfürik asit çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. Bir Cu disk (1 cm^2) ve bir Pt folyo, sırasıyla katot ve anot olarak kullanılmıştır.



Şekil 1. Köpük tipi malzemelerin elektrokimyasal biriktirilmesinin gösterimi. Sulu ortamlarda yüksek akım yoğunluklarında gerçekleştirilen elektrokimyasal metal biriktirme (siyah oklar) sırasında, metalik (Cu) destek üzerinde Hidrojen Oluşum Tepkimesi (HER) gerçekleşir (1). Böylece yüzey kısmen H_2 kabarcıklarıyla kaplanır (2). H_2 kabarcıkları metal biriktirme için bir şablon görevi görür (3). Sonuç olarak oldukça gözenekli bir metal köpük oluşur (4)



Şekil 2. $j = -3 \text{ A cm}^{-2}$ akım yoğunluğunda galvanostatik Cu elektrokimyasal biriktirmesiyle elde edilen Cu köpükler. Biriktirme işlemi her durumda farklı bir süre sonunda kesilmiştir: 5 s, 20 s ve 80 s. Ölçek çubuğu tüm panellerde aynıdır

2.4 Bu mekanizmayı göz önünde bulundurarak, cevap kâğıdında **Şekil 2'**de gösterilen Cu köpüklere doğru biriktirme sürelerini atayınız (sol üst köşedeki beyaz kutular).

İki metalli CuAg sistemleri, CO_2 'den alkollerin elektrosentezi için mükemmel katalizörlerdir. İki metalli bir Cu-Ag köpük katalizörün 5.4 mg'ı (kütlece %90 Cu, $M_{\text{Cu}} = 63.546 \text{ g mol}^{-1}$; kütlece %10 Ag, $M_{\text{Ag}} = 107.868 \text{ g mol}^{-1}$), 20 s boyunca uygulanan $j = -3 \text{ A cm}^{-2}$ akım yoğunluğunda bir Cu folyo (1 cm^2) üzerine galvanostatik olarak biriktirilmiştir (eksi işareti bir indirgenme/katodik süreci ifade eder).

2.5 Bu metal biriktirme işleminin Faraday verimini (% cinsinden FE) hesaplayınız. FE, $(Q_{\text{product}}/Q_{\text{total}}) \times 100\%$ olarak tanımlanır; burada Q elektrik yükünü belirtir.

İki metalli Cu-Ag köpük katalizör (kütlece %90 Cu; kütlece %10 Ag) üzerinde, CO_2 ile doyurulmuş 35 mL 0.5 M KHCO_3 elektrolit çözeltisinde gerçekleştirilen bir CO_2 elektrolizi deneyini ele alıyoruz. CO_2 elektrolizi, 3600 s boyunca sabit $j(\text{tot}) = -30 \text{ mA cm}^{-2}$ (toplam) akım yoğunluğunda gerçekleştirilmiştir (akım yoğunluğunun 1 cm^2 geometrik yüzey alanına göre normalize edildiğine dikkat ediniz; eksi işareti bir indirgenme/katodik süreci ifade eder). Elektrolizden sonra gerçekleştirilen ürün analizi, etanol ve *n*-propanol için sırasıyla 41.3 mg L^{-1} ve 7.4 mg L^{-1} kütle derişimleri vermiştir. Her iki alkol de sıvı tepkime ürünleridir ve elektroliz tepkimesi sırasında elektrolitte birikir. Sürecin tek yan ürünü olarak gaz hâlinde hidrojen (H_2) oluştuğunu varsayıyoruz.

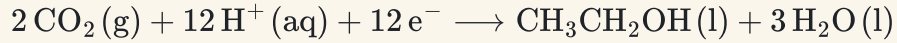
2.6 Akım yoğunluklarının elektroliz süresiyle değişmediğini varsayarak, (a) etanol ($M_{\text{EtOH}} = 46.08 \text{ g mol}^{-1}$) ve (b) *n*-propanol ($M_{\text{PrOH}} = 60.10 \text{ g mol}^{-1}$) oluşumu için gereken akım yoğunluklarını hesaplayınız.

2.7 Oluşan hidrojenin ideal davrandığını ve tamamen gaz fazına geçtiğini varsayarak, 1 cm^2 katalizör alanında oluşan hidrojenin 298.15 K ve 1 bar'daki hacmini hesaplayınız. 2.6 numaralı soruda bir sonuç elde edemediyseniz, $\text{FE}(\text{EtOH}) = 45.1 \%$ ve $\text{FE}(\text{PrOH}) = 4.8 \%$ ile devam ediniz.

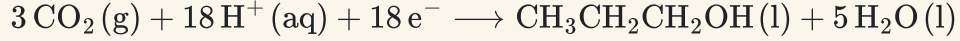
Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

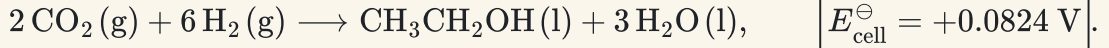
- 2.1 (i) Etanol, CCO:



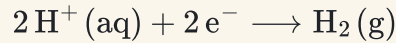
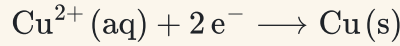
- (ii) *n*-Propanol (propan-1-ol), CCCO:



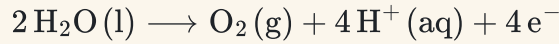
- 2.2 Birleştirilmiş hücre tepkimesi şöyledir:



- 2.3 Katot:



Anot:



- 2.4 Beyaz kutuları **soldan sağa 80 s, 5 s, 20 s** ile doldurunuz.

- 2.5 $\text{FE}_{\text{metal}} = 25.4\%$.

- 2.6 (a) $j_{\text{EtOH}} = -10.1 \text{ mA cm}^{-2}$; (b) $j_{\text{PrOH}} = -2.08 \text{ mA cm}^{-2}$.

- 2.7 Hidrojen, $[\text{H}][\text{H}]$: 2.6'da hesaplanan sonuçlar kullanıldığında $V_{\text{H}_2} = 8.25 \text{ mL}$.

Çözüm

Çözümde kullanılan moleküler ve iyonik türlerin adları ve SMILES gösterimleri aşağıdadır. Fiziksel hâller ve elektron aktarımı tepkime denklemlerinde belirtilmiştir.

Tür	SMILES
Karbon dioksit	O=C=O
Su	O
Hidrojen	[H][H]
Oksijen	O=O
Etanol	CCO
<i>n</i> -Propanol (propan-1-ol)	CCCO
Hidrojen iyonu (proton)	[H+]
Bakır(II) iyonu	[Cu+2]
Gümüş(I) iyonu	[Ag+]

Ekteki sayfalarda fiziksel sabitlerin sayısal değerleri verilmemiştir. Şu değerleri kullanıyorum:

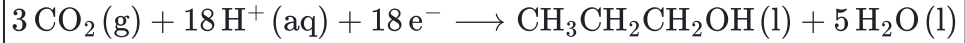
$$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}, \quad R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

2.1 — İndirgenme yarı tepkimeleri

Etanol için iki karbon dioksit molekülü, iki karbon atomunu sağlar. Oksijenin denkleştirilmesi için ürünler tarafında üç su molekülü gerekir. Bu durumda ürünler on iki hidrojen atomu içerir; dolayısıyla tepkenler tarafında on iki proton gerekir. On iki elektron yükü denkleştirir:



n-Propanol için üç karbon dioksit molekülü, üç karbon atomunu sağlar. Beş su molekülü oksijeni, on sekiz proton hidrojeni ve on sekiz elektron yükü denkleştirir:



Dolayısıyla gereken elektron miktarları, etanolün molü başına 12 mol elektron ve *n*-propanolün molü başına 18 mol elektrondur.

2.2 — Standart hücre potansiyeli

Hidrojen anotta yükseltgenir:



Bu denklem altıyla çarpılıp etanol yarı tepkimesine eklendiğinde şu denklem elde edilir:



Bu tepkimenin standart tepkime entalpisi şöyledir:

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\ominus &= \sum \nu \Delta_f H^\ominus_{\text{products}} - \sum \nu \Delta_f H^\ominus_{\text{reactants}} \\ &= [-276.00 + 3(-285.83)] - [2(-393.52) + 6(0)] \\ &= -346.45 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Standart tepkime entropisi şöyledir:

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\ominus &= [159.86 + 3(69.95)] - [2(213.79) + 6(130.68)] \\ &= -841.95 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ &= -0.84195 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

298.15 K'de,

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\ominus &= \Delta_r H^\ominus - T \Delta_r S^\ominus \\ &= -346.45 - 298.15(-0.84195) \\ &= -95.4226 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Hücre tepkimesinde on iki elektron aktarıldığından,

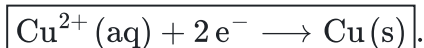
$$E^\ominus_{\text{cell}} = -\frac{\Delta_r G^\ominus}{12F} = \frac{95422.6 \text{ J mol}^{-1}}{12(96485 \text{ C mol}^{-1})} = \boxed{+0.0824 \text{ V}}.$$

Standart hidrojen elektrodunun indirgenme potansiyeli 0.00 V olduğundan, bu değer aynı zamanda karbon dioksit/etanol yarı hücresinin SHE'ye göre standart indirgenme potansiyelidir.

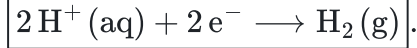
2.3 — Bakır köpük biriktirilmesi sırasında elektrot tepkimeleri

Bu kısım, sorunun hemen ardından açıklanan bakır köpüğün elektrokimyasal biriktirilmesiyle ilgilidir.

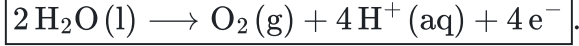
Katotta, bakır(II) iyonları elektron alır ve metalik bakır olarak birikir:



Protonlar da indirgenerek gözenekler için şablon görevi gören hidrojen kabarcıklarını oluşturur:



Platin anotta, su oksijene yükseltgenir:



Platin folyo, bu tepkimede tüketilmeden iletken anot görevi görür.

2.4 — Biriktirme sürelerinin atanması

Bakır, hidrojen kabarcıklarının çevresinde birikir ve kabarcıklar ayrıldığında geride gözenekler kalır. Biriktirme ilerledikçe kabarcıkların büyümesi ve birleşmesi daha büyük gözenekler oluşturur.

Üç panelin de ölçek çubuğu aynı olduğundan, gözenek boyutları doğrudan karşılaştırılabilir:

- **Sol panel** en büyük gözeneklere sahiptir: **80 s**.
- **Orta panel** en küçük gözeneklere sahiptir: **5 s**.
- **Sağ panel** orta büyüklükte gözeneklere sahiptir: **20 s**.

Dolayısıyla beyaz kutulara şu değerler yazılmalıdır:

$$\text{Sol: 80 s} \quad \text{Orta: 5 s} \quad \text{Sağ: 20 s}.$$

2.5 — Metal biriktirmenin Faraday verimi

Faraday verimini hesaplamak için yüklerin pozitif büyüklüklerini kullanınız. Geçen toplam yük şöyledir:

$$Q_{\text{total}} = |j|At = (3 \text{ A cm}^{-2})(1 \text{ cm}^2)(20 \text{ s}) = 60 \text{ C}.$$

Biriktirilen metallerin kütleleri şöyledir:

$$m_{\text{Cu}} = 0.90(5.4 \text{ mg}) = 4.86 \text{ mg},$$

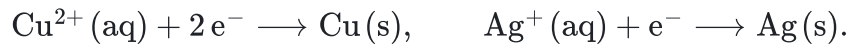
$$m_{\text{Ag}} = 0.10(5.4 \text{ mg}) = 0.54 \text{ mg}.$$

Madde miktarları şöyledir:

$$n_{\text{Cu}} = \frac{4.86 \times 10^{-3} \text{ g}}{63.546 \text{ g mol}^{-1}} = 7.6480 \times 10^{-5} \text{ mol},$$

$$n_{\text{Ag}} = \frac{0.54 \times 10^{-3} \text{ g}}{107.868 \text{ g mol}^{-1}} = 5.0061 \times 10^{-6} \text{ mol}.$$

Bakır biriktirilmesi atom başına iki elektron gerektirir. Gümüşün gümüş(I)'den biriktirildiği kabul edildiğinde, biriktirilmesi bir elektron gerektirir:



Böylece

$$\begin{aligned} Q_{\text{metal}} &= F(2n_{\text{Cu}} + n_{\text{Ag}}) \\ &= (96485) [2(7.6480 \times 10^{-5}) + 5.0061 \times 10^{-6}] \\ &= 15.2414 \text{ C}. \end{aligned}$$

Dolayısıyla,

$$\text{FE}_{\text{metal}} = \frac{15.2414}{60} \times 100\% = 25.4\%.$$

Rakip hidrojen oluşum tepkimesi, kabarcıkların şablon olarak kullanıldığı süreçte metal biriktirme veriminin düşük olmasını açıklar.

2.6 — Alkol oluşumu için kısmi akım yoğunlukları

Elektrolit hacmi 0.035 L'dir. Molekül başına z elektron gerektiren bir ürün için,

$$n = \frac{c_m V_{\text{el}}}{M}, \quad Q = zFn, \quad j = -\frac{Q}{At}.$$

Eksi işareti katodik akımı belirtir. Kullanılacak alan, belirtilen geometrik alandır: $A = 1 \text{ cm}^2$.

(a) Etanol

Üretilen madde miktarı şöyledir:

$$\begin{aligned} n_{\text{EtOH}} &= \frac{(41.3 \times 10^{-3} \text{ g L}^{-1})(0.035 \text{ L})}{46.08 \text{ g mol}^{-1}} \\ &= 3.13694 \times 10^{-5} \text{ mol.} \end{aligned}$$

$z = 12$ kullanıldığında,

$$Q_{\text{EtOH}} = 12Fn_{\text{EtOH}} = 36.3201 \text{ C.}$$

Böylece

$$\begin{aligned} j_{\text{EtOH}} &= -\frac{36.3201 \text{ C}}{(1 \text{ cm}^2)(3600 \text{ s})} = -0.0100889 \text{ A cm}^{-2}, \\ &\boxed{j_{\text{EtOH}} = -10.1 \text{ mA cm}^{-2}}. \end{aligned}$$

(b) *n*-Propanol

Üretilen madde miktarı şöyledir:

$$\begin{aligned} n_{\text{PrOH}} &= \frac{(7.4 \times 10^{-3} \text{ g L}^{-1})(0.035 \text{ L})}{60.10 \text{ g mol}^{-1}} \\ &= 4.30948 \times 10^{-6} \text{ mol.} \end{aligned}$$

$z = 18$ kullanıldığında,

$$Q_{\text{PrOH}} = 18Fn_{\text{PrOH}} = 7.48441 \text{ C.}$$

Dolayısıyla,

$$\begin{aligned} j_{\text{PrOH}} &= -\frac{7.48441 \text{ C}}{(1 \text{ cm}^2)(3600 \text{ s})} = -0.00207900 \text{ A cm}^{-2}, \\ &\boxed{j_{\text{PrOH}} = -2.08 \text{ mA cm}^{-2}} \end{aligned}$$

(veya iki anlamlı basamakla -2.1 mA cm^{-2}).

Yuvarlanmamış akım değerleri korunarak hesaplanan karşılık gelen Faraday verimleri şöyledir:

$$\begin{aligned} \text{FE}_{\text{EtOH}} &= \frac{10.0889}{30} \times 100\% = 33.63\%, \\ \text{FE}_{\text{PrOH}} &= \frac{2.07900}{30} \times 100\% = 6.930\%. \end{aligned}$$

2.7 — Hidrojen hacmi

Toplam elektroliz yükü şöyledir:

$$Q_{\text{total}} = (0.030 \text{ A cm}^{-2})(1 \text{ cm}^2)(3600 \text{ s}) = 108 \text{ C.}$$

Hidrojen tek yan ürün olduğundan, alkol oluşumundan sonra kalan yükün tamamı hidrojen oluşumuna karşılık gelir:

$$\begin{aligned} Q_{\text{H}_2} &= Q_{\text{total}} - Q_{\text{EtOH}} - Q_{\text{PrOH}} \\ &= 108 - 36.3201 - 7.48441 \\ &= 64.1955 \text{ C.} \end{aligned}$$

Bir hidrojen molekülünün oluşumu iki elektron gerektirir. Buna göre,

$$n_{\text{H}_2} = \frac{Q_{\text{H}_2}}{2F} = \frac{64.1955}{2(96485)} = 3.32671 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

$p = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ basıncında ideal gaz yasası kullanıldığında,

$$\begin{aligned} V_{\text{H}_2} &= \frac{n_{\text{H}_2}RT}{p} \\ &= \frac{(3.32671 \times 10^{-4} \text{ mol})(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298.15 \text{ K})}{10^5 \text{ Pa}} \\ &= 8.24631 \times 10^{-6} \text{ m}^3. \end{aligned}$$

Dolayısıyla,

$$V_{\text{H}_2} = 8.25 \text{ mL}.$$

Soruda sonuç elde edilememesi durumunda kullanılmak üzere verilen isteğe bağlı verimler kullanılsaydı, bunun yerine

$$FE_{\text{H}_2} = 100\% - 45.1\% - 4.8\% = 50.1\%$$

ve $V_{\text{H}_2} = 6.95 \text{ mL}$ elde edilirdi. Esas cevapta, verilen ürün derişimlerinden doğrudan hesaplanan verimler kullanılmıştır.

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

Soru 3: Yapay Fotosentez

Yapay fotosentez araştırmaları, güneş enerjisini kimyasal bağlarda depolamayı amaçlar. Fotonlar, duyarlılaştırıcıları uyararak soğurulur ve böylece yüklerin ayrıldığı bir durum oluşur. Uyarılmış elektron, iki kez indirgendikten sonra H_2 üreten bir katalizöre (hidrojen oluşum katalizörü, HEC) aktarılır. Işığa duyarlılaştırıcı veya ışık soğurucu çoğunlukla $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (bpy = 2,2'-bipiridin), HEC'ler ise çoğunlukla kobalt kompleksleridir.

Suyun Ayrıştırılmasının Enerjietiği

$3.1 \text{ H}_2 \longrightarrow 2 \text{ H}^+ (\text{aq}) + 2 \text{ e}^-$ tepkimesinin entalpisini hesaplayınız.

Protonun solvasyon entalpisini: $\Delta_{\text{aq}}H(\text{H}^+) = -1190 \text{ kJ mol}^{-1}$

Hidrojenin iyonlaşma enerjisi: $IE_1 = 13.6 \text{ eV}$

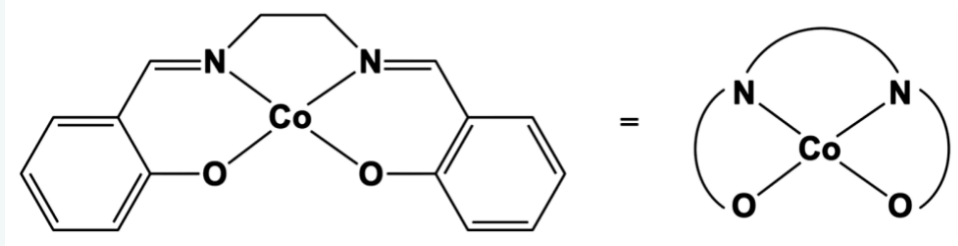
H_2 'nin ayrışma entalpisini: $\Delta_{\text{diss}}H(\text{H}_2) = 432 \text{ kJ mol}^{-1}$

İdeal olarak suyun elektrokimyasal yolla O_2 ve H_2 'ye ayrıştırılması 1.23 V gerilimde gerçekleşir. Bu süreç için $T\Delta S$ pozitif olduğundan çevreden ısı alınması gerekir. Ek gerilim, sıcaklık düşüşünü telafi etmek için gereken ısıyı sağlıyorsa süreç **termonötr** olarak adlandırılır. H_2O 'nun oluşum entalpisi, $\Delta_f H^\circ(H_2O)$, -285 kJ mol^{-1} 'dir.

3.2 (a) 25°C 'de 1 mol H_2O 'nun ayrıştırılması tepkimesinin entropisini, $\Delta_r S^\circ$, ve (b) suyun ayrıştırılmasının termonötr olduğu gerilimi hesaplayınız.

Katalizörler

Kobalt–salen (salkomin) tipi kompleksler, proton ve elektronlardan H_2 oluşumu için potansiyel katalizörlerdir. Salkominin yapısı aşağıda verilmiştir:



Şekil 1. Salkominin yapısı

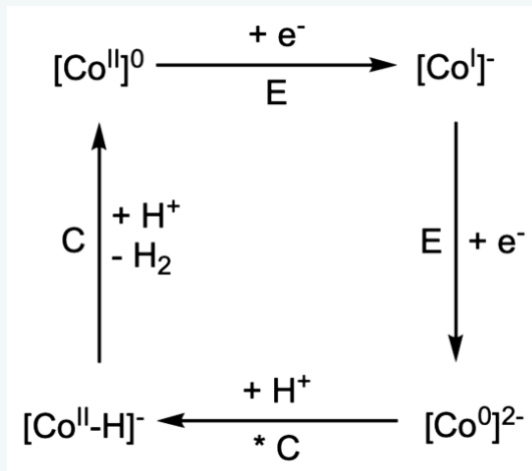
3.3 Salkomindeki kobalt atomunun yükseltgenme basamağını belirleyiniz. Salkominin kobalt merkezi çevresindeki geometrik yapıyı şu üç olasılıktan birini seçerek belirleyiniz: tetrahedral, kare düzlemsel veya oktahedral.

Çözeltide salkomin, O_2 bağlayabilir; O_2 , iki Co merkezine koordine olarak iki salkomin birimini birbirine bağlar. Bu durumda her iki Co merkezinin yükseltgenme basamağı +III olur.

3.4 Oluşan yapıyı çiziniz.

H_2 oluşumu yalnızca kobalt merkezinde gerçekleşir. Tepkime, Co^{2+} ile başlayan, 2 H^+ ve 2 elektron kullanan 4 basamaklı bir katalitik çevrimle tanımlanır. Basamaklardan birinde, molekül içi elektron aktarımıyla bir hidrür oluşur.

3.5 Kompleksin yüklerini ve Co merkezinin yükseltgenme basamaklarını göstererek katalitik çevrimin iki olası biçimini yazınız. Co merkezinin yükseltgenme basamağı +III'ten büyük olmamalıdır. Hidrür oluşumu basamağını bir yıldız işaretiyle belirtiniz; H^+ alımını **C** (kimyasal tepkime), elektron alımını ise **E** (elektrokimyasal tepkime) ile etiketleyiniz; aşağıdaki **Şekil 2**'de verilen örnek çevrime bakınız. $[Co^{II}]$, kobalt–salen kompleksini temsil eder.



Şekil 2. 3.5 sorusu için örnek bir çevrim

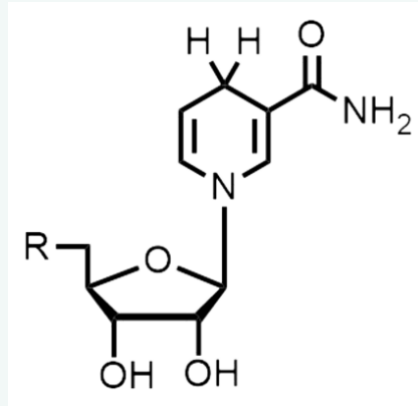
3.6 Tablo 1'de verilen farklı kobalt komplekslerinin redoks potansiyeli değerlerini kullanarak a) nötr pH'da suyun yükseltgenmesi b) nötr pH'da suyun indirgenmesi için hangi kompleksin uygun olduğunu yazınız. Her iki süreç için ilgili toplam tepkimeyi (yalnızca bu süreçleri gerçekleştirebilen kompleksler için) yazınız ve nötr pH'daki hücre potansiyelini hesaplayınız. pH = 7 ve $T = 298 \text{ K}$ koşullarında protonun indirgenmesi için yarı hücre potansiyeli -0.41 V 'tur.

Co(III/II) redoks çifti	Normal hidrojen elektroduna göre E°
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+/2+}$	+1.92 V
$[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-/4-}$	+0.55 V
$[\text{Co}(\text{EDTA})]^{1-/2-}$	+0.38 V
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$	+0.06 V
$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+/2+}$	-0.18 V
$[\text{Co}(\text{CN})_5]^{2-/3-}$	-0.60 V

Tablo 1. 3.6 sorusu için olası redoks çiftleri; $[\text{C}_2\text{O}_4]^{2-}$ = oksalat, en = 1,2-etilendiamin.

Doğal Sürece Kısa Bir Bakış

Biyolojik H_2 eşdeğerleri doğal olarak NADPH biçiminde depolanır; NADPH, NADP^+ 'ya bir hidrür iyonunun katılmasıyla üretilir. NADPH'nin yapısı **Şekil 3**'te gösterilmiştir.



Şekil 3. NADPH'nin yapısı

3.7 NADP^+ 'nin yapısını çiziniz.

Klorofilin 680 nm'deki sönüm katsayısı yaklaşık $\varepsilon = 8 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 'dir.

3.8 680 nm'de $100 \text{ nE s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ foton akısı ($1 \text{ E} = 1 \text{ mol foton}$) için verimin (fotondan hidrojen atomuna) $\phi = 20 \%$ olduğunu varsayarak, $1 \text{ nmol} (\text{H}_2) \text{ s}^{-1}$ çevrim frekansı elde etmek için gereken a) saniyedeki foton sayısını ve b) $1 \times 1 \times 1 \text{ cm}^3$ 'lük bir hücredeki klorofil derişimini hesaplayınız.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 3.1:** H_2 'nin molü başına $\Delta_r H = +676 \text{ kJ mol}^{-1}$.

- **3.2:** (a) $\Delta_r S^\circ = +160 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; (b) $U_{\text{tn}} = 1.48 \text{ V}$.
- **3.3:** Kobaltın yükseltgenme basamağı **+II'**dir; koordinasyon geometrisi **kare düzlemseldir**.
- **3.4:** Bağlantı düzeni $(\text{L})\text{Co}^{\text{III}}-\text{O}-\text{O}-\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})$ olan, yüksüz bir **peroksit köprülü dikobalt(III)–salen dimeri**; burada L^{2-} , salen ligandıdır.
- **3.5:** İki alternatif **E–C*–E–C** ve **E–C*–C–E'**dir. Bunların tam olarak denkleştirilmiş basamakları, yükleri ve yükseltgenme basamakları aşağıda verilmiştir.
- **3.6:** (a) Hekzaakvakobalt(III), $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, suyu yükseltger: $E_{\text{cell}} = +1.10 \text{ V}$. (b) Pentasiyanidokobaltat(II), $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$, suyu indirger: $E_{\text{cell}} = +0.19 \text{ V}$.
- **3.7:** NADP^+ , halka azotu üzerinde pozitif yük ve C4'te bir hidrojen taşıyan **aromatik bir nikotinamid piridinyum halkasına** sahiptir. Ribozun stereokimyası ve *R* grubu değişmeden kalır.
- **3.8:** (a) Gereken soğurulmuş foton hızı: $6.02 \times 10^{15} \text{ photons s}^{-1}$. 1 cm^2 'lik yüzeye gelen foton hızı: $6.02 \times 10^{16} \text{ photons s}^{-1}$. (b) $c = 5.7 \times 10^{-7} \text{ M} = 0.57 \mu\text{M}$.

Çözüm

Sayısal hesaplamalarda

$$F = 96485.3 \text{ C mol}^{-1}, \quad N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1},$$

ve

$$1 \text{ eV per particle} = 96.4853 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

değerleri kullanılır.

Aşağıda kullanılan küçük kimyasal türlerin adları ve SMILES gösterimleri şöyledir:

Tür	Ad	SMILES
H_2O	Su	O
H_2	Dihidrojen	[H][H]
O_2	Dioksijen	O=O
H	Hidrojen atomu	[H]
H^+	Proton	[H+]
H^-	Hidrür iyonu	[H-]
OH^-	Hidroksit iyonu	[OH-]
O_2^{2-}	Peroksit iyonu	[O-][O-]

Aşağıdaki koordinasyon SMILES gösterimlerinde donörden metale olan bağlar için → kullanılır.

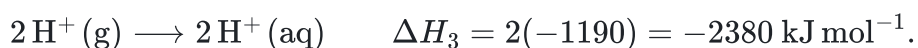
Koordinasyon geometrisi sözel olarak belirtilir.

3.1 — Hidrojenin yükseltgenme entalpisi

Ayrışma, iyonlaşma ve solvatasyon basamaklarını kullanarak Hess yasasını uygulayalım:



$$\Delta H_2 = 2(13.6)(96.4853) = +2624.4 \text{ kJ mol}^{-1}.$$



Toplandığında istenen tepkime elde edilir:



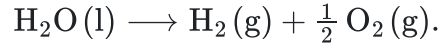
bu tepkimenin entalpisi

$$\Delta_r H = 432 + 2624.4 - 2380 = +676.4 \approx +676 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

olur.

3.2 — Entropi ve termonötr gerilim

Bir mol sıvı su için,



Tepkimede suyun molü başına iki mol elektron aktarılır. Tepkimenin entalpisi, verilen oluşum entalpisinin negatifidir:

$$\Delta_r H^\circ = +285 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

(a) Minimum elektriksel iş, tepkimenin Gibbs enerjisidir:

$$\Delta_r G^\circ = 2FU_{\text{rev}} = 2(96485.3)(1.23) = 237.354 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ bağıntısı kullanılarak, $T = 298.15 \text{ K}$ 'de,

$$\Delta_r S^\circ = \frac{(285 - 237.354) \times 10^3}{298.15}.$$

Böylece,

$$\Delta_r S^\circ = +159.8 \approx +160 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

Pozitif entropi değişimi, tersinir elektroliz sırasında çevreden alınması gereken yaklaşık 47.6 kJ mol^{-1} ısıyı açıklar.

(b) Termonötr gerilimde elektrik enerjisi, tepkime entalpisinin tamamını karşılar:

$$2FU_{\text{tn}} = \Delta_r H^\circ.$$

Dolayısıyla,

$$U_{\text{tn}} = \frac{285000}{2(96485.3)} = 1.4769 \approx 1.48 \text{ V}.$$

3.3 — Salkominin yükseltgenme basamağı ve geometrisi

L^{2-} , iki protonunu kaybetmiş, dört dişli bir Schiff bazı ligandı olan **salen dianyonunu** gösterebilir:



İki fenolat oksijen donörünün her biri -1 yük katkısında bulunurken iki imin azot donörü yüksüzdür. Salkomin yüksüz olduğundan

$$x + (-2) = 0,$$

buradan

$$x = +II.$$

elde edilir.

Ligand, iki azot ve iki oksijen donörünü kobaltın çevresinde yaklaşık olarak aynı düzlemde tutar. Bu nedenle doğru seçenek **kare düzlemsel** geometridir.

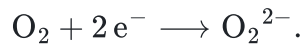
Kobalt(II)–salen (salkomin) için koordinasyon SMILES gösterimi şöyledir:

[Co+2]123<-[O-]c4ccccc4/C=N->1/CC/N->2=C/c4ccccc4[O-]->3

Kare düzlemsel düzen ayrıca belirtilmelidir; bu SMILES gösteriminde kodlanmamıştır.

3.4 — Oksijen bağlı dimer

Her kobalt merkezinin yükseltgenme basamağı +II'den +III'e değişir; dolayısıyla iki merkez birlikte iki elektron sağlar:



Sonuç olarak oksijen ligandı, tek bir oksijen–oksijen bağı içeren ve her oksijenin yükseltgenme basamağı $-I$ olan **peroksittir**.

Toplam bağlanma tepkimesi şöyledir:



Ürünün yükü

$$2(+3) + 2(-2) + (-2) = 0.$$

olur.

İstenen çizim, **uçlardan bağlanmış bir μ -peroksido-bis[(salen)kobalt(III)] dimeridir**: her kobaltın ayrıca kendi salen ligandının iki azot ve iki oksijen donörüne bağlı olduğu bir $\text{Co}-\text{O}-\text{O}-\text{Co}$ zinciri çiziniz. Her peroksit oksijeni bir kobalta koordine olur ve bu kobaltın salen donör düzlemine göre yaklaşık olarak ekselel olan ek bir konumu işgal eder.

Koordinasyon SMILES gösterimi şöyledir:

[Co+3]123(<-[O-][O-]->[Co+3]456<-[O-]c7ccccc7/C=N->4/CC/N->5=C/c7ccccc7[O-]->6)<-[O-]c4ccccc4/C=N->1/CC/N->2=C/c4ccccc4[O-]->3

3.5 — İki katalitik çevrim

Salen ligandı L^{2-} olarak kalır. Bir hidrür kompleksindeki bağlı hidrojen H^- olduğundan

$$q([\text{CoL}]) = \text{OS}(\text{Co}) - 2,$$

ve

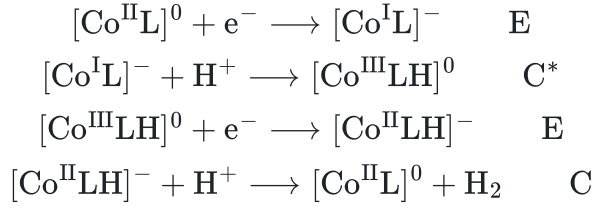
$$q([\text{CoLH}]) = \text{OS}(\text{Co}) - 3.$$

İki çevrim için gereken ek türler şunlardır:

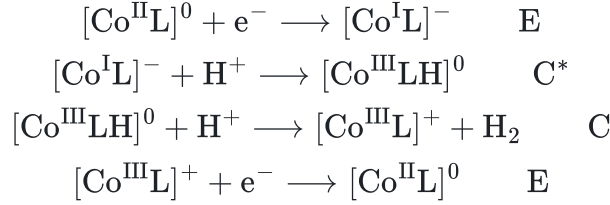
Tür	Ad	Koordinasyon SMILES gösterimi
$[\text{Co}^{\text{I}}\text{L}]^-$	Kobalt(I)–salen anyonu	<chem>[Co+]123<-[O-]c4ccccc4/C=N->1/CC/N->2=C/c4ccccc4[O-]->3</chem>
$[\text{Co}^{\text{III}}\text{LH}]^0$	Hidridokobalt(III)–salen	<chem>[H-]->[Co+3]123<-[O-]c4ccccc4/C=N->1/CC/N->2=C/c4ccccc4[O-]->3</chem>
$[\text{Co}^{\text{II}}\text{LH}]^-$	Hidridokobalt(II)–salen anyonu	<chem>[H-]->[Co+2]123<-[O-]c4ccccc4/C=N->1/CC/N->2=C/c4ccccc4[O-]->3</chem>
$[\text{Co}^{\text{III}}\text{L}]^+$	Kobalt(III)–salen katyonu	<chem>[Co+3]123<-[O-]c4ccccc4/C=N->1/CC/N->2=C/c4ccccc4[O-]->3</chem>

Hidrür doğrudan kobalta bağlıdır. Koordinatif bağ gösterimi, yüklerin açıkça izlenmesini sağlar; ayrıntılı bir üç boyutlu geometri belirtmez.

Birinci biçim: E–C*–E–C

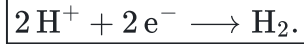


İkinci biçim: E–C*–C–E



Yıldızla işaretlenmiş her basamakta kobalt(I), gelen protona molekül içinde iki elektron aktarır. Hidrojenin yükseltgenme basamağı $+I$ 'den $-I$ 'e değişerek hidrür oluşurken kobaltın yükseltgenme basamağı $+I$ 'den $+III$ 'e değişir.

Ardından hidrürün protonlanması dihidrojen üretir. Her çevrim başlangıçtaki kobalt(II) kompleksini yeniden oluşturur ve basamakların toplamı

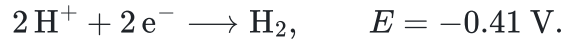


tepkimesini verir.

Kobaltın hiçbir yükseltgenme basamağı $+III$ 'ü aşmaz.

3.6 — Suyun yükseltgenmesi ve indirgenmesi

pH 7'de hidrojenin indirgenme yarı tepkimesi şöyledir:



Oksijen/su ve proton/hidrojen indirgenme potansiyelleri arasındaki fark, suyun tersinir ayrıştırılma gerilimi olan 1.23 V'tur. Dolayısıyla



Bir tepkime,

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} > 0,$$

olduğunda termodinamik açıdan elverişlidir; burada her iki elektrot potansiyeli de indirgenme potansiyeli olarak yazılmıştır.

(a) Suyun yükseltgenmesi

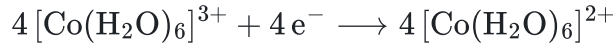
Kobalt(III) yükseltgeninin indirgenme potansiyeli $+0.82 \text{ V}$ 'tan büyük olmalıdır. Bu koşulu yalnızca $+1.92 \text{ V}$ potansiyeline sahip hekzaakua çifti sağlar.

Türler şunlardır:

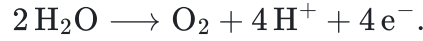
- **Hekzaakuakobalt(III)**, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$: $[\text{Co}+3] (-0) (-0) (-0) (-0) (-0) < -0$
- **Hekzaakuakobalt(II)**, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$: $[\text{Co}+2] (-0) (-0) (-0) (-0) (-0) < -0$

Her ikisi de oktahedral düzende koordine olmuş altı su ligandı içerir.

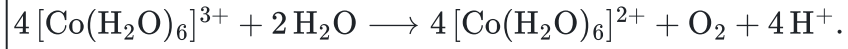
Şu yarı tepkimeyi



şununla birleştirelim:



Toplam tepkime şöyledir:



pH 7'de,

$$E_{\text{cell}} = 1.92 - 0.82 = +1.10 \text{ V}.$$

(b) Suyun indirgenmesi

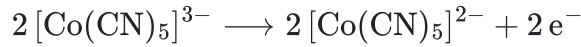
Kobalt(II) indirgeni, indirgenme potansiyeli -0.41 V 'tan düşük olan bir çiftte ait olmalıdır. Bu koşulu yalnızca -0.60 V potansiyeline sahip pentasiyanido çifti sağlar.

Türler şunlardır:

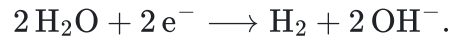
- **Pentasiyanidokobaltat(II)**, $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$: $[\text{Co}+2] (-[\text{C-}]\#\text{N}) (-[\text{C-}]\#\text{N}) (-[\text{C-}]\#\text{N}) (-[\text{C-}]\#\text{N}) (-[\text{C-}]\#\text{N})$
- **Pentasiyanidokobaltat(III)**, $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{2-}$: $[\text{Co}+3] (-[\text{C-}]\#\text{N}) (-[\text{C-}]\#\text{N}) (-[\text{C-}]\#\text{N}) (-[\text{C-}]\#\text{N}) (-[\text{C-}]\#\text{N})$

Siyanido ligandları karbon üzerinden koordine olur.

Şu yarı tepkimeyi



şununla birleştirelim:



Suyun indirgenmesine ait toplam tepkime şöyledir:



Eşdeğer olarak, protonlar kullanılarak,



pH 7'de,

$$E_{\text{cell}} = -0.41 - (-0.60) = +0.19 \text{ V}.$$

Diğer dört çiftin potansiyelleri -0.41 ile $+0.82 \text{ V}$ arasında yer alır; dolayısıyla belirtilen potansiyel karşılaştırmasına göre ne kobalt(III) biçimleri suyu yükseltir ne de kobalt(II) biçimleri suyu indirir.

3.7 — NADP⁺'nin yapısı

Aralarındaki ilişki şöyledir:



Bu nedenle indirgenmiş nikotinamid halkasına hidrür katılmasını tersine çevirelim. Halka azotunu N1 olarak numaralandıralım; karboksamid sübstitüenti C3'tedir ve Şekil 3'te iki hidrojen taşıyan karbon C4'tür.

İstenen çizimde şunlar bulunur:

- N1 üzerinde pozitif yük bulunan, aromatik, altı üyeli bir piridinyum halkası.

- C3'te aynı karboksamid grubu.
- İndirgenmiş biçim için gösterilen iki hidrojenin yerine C4'te bir hidrojen.
- Aynı azot–riboz bağı, riboz stereokimyası, hidroksil grupları ve *R* sübstitüenti.

Geçerli bir Kekulé çiziminde çift bağlar N1=C2, C3=C4 ve C5=C6 konumlarına yerleştirilir. Aromatik halkanın oluşumu, azotun ortaklanmamış elektron çiftinin katılımını ve halkanın π bağlarının yeniden düzenlenmesini içerir.

Sorudakiyle aynı kısaltılmış *R* grubu kullanılarak gösterilen **yükseltgenmiş nikotinamid adenin dinükleotit fosfat, NADP⁺**:

NC(=O)c1ccc[n+](c1)[C@@H]2O[C@H](C*)[C@@H](O)[C@H]2O

Karşılaştırma için, buna karşılık gelen **indirgenmiş nikotinamid adenin dinükleotit fosfat, NADPH** parçası şöyledir:

NC(=O)C1=CN([C@@H]2O[C@H](C*)[C@@H](O)[C@H]2O)C=CC1

Burada *, Şekil 3'teki değişmeden kalan ve gösterilen metilen grubu üzerinden bağlı olan *R* grubunu belirtir. Bu parça SMILES gösterimleri β -D-ribofuranozil stereokimyasını korur. Yükseltgenmiş yapı için belirtilen pozitif yük nikotinamid azotu üzerindedir; kısaltılmış *R* grubu içindeki yükler gösterilmemiştir.

3.8 — Foton gereksinimi ve klorofil derişimi

1 cm²'lik aydınlatılan yüzeyi ve 1 cm'lik optik yol uzunluğunu kullanalım.

(a) Foton hızları

Gelen molar foton hızı şöyledir:

$$\dot{n}_{\gamma,\text{in}} = (100 \text{ nE s}^{-1} \text{ cm}^{-2})(1 \text{ cm}^2) = 1.00 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1}.$$

Dolayısıyla,

$$\dot{N}_{\gamma,\text{in}} = (1.00 \times 10^{-7})N_A = 6.02 \times 10^{16} \text{ photons s}^{-1}.$$

Hedeflenen üretim hızı şöyledir:

$$\dot{n}_{\text{H}_2} = 1.00 \times 10^{-9} \text{ mol s}^{-1}.$$

Her dihidrojen molekülü iki hidrojen atomu eşdeğeri gerektirir. Fotondan hidrojen atomuna dönüşüm verimi 0.20 olduğunda gereken soğurulmuş foton hızı

$$\dot{n}_{\gamma,\text{abs}} = \frac{2\dot{n}_{\text{H}_2}}{\phi} = \frac{2(1.00 \times 10^{-9})}{0.20} = 1.00 \times 10^{-8} \text{ mol s}^{-1}.$$

olur.

Böylece,

$$\dot{N}_{\gamma,\text{abs}} = (1.00 \times 10^{-8})N_A = 6.02 \times 10^{15} \text{ photons s}^{-1}.$$

(b) Klorofil derişimi

Soğurulması gereken kesir şöyledir:

$$f_{\text{abs}} = \frac{\dot{n}_{\gamma,\text{abs}}}{\dot{n}_{\gamma,\text{in}}} = \frac{10}{100} = 0.10.$$

Sonuç olarak geçen kesir 0.90'dır ve on tabanlı absorptans

$$A = -\log_{10}(0.90) = 0.045757.$$

olur.

Beer–Lambert yasasına göre,

$$A = \varepsilon cl.$$

Dolayısıyla,

$$c = \frac{0.045757}{(8 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1})(1 \text{ cm})} = 5.72 \times 10^{-7} \text{ M}.$$

Böylece,

$$c \approx 5.7 \times 10^{-7} \text{ M} = 0.57 \mu\text{M}.$$

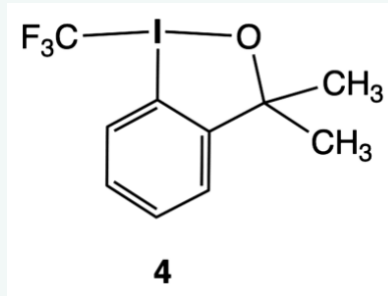
Bu hesaplamada belirtilen verim, **soğurulan** foton başına kuantum verimi olarak kullanılmıştır.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 4: Florlu ve Hipervalent Bileşikler

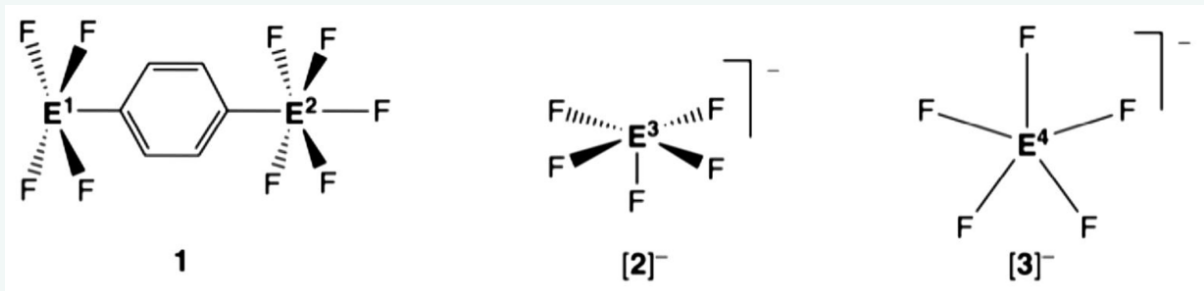
Flor, soy gazlar Kr ve Xe dâhil olmak üzere hemen hemen tüm elementlerle kararlı ve izole edilebilir bileşikler oluşturur. Flor içeren moleküller sıklıkla alışılmadık yapılara sahiptir. Bu nedenle flor, 14–18. grup elementleriyle hipervalent olarak tanımlanan bileşiklerin oluşumunda sıklıkla yer alır. Günümüzde florlu organik bileşiklerin sentezi büyük ölçüde özel olarak tasarlanmış reaktiflerin bulunabilirliğine dayanır; aşağıdaki **4** bileşiği bunlara bir örnektir.

İpucu: E^1 – E^8 dizisindeki herhangi bir E elementi birden fazla kez yer alabilir.



Bölüm I. Molekül geometrisi

4.1 1, $[2]^-$ ve $[3]^-$ türlerindeki E^1 , E^2 , E^3 ve E^4 elementlerini belirleyin.



1: nötr, zwitteriyonik olmayan molekül, E^1 kare piramidal, E^2 oktahedral, ortalama $d(E^1 - F) = 1.91 \text{ Å}$; ortalama $d(E^2 - F) = 1.58 \text{ Å}$

$[2]^-$: anyon, kare piramidal, ortalama $d(E^3-F) = 1.96 \text{ \AA}$

$[3]^-$: anyon, beşgen düzlemsel, $d(E^4-F) = 1.98 \text{ \AA}$

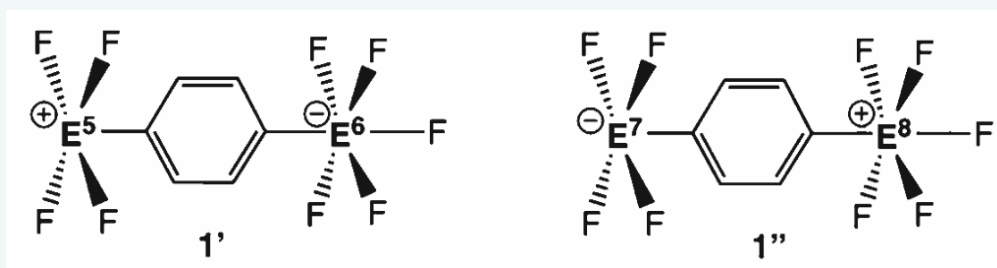
İpuçları:

1. Molekül geometrileri, E^1-E^4 atomlarına bağlanan atomların düzenlenişini ifade eder.
2. **1** bileşiğinin element analizi, kütlece %17.75 karbon içeriği verir.

Grup 15	Grup 16	Grup 17	Grup 18
$d(P-F) = 1.50-1.68 \text{ \AA}$	$d(S-F) = 1.52-1.60 \text{ \AA}$	$d(Cl-F) = 1.63-1.85 \text{ \AA}$	
$d(As-F) = 1.68-1.72 \text{ \AA}$	$d(Se-F) = 1.75-1.80 \text{ \AA}$	$d(Br-F) = 1.77-1.97 \text{ \AA}$	$d(Kr-F) = 1.77-1.89 \text{ \AA}$
$d(Sb-F) = 1.85-2.05 \text{ \AA}$	$d(Te-F) = 1.80-2.00 \text{ \AA}$	$d(I-F) = 1.90-2.00 \text{ \AA}$	$d(Xe-F) = 1.77-2.00 \text{ \AA}$

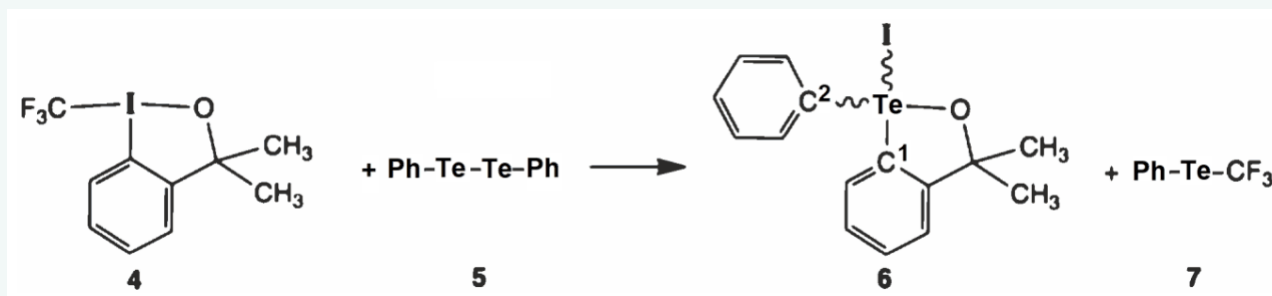
Tablo 1. 15–18. grumlardan seçilmiş elementler için tipik E–F bağ uzunluğu aralıkları

4.2 Sırasıyla hangi E^5/E^6 ve E^7/E^8 elementlerinin, **1** bileşiğindekiyle yakın E–F bağ uzunluklarıyla birlikte verilen geometriyi sergileyeceğini seçin (bkz. Tablo 1).



Bölüm II. Tepkimeye girme eğilimi ve yapı

Aşağıda gösterilen tepkimeyi ele alın:



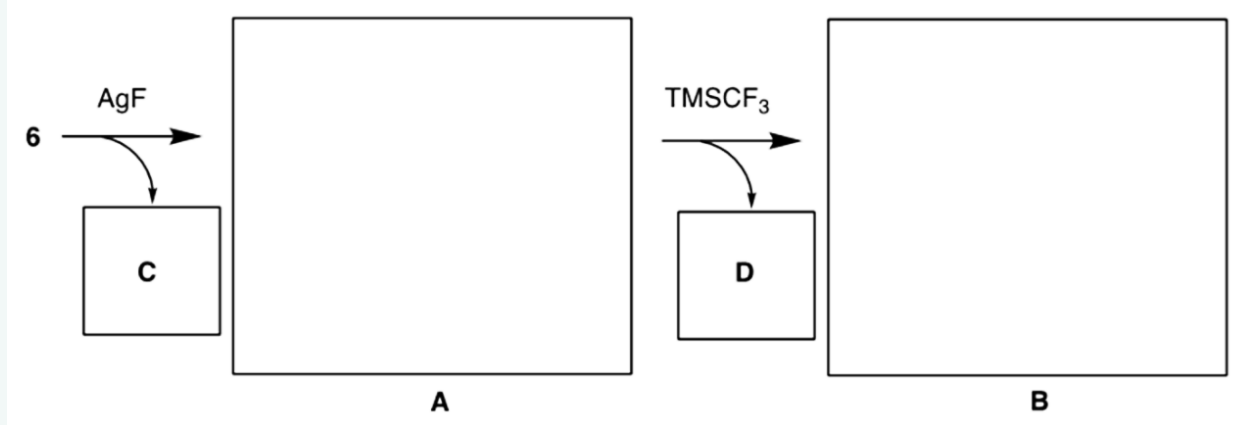
4.3 Te atomunun çevresindeki değerlik kabuğu elektron çifti bölgelerinin düzenlenişi açısından **6** bileşiğinin ideal geometrisini seçin:

- kare düzlemsel
- kare piramidal
- üçgen çift piramidal
- tetrahedral
- oktahedral

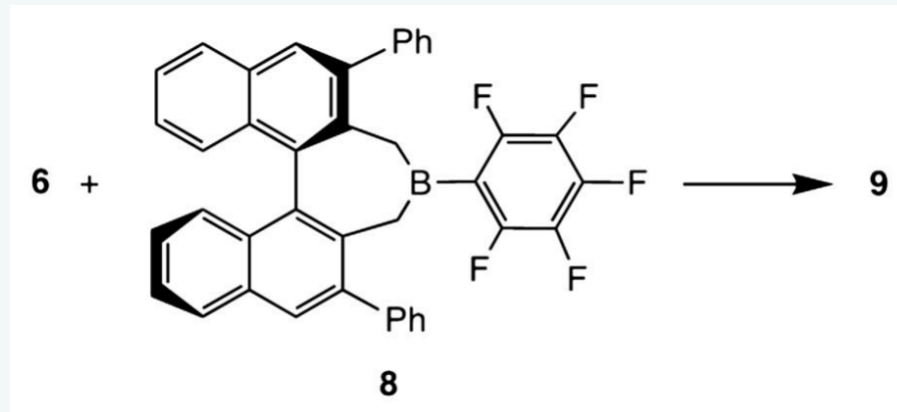
Beklenen ideal C^1-Te-I , C^2-Te-I , $I-Te-O$ ve C^1-Te-C^2 bağ açılarını verin.

4.4 Sırasıyla **4** ve **6** bileşiklerindeki iki metil grubu için beklediğiniz ^1H -NMR sinyallerinin sayısını yazın.

4.5 **6** bileşiği sırasıyla AgF ve $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiCF}_3$ (TMSCF_3) ile tepkimeye girer. Te içeren **A** ara ürününü ve **B** son ürününü doğru geometrileriyle birlikte, ayrıca **C** ve **D** yan ürünlerini formülle gösterin. **A** ve **B**'yi çiziniz ve **C** ve **D** yan ürünlerini yazınız. *İpucu: D'nin molekül kütlesi 92.08 g mol^{-1} 'dir.*

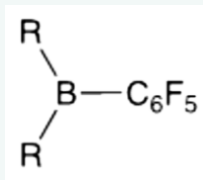


6 bileşiğinin, aşağıda gösterildiği gibi, bilinen bor türevi **8** gibi sterik olarak hacimli, kiral ve enantiyomerik olarak saf bir Lewis asidiyle tepkimeye girdiğini varsayın. Bu tepkime, bileşimi **6** ve **8**'in toplamına karşılık gelen yeni bir **9** ürününün oluşumuna yol açmalıdır. Ayrıca **9**'un, katyonu **6**'dan ve anyonu **8**'den türeyen bir tuz olduğunu varsayın.



4.6 Hem Te içeren katyonun hem de bor içeren anyonun yapısını çiziniz ve Te atomunun çevresindeki değerlik kabuğu elektron çifti bölgelerinin düzenlenişi açısından katyonun ideal geometrisini seçin.

İpucu: 8 (kiral, enantiyomerik olarak saf) için aşağıdaki şematik gösterimi kullanın:



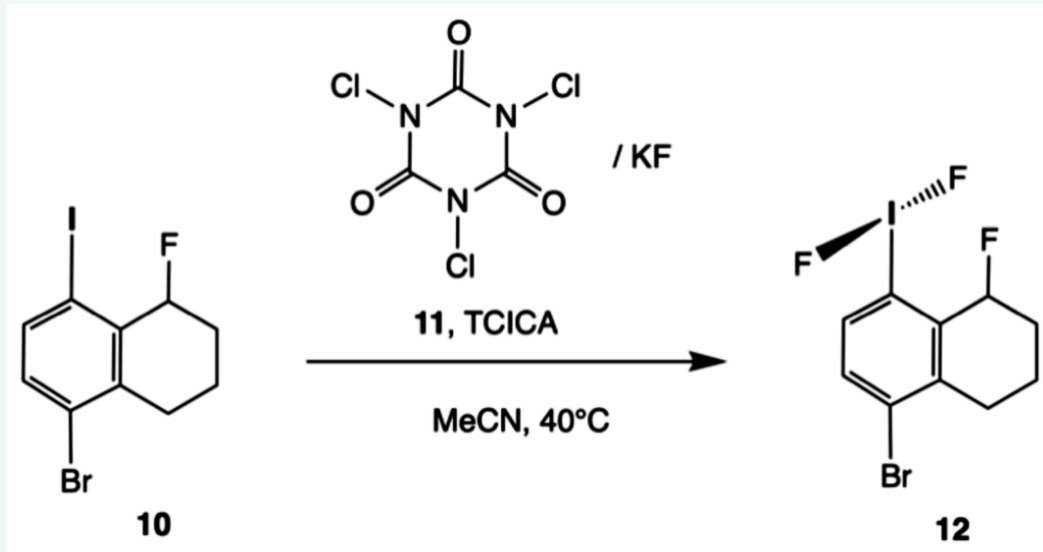
Katyonun ideal molekül geometrisini seçin:

- kare düzlemsel
- üçgen düzlemsel
- üçgen piramidal
- üçgen çift piramidal
- tetrahedral

4.7 Stereokimyasal olarak farklı olası **9** tuzlarının sayısını belirtin.

Bölüm III. Bir λ^3 -difloroiyodanın sentezi ve bir tekli bağ etrafında dönme

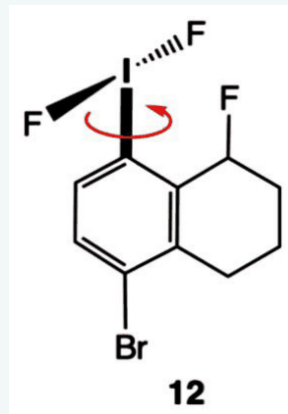
10 bileşiği, aşağıda gösterildiği gibi, kuru asetonitril içinde fazla miktarda KF varlığında başlangıç maddesi **8**'in trikloroizosiyanürik asit (TCICA, **9**) ile yükseltgenmesiyle hazırlanır.



4.8 Bu süreç için denkleştirilmiş yarı hücre tepkimelerini ve denkleştirilmiş toplam tepkimeyi yazın.

İpucu: 10'u $R-I$, 11'i $R-IF_2$ ve TCICA'yı $C_3Cl_3N_3O_3$ olarak kısaltın. TCICA'nın altı üyeli halkası indirgenme sırasında bozulmadan kalır.

12'deki IF_2 grubu, $I-C$ bağı etrafında dönebilir (moleküler bir pervane hayal edin). Bu dönmeye karşılık gelen enerji engeli deneysel olarak ölçülmüştür: $E_a = 30 \text{ kJ mol}^{-1}$. Ayrıca dönmenin hız sabiti 228 K'de $k = 2500 \text{ s}^{-1}$ 'dir.



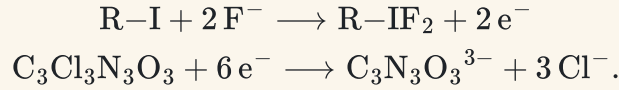
4.9 IF_2 grubunun oda sıcaklığında (298 K) ilke olarak ne kadar hızlı dönebileceğini belirleyin. Bu süreci, hız sabitini belirlediğiniz bir kimyasal tepkimeymiş gibi ele alın. Cevabınızı cevap kâğıdına yazın. Sabitin birimi s^{-1} olarak verilmelidir.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

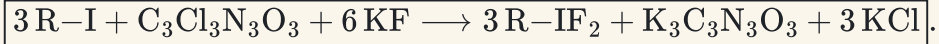
Cevaplar

Yapıların adları, SMILES gösterimleri ve kesin uzamsal betimlemeleri ilgili çözüm maddelerinde verilmiştir.

- **4.1:** $E^1 = \text{I}$, $E^2 = \text{S}$, $E^3 = \text{Te}$, $E^4 = \text{Xe}$.
- **4.2:** $E^5 = \text{Xe}$, $E^6 = \text{P}$, $E^7 = \text{Te}$, $E^8 = \text{Cl}$.
- **4.3:** Üçgen çift piramidal elektron bölgesi geometrisi, tahterevalli biçiminde molekül geometrisi. İstenen açılar sırasıyla 90° , 90° , 180° , 120° 'dir.
- **4.4:** 4: altı metil protonu için bir sinyal; 6: her biri üç metil protonunu temsil eden iki sinyal.
- **4.5:** A, 6'daki iyodun florla değiştirilmiş hâlidir; B, 6'daki iyodun CF_3 ile değiştirilmiş hâlidir. Her ikisi de tahterevalli geometrisine sahiptir; oksijen ve iyodun yerini alan ligand aksiyal konumdadır. C, gümüş iyodür, AgI ; D, trimetilsilil florür, $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ 'dir.
- **4.6:** İyodür, 6'dan boran 8'e aktarılır ve halkalı tellüronyum katyonu ile $[\text{R}_2\text{B}(\text{I})(\text{C}_6\text{F}_5)]^-$ oluşur. Katyon, tetrahedral elektron bölgesi geometrisine ve üçgen piramidal molekül geometrisine sahiptir.
- **4.7:** İki diastereomerik tuz.
- **4.8:** Denkleştirilmiş yarı tepkimeler şöyledir:



Potasyum florür ile toplam tepkime şöyledir:



- **4.9:**

$$k(298\text{ K}) \approx 1.03 \times 10^5\text{ s}^{-1}$$

veya iki anlamlı basamakla $1.0 \times 10^5\text{ s}^{-1}$.

Çözüm

4.1 — E^1 – E^4 'ün belirlenmesi

v değerlik elektronu, b tekli bağı ve l ortaklanmamış elektron çifti olan bir merkez atomun formal yükü şöyledir:

$$q = v - b - 2l.$$

Kare piramidal bir merkez AX_5E 'dir: beş bağ ve bir ortaklanmamış elektron çifti. Oktahedral bir merkez AX_6 'dır. Beşgen düzlemsel bir merkez ise AX_5E_2 'dir; beşgen çift piramidal elektron bölgesi düzenlenişinde iki aksiyal ortaklanmamış elektron çifti bulunur.

Merkez	Bağlar	Ortaklanmamış elektron çiftleri	Formal yük	Gereken değerlik elektronları	Grup
E^1	5	1	0	7	17
E^2	6	0	0	6	16
E^3	5	1	–1	6	16
E^4	5	2	–1	8	18

E^2 için ortalama bağ uzunluğu 1.58 Å olan 16. grup elementi kükürttür.

Dolayısıyla **1**'in molekül formülü $C_6H_4F_9E^1S$ 'dir. Karbonun kütle kesrinden

$$M(1) = \frac{6M(C)}{0.1775} = \frac{6(12.011)}{0.1775} \approx 406.01 \text{ g mol}^{-1}.$$

elde edilir. Buna göre,

$$M(E^1) = M(1) - 6M(C) - 4M(H) - 9M(F) - M(S) \\ \approx 126.86 \text{ g mol}^{-1},$$

olduğundan elementin iyot olduğu belirlenir. Bu sonuç, 1.91 Å bağ uzunluğuyla da uyumludur. Tam formül $C_6H_4F_9IS$ için

$$w_C = \frac{72.066}{406.048} \times 100\% = 17.748\% \approx 17.75\%.$$

elde edilir.

E^3 için 1.96 Å'ü içeren 16. grup bağ uzunluğu aralığı tellüre aittir. E^4 için 1.98 Å'ü içeren 18. grup aralığı ksenona aittir.

Belirlenen yapılar şöyledir:

Tür	Ad	SMILES
1	Tetrafloro[4-(pentaflorosülfanil)fenil]iyodan	[I](F)(F)(F)(F)c1ccc(S(F)(F)(F)(F)F)cc1
[2]⁻	Pentaflorotellürat(IV) iyonu	[Te-](F)(F)(F)(F)F
[3]⁻	Pentafloroksenat(IV) iyonu	[Xe-](F)(F)(F)(F)F

SMILES gösterimleri bağlanma düzenini ve yükü belirtir. Uzamsal düzenlenişler, **1**'de iyot merkezinde kare piramidal, **1**'de kükürt merkezinde oktahedral, $[TeF_5]^-$ için kare piramidal ve $[XeF_5]^-$ için beşgen düzlemseldir.

4.2 — Yüklü analoglar

Geometrilere değişmediğinden, gereken grupları formal yük denklemi belirler.

Merkez	Gereken hesaplama	Grup	Bağ uzunluklarından seçilen element
E^5	$v = 5 + 2 + 1 = 8$	18	Xe
E^6	$v = 6 - 1 = 5$	15	P
E^7	$v = 5 + 2 - 1 = 6$	16	Te
E^8	$v = 6 + 1 = 7$	17	Cl

Böylece yerlerine geçen elementler, **1**'deki karşılık gelen merkezlerle izoelektroniktir. Ksenon ve tellürün bağ uzunluğu aralıkları 1.91 Å'ü içerir. Fosforun aralığı 1.58 Å'ü içerir; klor, listelenen en kısa halojen–flor bağ uzunluklarını sağlar ve halojenler arasında bu değere en yakın eşleşmeyi verir.

Tür	Betimleyici ad	SMILES
1'	Para-fenilen ile bağlanmış ksenon/fosfor zwitteriyonu	[Xe+](F)(F)(F)(F)c1ccc([P-](F)(F)(F)(F)F)cc1
1''	Para-fenilen ile bağlanmış tellür/klor zwitteriyonu	[Te-](F)(F)(F)(F)c1ccc([Cl+](F)(F)(F)(F)F)cc1

Her yapıda soldaki merkez kare piramidal, sağdaki merkez ise oktahedraldır.

4.3 — 6 bileşiğinin geometrisi ve açıları

Halkalı iyodo(fenil)tellüran olan **6** bileşiğinin SMILES gösterimi şöyledir:

CC1(C)O[Te](I)(c2ccccc2)c2ccccc21.

Tellürün dört tekli bağı ve bir ortaklanmamış elektron çifti vardır:

$$6 - 4 = 2$$

bağ yapmayan elektron. Dolayısıyla **beş elektron bölgesine** sahip bir AX_4E türüdür.

İdeal elektron bölgesi düzenlenişi **üçgen çift piramidal**dir. Yerleşim şu şekildedir:

- iyot ve oksijen iki aksiyal konuma;
- C^1 , C^2 ve ortaklanmamış elektron çifti üç ekvatoryal konuma yerleştirilir.

Ortaklanmamış elektron çifti, daha az sayıda 90° 'lik etkileşime sahip olduğu ekvatoryal bir konumu işgal eder. Elektronegatif ligandlar aksiyal konumları işgal eder. Çizimden ortaklanmamış elektron çiftinin konumu çıkarıldığında **tahterevalli biçiminde molekül geometrisi** elde edilir.

Buna göre

$$\begin{aligned}\angle(C^1-Te-I) &= 90^\circ, \\ \angle(C^2-Te-I) &= 90^\circ, \\ \angle(I-Te-O) &= 180^\circ, \\ \angle(C^1-Te-C^2) &= 120^\circ.\end{aligned}$$

Bağlanma düzenini veren SMILES gösterimi, sorudaki çizim gibi, Te konfigürasyonunu belirtmez.

4.4 — Metil gruplarının NMR sinyalleri

4 bileşiği **Togni reaktifi I'**dir; SMILES gösterimi şöyledir:

CC1(C)O[I](C(F)(F)F)c2ccccc21.

İyot merkezinin üç bağı ve iki ortaklanmamış elektron çifti vardır; bu da T biçiminde bir moleküler düzenleniş verir. İki metil grubu molekülün yansıma simetrisiyle birbirine dönüşür ve enantiyotopiktir. Akiral bir NMR ortamında aynı kimyasal kaymaya sahiptirler:

4 bileşiği: integrali şu değere karşılık gelen tek metil rezonansı: **6H.**

6'da iki aksiyal ligand birbirinden farklıdır ve iki ekvatoryal karbon ligandı da birbirinden farklıdır. Ortaya çıkan tahterevalli düzenlenişi tellür merkezinde kiraldır. Bu nedenle iki metil grubu diastereotopiktir:

6 bileşiği: her birinin integrali şu değere karşılık gelen iki metil rezonansı: **3H.**

6'nın rasemik bir örneği de akiral bir ortamda bu iki rezonansı verir; çünkü iki enantiyomerinin NMR spektrumları aynıdır.

4.5 — A ve B'nin yapıları; C ve D yan ürünleri

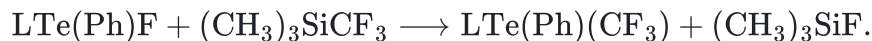
SMILES gösterimi $[Ag^+] \cdot [F^-]$ olan gümüş(I) florür, iyot ligandını florla değiştirir. Bu değişime gümüş iyodürün çökmesi eşlik eder.

Trimetil(triflorometil)silanın —Ruppert–Prakash reaktifi— SMILES gösterimi C[Si](C)(C)C(F)(F)F'dir. Ardından Te'ye bağlı fluoru bir triflorometil grubuyla değiştirerek güçlü bir silisyum–flor bağı oluşturur.

L, **6'**nın değişmeden kalan, şelat oluşturan karbon–oksijen iskeletini gösterebilir. Denkleştirilmiş yer değiştirme tepkimeleri şöyledir:



ve



Etiket	Ad	SMILES
A	Halkalı floro(fenil)tellüran	<chem>CC1(C)O[Te](F)(c2ccccc2)c2ccccc21</chem>
B	Halkalı fenil(triflorometil)tellüran	<chem>CC1(C)O[Te](C(F)(F)F)(c2ccccc2)c2ccccc21</chem>
C	Gümüş(I) iyodür	<chem>[Ag+].[I-]</chem>
D	Trimetilsilil florür veya florotrimetilsilan	<chem>C[Si](C)(C)F</chem>

A''yı çizmek için **6'**nın halka iskeletini ve fenil grubunu koruyun, oksijen ve floru birbirinin karşısındaki aksiyal konumlara, iki aril karbon bağı ve ortaklanmamış elektron çiftini ise ekvatoryal konumlara yerleştirin.

B''yi çizmek için bu aksiyal florun yerine CF_3 'ün karbonunu yerleştirin. Oksijen ve CF_3 aksiyal; C^1 , C^2 ve ortaklanmamış elektron çifti ekvatoryal konumdadır. Sonuç olarak her iki ürün de **üçgen çift piramidal elektron bölgesi geometrisine ve tahterevalli molekül geometrisine** sahiptir. SMILES gösterimleri Te'nin kiral yönelimini belirtmez.

D için,

$$\begin{aligned} M(\text{C}_3\text{H}_9\text{FSi}) &= 3(12.011) + 9(1.008) + 18.998 + 28.085 \\ &= 92.19 \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Bu sonuç, basılı metindeki 92.08 g mol^{-1} ipucuyla bir uyumsuzluk olduğunu ortaya koyar.

4.6 — 9 tuzundaki iyonlar

Boran, **6'**'dan iyodürü, $[\text{I}^-]$, alır:



Te—I bağ elektron çifti iyotla birlikte ayrılır ve iyodür, bora bir ortaklanmamış elektron çifti verir. Te—O bağı ve her iki Te—C bağı bozulmadan kalır.

Halkalı fenil tellüronyum katyonunun iki olası stereokimyasal SMILES gösterimi CC1(C)O[Te@+](c2ccccc2)c2ccccc21 ve CC1(C)O[Te@@+](c2ccccc2)c2ccccc21 şeklindedir.

Bunlar tellür merkezindeki karşıt konfigürasyonları temsil eder. Üç bağ ve bir ortaklanmamış elektron çifti AX_3E düzenini verir:

Elektron bölgesi geometrisi: tetrahedral.

Molekül geometrisi: üçgen piramidal.

Çizim için beş üyeli halkayı koruyun, iyodu çıkarın, katyonik yükü işaretleyin ve üç Te bağı bir piramit oluşturacak şekilde gösterin; ortaklanmamış elektron çifti yaklaşık tetrahedral düzenin dördüncü yönünü işgal etsin.

8'den türeyen iyodoborat anyonu



şeklindedir; tetrahedral bor, iyoda, pentaflorofenile ve başlangıçtaki iskeletin iki koluna bağlıdır.

Tam bağlanma düzenini veren SMILES gösterimi şöyledir:

[B-]1(I)(c2c(F)c(F)c(F)c(F)c2F)Cc2c(-c3ccccc3)cc3ccccc3c2-c2c(C1)c(-c3ccccc3)cc3ccccc23.

Karşılaştırma için, binaftil köprülü pentaflorofenilboran olan **8**'in bağlanma düzenini veren SMILES gösterimi şöyledir:

B1(c2c(F)c(F)c(F)c(F)c2F)Cc2c(-c3ccccc3)cc3ccccc3c2-c2c(C1)c(-c3ccccc3)cc3ccccc23.

Standart SMILES gösterimi burada binaftilin atropizomerik konfigürasyonunu belirtmez: her iki yapıda da bu konfigürasyon, **enantiyomerik olarak saf 8 için çizilmiş sabit aksenal konfigürasyondur**. İyodürün koordinasyonu bu konfigürasyonu korur.

4.7 — Stereokimyasal olarak farklı tuzların sayısı

Piramidal katyonun Te merkezinde iki enantiyomerik konfigürasyonu vardır. Borat, enantiyomerik olarak saf **8**'den aktarılan tek bir aksenal konfigürasyona sahiptir.

8'in eşdeğer iki iskelet kolu, bor merkezinde ek bir bağımsız stereokimyasal seçenek oluşturmaz. Dolayısıyla olasılıklar

$$(R_{Te}, \chi_{borate}) \quad \text{ve} \quad (S_{Te}, \chi_{borate}),$$

şeklindedir; burada χ_{borate} sabittir.

Bu tuzlar **diastereomerdir** ve sayıları

2.

olarak bulunur.

4.8 — Denkleştirilmiş redoks tepkimeleri

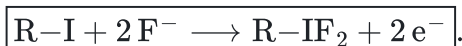
Tepkime çizimine göre **10**, başlangıçtaki aril iyodür; **11**, TCICA; **12** ise difloroiyodandır.

Organik yapılar şöyledir:

Bileşik	Ad	SMILES
10	5-Bromo-1-floro-8-iyodo-1,2,3,4-tetrahidronaftalen	<chem>FC1CCCc2c(Br)ccc(I)c21</chem>
12	5-Bromo-8-(difloro- λ^3 -iyodanil)-1-floro-1,2,3,4-tetrahidronaftalen	<chem>FC1CCCc2c(Br)ccc(I(F)F)c21</chem>

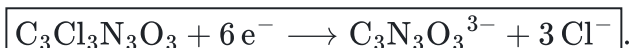
Florlanmış doymuş karbonun konfigürasyonu, verilen çizimde ve bu SMILES gösterimlerinde belirtilmemiştir. **12**'deki iyot merkezinde iki flor, T biçimindeki moleküler düzenlenişin birbirine karşıt aksiyal konumlarını işgal eder.

İki iyot-flor bağının oluşması, iki elektronlu bir yükseltgenmedir:



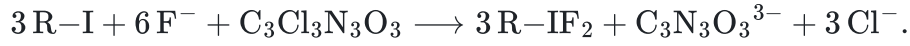
Her iki tarafın net yükü -2 'dir.

TCICA'nın her N-Cl birimi, negatif yüklü bir halka azotu ve klorür oluşturmak üzere parçalanırken iki elektron alır. Bu nedenle üç birimin tamamının indirgenmesi altı elektron tüketir. Belirtilen kuru koşullarda, bozulmadan kalan indirgenmiş halka siyanürat(3-) olarak yazılır:



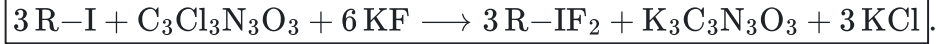
Her iki tarafın net yükü -6 'dır.

Yükseltgenme yarı tepkimesi üçle çarpılıp tepkimeler toplandığında



elde edilir.

Potasyum karşı iyonları da dâhil edildiğinde:



Geriye kalan moleküler ve iyonik türlerin kimlikleri şöyledir:

Tür	Ad	SMILES
$\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3\text{O}_3$	Trikloroizosiyanürik asit, TCICA	<chem>O=C1N(C1)C(=O)N(C1)C(=O)N1Cl</chem>
$\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3^{3-}$	Siyanürat(3-) iyonu	<chem>O=C1[N-]C(=O)[N-]C(=O)[N-]1</chem>
$\text{K}_3\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3$	Tripotasyum siyanürat	<chem>[K+] . [K+] . [K+] . O=C1[N-]C(=O)[N-]C(=O)[N-]1</chem>
KF	Potasyum florür	<chem>[K+] . [F-]</chem>
KCl	Potasyum klorür	<chem>[K+] . [Cl-]</chem>
F^-	Florür iyonu	<chem>[F-]</chem>
Cl^-	Klorür iyonu	<chem>[Cl-]</chem>

Siyanüratın SMILES gösterimi, rezonans gösterimlerinden birini verir; yükü delokalizedir.

4.9 — 298 K'deki dönme hız sabiti

Belirtilen aralıkta ön çarpanın sıcaklıktan bağımsız olduğunu kabul ederek Arrhenius denklemini kullanın:

$$k = A \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right).$$

İki sıcaklıktaki değerlerin oranı alındığında A elenir:

$$\ln \left(\frac{k_{298}}{k_{228}} \right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{228 \text{ K}} - \frac{1}{298 \text{ K}} \right).$$

$E_a = 3.0 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}$ ve $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ kullanılarak,

$$\ln \left(\frac{k_{298}}{2500 \text{ s}^{-1}} \right) = \frac{30000}{8.314} \left(\frac{1}{228} - \frac{1}{298} \right) = 3.71756.$$

Dolayısıyla,

$$\begin{aligned} k_{298} &= 2500 e^{3.71756} \text{ s}^{-1} \\ &= 1.0291 \times 10^5 \text{ s}^{-1}. \end{aligned}$$

Böylece

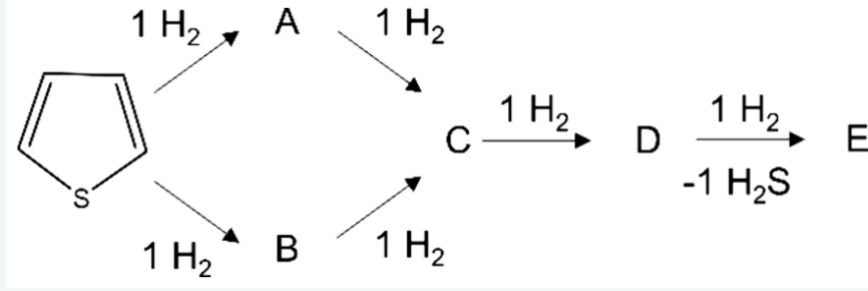
$$k(298 \text{ K}) \approx 1.03 \times 10^5 \text{ s}^{-1}.$$

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 5: Hidrodesülfürizasyon

Çevre için toksik olan kükürt içeren bileşiklerin emisyonunu azaltmaya yönelik genel eğilim, kükürtsüz yakıtların üretilmesidir. Kükürdü uzaklaştırmak için rafinerilerde hidrojen destekli hidrodesülfürizasyon işlemi kullanılır.

5.1 A ve B'nin halkalı bölge izomerleri ve C'nin halkalı olduğunu bilerek, tiyofenin hidrodesülfürizasyon ürünleri A–E'nin yapılarını çiziniz.



Şekil 1. Tiyofenin hidrodesülfürizasyon işlemi

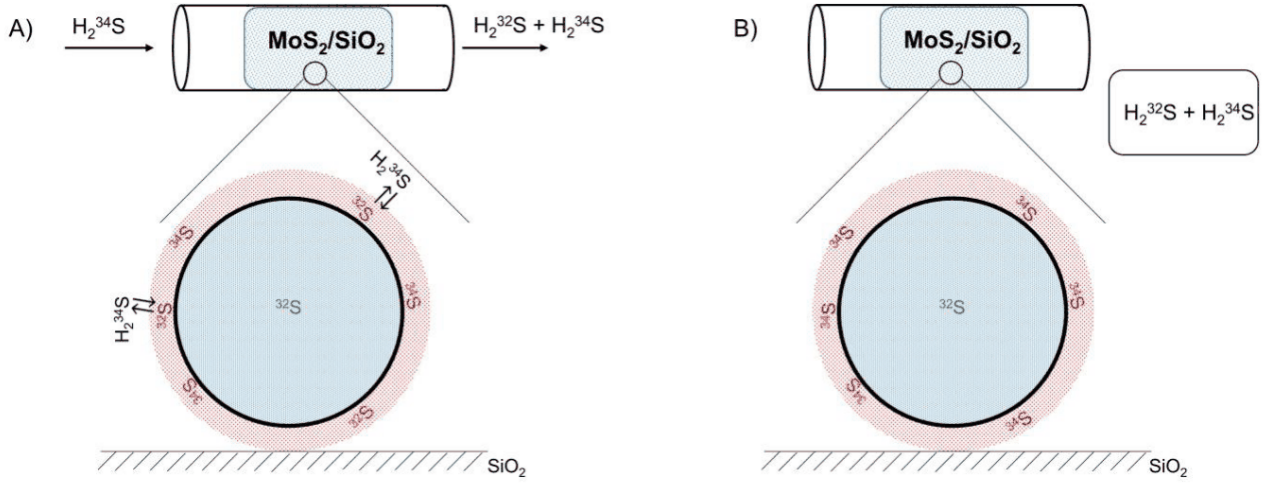
Kükürdün doğada en yaygın bulunan iki kararlı izotopu ³²S ve ³⁴S olup bağıl molar bollukları sırasıyla $x(^{32}\text{S}) = 94.8\%$ ve $x(^{34}\text{S}) = 4.37\%$ 'tir. Hidrojenin doğada bulunan kararlı izotopları ¹H ve ²H (D) olup bağıl molar bollukları sırasıyla $x(^1\text{H}) = 99.986\%$ ve $x(^2\text{H}) = 0.014\%$ 'tür.

5.2 Yalnızca yukarıda listelenen izotopları dikkate alarak, H₂S'nin tüm izotopologlarını listeleyiniz.

5.3 Yalnızca yukarıda listelenen izotopları dikkate alarak, aynı anda hem D hem de ³⁴S çekirdekleri içeren tüm H₂S izotopologlarını listeleyiniz ve her birinin bağıl molar bolluğunu % cinsinden hesaplayınız.

Desülfürizasyon, genellikle SiO₂ üzerinde desteklenmiş MoS₂ (MoS₂/SiO₂) katalizörü üzerinde gerçekleştirilen katalitik bir işlemdir. Katalizörün yüzeyini incelemek için izotop değişimi yöntemleri kullanılabilir. İzotop değişim tepkimesi gaz-katı ara yüzeyinde gerçekleşir ve yalnızca yüzey atomlarının değişimiyle sonuçlanır. İlk yaklaşımda, iç kısımdaki atomlar değişime katılmaz (**Şekil 2**).

Deneyde, MoS₂/SiO₂ katalizörü (Mo kütle kesri $w_{\text{Mo}} = 4.280\%$, başlangıçta yalnızca ³²S içeren) ile gaz hâlindeki izotopla işaretlenmiş H₂ ³⁴S arasındaki izotop değişimi bir akış reaktöründe incelenmiştir (**Şekil 2**). MoS₂/SiO₂ katalizörü ($m_{\text{cat}} = 1.2350\text{ g}$), H₂ ³⁴S içeren ve geri kalanı Ar olan bir gaz karışımı (hacim kesri $\varphi(\text{H}_2 \text{ } ^{34}\text{S}) = 1.00\%$, ³⁴S izotop saflığı $\alpha = 99.95\text{ mol. \%}$) akışı altında ($p = 1.00\text{ bar}$, $v = 20.0\text{ mL min}^{-1}$, $T = 23.0\text{ }^\circ\text{C}$) tutulmuştur. Deney süresi $t = 10.0\text{ min}$ olup çıkış gazı deneyin tamamı boyunca toplanmıştır. Toplanan gaz fazındaki kükürt atomları arasında ³⁴S izotopunun ölçülen kesri (γ), $\gamma = 87.3\text{ mol. \%}$ olarak bulunmuştur. Gazın ideal davrandığını, yüzeydeki ve iç kısımdaki MoS₂'nin elementel (izotopik değil!) bileşimlerinin aynı olduğunu ve deneyin sonunda yüzeydeki tüm kükürt atomlarının gaz fazıyla değişime uğradığını varsayınız.



Şekil 2. Deneyin devam ederken (A) ve son aşamadaki (B) şematik gösterimi. Yüzeydeki kükürt atomları kırmızı, iç kısımdaki kükürt atomları mavi renkle gösterilmiştir. Molibden atomları gösterilmemiştir.

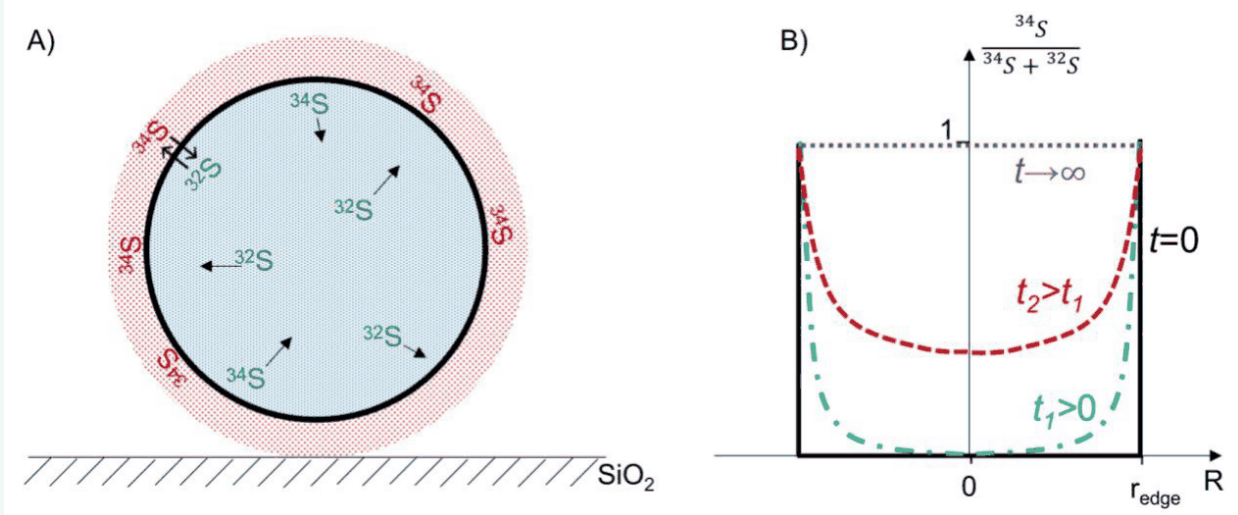
5.4 Değişime uğrayan kükürt atomlarının miktarını $n(S)_{\text{surface}}$ mol cinsinden hesaplayınız.

Değişime uğrayan kükürt atomlarının miktarını hesaplayamadıysanız, bundan sonraki tüm hesaplamalarda 1.53×10^{-5} mol değerini kullanınız.

MoS₂ fazının eş boyutlu küresel taneciklerden oluştuğunu ve deney sonunda yüzeyde bulunan tüm kükürt atomlarının değişime uğradığını, iç kısımdaki atomların ise değişim tepkimesine katılmadığını varsayınız. MoS₂'nin yoğunluğu $\rho = 5.06 \text{ g cm}^{-3}$, yüzeydeki S ve Mo atomlarının kapladığı ortalama alanlar sırasıyla $A_S = 3.00 \times 10^{-19} \text{ m}^2$ ve $A_{\text{Mo}} = 5.00 \times 10^{-19} \text{ m}^2$ 'dir. Yarıçapı R olan bir kürenin yüzey alanı $S = 4\pi R^2$, hacmi ise $V = (4/3)\pi R^3$ ile hesaplanabilir. İzotopik bileşimin MoS₂'nin yoğunluğunu etkilemediğini varsayınız.

5.5 MoS₂ taneciklerinin yarıçapını R hesaplayınız. Yanıtınızı nm cinsinden veriniz.

Gerçekte, yüzeydeki izotopla işaretlenmiş atomlar iç kısma difüzenirken, iç kısımdaki işaretlenmemiş atomlar yüzeye ilerleyerek kademeli bir değişime uğrar (**Şekil 3A**). Dolayısıyla, belirli bir anda tanecik içindeki işaretlenmiş atomların kesri, taneciğin yüzeyinden merkezine doğru azalır. Aynı zamanda, değişim süresi uzadıkça iç kısımdaki atomların değişim tepkimesine katılımı **Şekil 3B**'de şematik olarak gösterildiği gibi artar.



Şekil 3. A) Bir MoS_2 taneciğinde kükürt izotoplarının yüzeyden iç kısma difüzyonunun şematik gösterimi. Yüzeydeki kükürt atomları kırmızı, iç kısımdaki kükürt atomları mavi renkle gösterilmiştir. Molibden atomları gösterilmemiştir. **B)** Zamanın ve tanecik merkezinden uzaklığın fonksiyonu olarak iç kısımdaki ^{34}S atomlarının kesri; r_{edge} , MoS_2 taneciğinin yarıçapına karşılık gelir.

Deney sonunda yüzey atomlarının tamamı değişime uğrar ve buna ek olarak iç kısmın bir bölümü de difüzyon yoluyla değişime uğrar. İç kısımda değişime uğrayan kükürt atomlarının miktarının, $n(\text{S})_{\text{bulk}}^{\text{ex}}$, iç kısımdaki toplam kükürt atomlarının miktarına, $n(\text{S})_{\text{bulk}}^{\text{total}}$, oranı şu şekilde hesaplanabilir:

$$F = n(\text{S})_{\text{bulk}}^{\text{ex}} / n(\text{S})_{\text{bulk}}^{\text{total}} = 1 - \exp(-Dt/R^2)$$

Burada t , yukarıda açıklanan değişim deneyinin süresi, R tanecik yarıçapı ve D difüzyon katsayısıdır. Yukarıda açıklanan katalizör, elektron mikroskopisiyle bağımsız olarak incelenmiş ve MoS_2 taneciklerinin yarıçapı 35.0 nm olan, düzgün dağılım gösteren küreler olduğu belirlenmiştir.

5.6 $R = 35.0 \text{ nm}$ değerini ve yukarıda açıklanan değişim deneyinin verilerini kullanarak, kükürt atomlarının MoS_2 içindeki difüzyonu için difüzyon katsayısını D ($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$ cinsinden) hesaplayınız. Hesaplamalarınızda $e^x \approx 1 + x$ yaklaşımını $x \ll 1$ için kullanınız.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **5.1: A:** 2,3-dihidrotiyofen s1ccc=c1 ; **B:** 2,5-dihidrotiyofen s1cc=cc1 ; **C:** tiyolan (tetrahidrotiyofen) s1cccc1 ; **D:** bütan-1-tiyol ccccs ; **E:** bütan cccc . **A ve B yer değiştirebilir.**
- **5.2:** Altı izotopolog: kükürt-32 içeren hidrojen sülfür $[1\text{H}][32\text{S}][1\text{H}]$, bunun tek döteryumlu biçimi $[1\text{H}][32\text{S}][2\text{H}]$ ve iki döteryumlu biçimi $[2\text{H}][32\text{S}][2\text{H}]$; kükürt-34 içeren hidrojen sülfür $[1\text{H}][34\text{S}][1\text{H}]$, bunun tek döteryumlu biçimi $[1\text{H}][34\text{S}][2\text{H}]$ ve iki döteryumlu biçimi $[2\text{H}][34\text{S}][2\text{H}]$.
- **5.3:** Tek döteryumlu, kükürt-34 içeren hidrojen sülfür, $\text{HD } ^{34}\text{S}$, $[1\text{H}][34\text{S}][2\text{H}]$: $1.2 \times 10^{-3} \%$. İki döteryumlu, kükürt-34 içeren hidrojen sülfür, $\text{D}_2 ^{34}\text{S}$, $[2\text{H}][34\text{S}][2\text{H}]$: $8.6 \times 10^{-8} \%$.
- **5.4:** $n(\text{S})_{\text{surface}} = 1.03 \times 10^{-5} \text{ mol}$.
- **5.5:** $R \approx 15.4 \text{ nm}$.
- **5.6:** $D \approx 1.07 \times 10^{-20} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

Çözüm

5.1 — Ürünler ve denkleştirilmiş tepkimeler

Başlangıç maddesi tiyofendir, c1ccsc1 . Tepkime şemasındaki diğer küçük moleküller hidrojen, $[\text{H}] [\text{H}]$, ve hidrojen sülfürdür, $[\text{SH}_2]$.

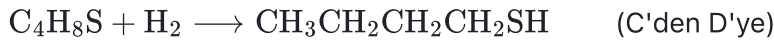
Bir hidrojen molekülünün katılması sonucunda, kükürt içeren beş üyeli halkada bir çift bağ kalır. Bu çift bağ için iki farklı konum vardır:

Ürün	Adı ve SMILES gösterimi	İstenen çizimin ayrıntılı tanımı
A	2,3-Dihidrotiyofen S1CCC=C1	S—CH ₂ —CH ₂ —CH=CH dizilimine sahip, yeniden kükürde bağlanarak kapanan beş üyeli bir halka. Çift bağı karbonlarından biri kükürde komşudur.
B	2,5-Dihidrotiyofen S1CC=CC1	S—CH ₂ —CH=CH—CH ₂ dizilimine sahip, yeniden kükürde bağlanarak kapanan beş üyeli bir halka. Çift bağ, kükürde doğrudan bağlı olmayan iki karbonu birbirine bağlar.
C	Tiyolan (tetrahidrotiyofen) S1CCCC1	Bir kükürt atomu ve dört CH ₂ grubu içeren doymuş beş üyeli bir halka.
D	Bütan-1-tiyol CCCCCS	Açık, dallanmamış bir zincir, CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ SH.
E	Bütan CCCC	Açık, dallanmamış bir zincir, CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃ .

Şema iki dalı birbirinden ayırt etmediğinden, **A** ve **B**'nin ters şekilde atanması da aynı ölçüde geçerlidir.

Kalan çift bağların her birinin hidrojenasyonu aynı doymuş halka **C**'yi verir. Ardından halkadaki bir karbon–kükürt bağının hidrojenolizi halkayı açarak **D**'yi oluşturur. Kalan karbon–kükürt bağının hidrojenolizi ise **E** ve hidrojen sülfür üretir.

Her iki dal için denkleştirilmiş tepkimeler şöyledir:



Böylece toplam hidrodesülfürizasyon tepkimesi şöyledir:



5.2 — Tüm izotopologlar

İki hidrojen konumu eşdeğerdir. Dolayısıyla hidrojen izotopu birleşimleri iki protiyum atomu, bir protiyum ve bir döteryum atomu ya da iki döteryum atomudur. Bu üç olasılığın her birini iki kükürt izotopundan biriyle birleştirmek $3 \times 2 = 6$ izotopolog verir.

Burada ve aşağıda, izotopu açıkça belirtilen bir formüldeki H, ¹H'yi ifade eder.

Formül	Adı	İzotopları açıkça belirtilmiş SMILES gösterimi
H ₂ ³² S	Kükürt-32 içeren hidrojen sülfür	[1H] [32S] [1H]
HD ³² S	Tek döteryumlu, kükürt-32 içeren hidrojen sülfür	[1H] [32S] [2H]
D ₂ ³² S	İki döteryumlu, kükürt-32 içeren hidrojen sülfür	[2H] [32S] [2H]
H ₂ ³⁴ S	Kükürt-34 içeren hidrojen sülfür	[1H] [34S] [1H]
HD ³⁴ S	Tek döteryumlu, kükürt-34 içeren hidrojen sülfür	[1H] [34S] [2H]
D ₂ ³⁴ S	İki döteryumlu, kükürt-34 içeren hidrojen sülfür	[2H] [34S] [2H]

İki hidrojen konumunun yer değiştirmesi başka bir izotopolog oluşturmaz.

5.3 — Hem döteryum hem de kükürt-34 içeren izotopologların bollukları

Verilen doğal izotop kesirlerini kullanalım:

$$p_H = 0.99986, \quad p_D = 0.00014, \quad p_{34} = 0.0437.$$

Yalnızca listelenen izotopların dikkate alınması talimatı, listelenecek türleri sınırlar; verilen doğal kükürt bollukları yeniden normalize edilmeden kullanılır.

Tek döteryumlu, kükürt-34 içeren hidrojen sülfürde, HD^{34}S , $[\text{1H}][\text{34S}][\text{2H}]$, hidrojen konumlarından herhangi biri döteryum içerebilir. İki çarpanı buradan gelir:

$$\begin{aligned} x(\text{HD}^{34}\text{S}) &= 2p_{\text{H}}p_{\text{D}}p_{34} \\ &= 2(0.99986)(0.00014)(0.0437) \\ &= 1.223428696 \times 10^{-5}. \end{aligned}$$

Mol kesrini yüzdeye dönüştürürsek,

$$x(\text{HD}^{34}\text{S}) = 0.001223428696 \% \approx \boxed{1.2 \times 10^{-3} \%}.$$

İki döteryumlu, kükürt-34 içeren hidrojen sülfür, D_2^{34}S , $[\text{2H}][\text{34S}][\text{2H}]$, için

$$\begin{aligned} x(\text{D}_2^{34}\text{S}) &= p_{\text{D}}^2 p_{34} \\ &= (0.00014)^2 (0.0437) \\ &= 8.5652 \times 10^{-10}, \end{aligned}$$

dolayısıyla

$$x(\text{D}_2^{34}\text{S}) = 8.5652 \times 10^{-8} \% \approx \boxed{8.6 \times 10^{-8} \%}.$$

Son yüzdeler, verilen döteryum bolluğuyla tutarlı olacak şekilde iki anlamlı basamağa yuvarlanmıştır.

5.4 — Değişime uğrayan kükürt miktarı

Sayısal hesaplamalarda şu standart sabitleri kullanalım:

$$R_{\text{g}} = 8.31446 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad N_{\text{A}} = 6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

Reaktörden geçirilen toplam gaz hacmi şöyledir:

$$V_{\text{gas}} = vt = (20.0 \text{ mL min}^{-1})(10.0 \text{ min}) = 200 \text{ mL} = 2.00 \times 10^{-4} \text{ m}^3.$$

Her hidrojen sülfür molekülü bir kükürt atomu içerir. İdeal bir gazda hacim kesri mol kesrine eşit olduğundan, reaktörden geçirilen kükürt miktarı şöyledir:

$$\begin{aligned} n_{\text{gas}}(\text{S}) &= \frac{pV_{\text{gas}}\varphi}{R_{\text{g}}T} \\ &= \frac{(1.00 \times 10^5 \text{ Pa})(2.00 \times 10^{-4} \text{ m}^3)(0.0100)}{(8.31446 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(296.15 \text{ K})} \\ &= 8.1224 \times 10^{-5} \text{ mol}. \end{aligned}$$

Değişim sırasında katıdaki bir kükürt atomunun yerini gazdan gelen bir kükürt atomu alır; böylece gaz fazındaki toplam kükürt miktarı değişmez. Katalizör başlangıçta hiç kükürt-34 içermediğinden, tutulan net kükürt-34 miktarı şöyledir:

$$\begin{aligned} n_{\text{retained}}(^{34}\text{S}) &= (\alpha - \gamma)n_{\text{gas}}(\text{S}) \\ &= (0.9995 - 0.873)(8.1224 \times 10^{-5}) \\ &= 1.02748 \times 10^{-5} \text{ mol}. \end{aligned}$$

Şekil 2'de gösterilen, yüzeyin tamamen işaretlendiği yaklaşımında bu, yüzeydeki kükürt miktarıdır:

$$\boxed{n(\text{S})_{\text{surface}} \approx 1.03 \times 10^{-5} \text{ mol}}.$$

Yüzeydeki son izotop kesri bir yerine 0.9995 alınırsa, bu miktar 0.9995'e bölünür; bu, yalnızca 0.050 %'lik bir düzeltmedir. Aşağıdaki hesaplamalarda yüzeyin tamamen işaretlendiği yaklaşımı kullanılmıştır.

5.5 — Değişim yalnızca yüzeyde gerçekleştiğinde hesaplanan yarıçap

$M(\text{Mo}) = 95.95 \text{ g mol}^{-1}$ ve $M(^{32}\text{S}) \approx 32.00 \text{ g mol}^{-1}$ değerlerini kullanalım. Molibdenin kütlesi ve madde miktarı şöyledir:

$$m(\text{Mo}) = m_{\text{cat}} w_{\text{Mo}} = (1.2350)(0.04280) = 0.052858 \text{ g},$$

$$n(\text{Mo}) = \frac{0.052858}{95.95} = 5.50891 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Böylece desteklenmiş molibden disülfür fazının kütlesi yaklaşık olarak şöyledir:

$$m(\text{MoS}_2) = n(\text{Mo}) [M(\text{Mo}) + 2M(^{32}\text{S})]$$

$$= (5.50891 \times 10^{-4})(159.95)$$

$$= 0.0881150 \text{ g}.$$

Dolayısıyla toplam hacmi şöyledir:

$$V_{\text{solid}} = \frac{0.0881150 \text{ g}}{5.06 \text{ g cm}^{-3}} = 0.0174140 \text{ cm}^3 = 1.74140 \times 10^{-8} \text{ m}^3.$$

İzotop yer değiştirmesinden kaynaklanan küçük kütle artışı, deneyin hassasiyetinde ihmal edilebilir.

Yüzey, iç kısımla aynı elementel bileşime sahiptir; dolayısıyla

$$n(\text{Mo})_{\text{surface}} = \frac{1}{2} n(\text{S})_{\text{surface}}.$$

Hem kükürt hem de molibden yüzeyde alan kaplar. Bu nedenle,

$$S_{\text{total}} = N_A [n(\text{S})_{\text{surface}} A_S + n(\text{Mo})_{\text{surface}} A_{\text{Mo}}]$$

$$= N_A n(\text{S})_{\text{surface}} \left(A_S + \frac{1}{2} A_{\text{Mo}} \right).$$

Yüzeydeki her bir kükürt atomu başına düşen alan, ona karşılık gelen yarım molibden atomu da dâhil edildiğinde şöyledir:

$$A_S + \frac{1}{2} A_{\text{Mo}} = 3.00 \times 10^{-19} + \frac{1}{2} (5.00 \times 10^{-19}) = 5.50 \times 10^{-19} \text{ m}^2.$$

Böylece

$$S_{\text{total}} = (6.02214 \times 10^{23})(1.02748 \times 10^{-5})(5.50 \times 10^{-19}) = 3.4032 \text{ m}^2.$$

Özdeş kürelerin sayısı ne olursa olsun,

$$\frac{S_{\text{total}}}{V_{\text{solid}}} = \frac{4\pi R^2}{(4/3)\pi R^3} = \frac{3}{R}.$$

Dolayısıyla,

$$R = \frac{3V_{\text{solid}}}{S_{\text{total}}} = \frac{3(1.74140 \times 10^{-8})}{3.4032} = 1.5351 \times 10^{-8} \text{ m},$$

$$\boxed{R \approx 15.4 \text{ nm}}.$$

5.6 — Ölçülen yarıçap kullanılarak difüzyon katsayısının hesaplanması

Şimdi bağımsız olarak ölçülen yarıçapı kullanalım:

$$R = 35.0 \text{ nm} = 3.50 \times 10^{-8} \text{ m}.$$

5.4 kısmında gözlenen değişim artık yüzeydeki değişim ve iç kısımdaki değişim olarak ikiye ayrılmalıdır.

Gerçek toplam yüzey alanı şöyledir:

$$S_{\text{actual}} = \frac{3V_{\text{solid}}}{R} = \frac{3(1.74140 \times 10^{-8})}{3.50 \times 10^{-8}} = 1.49263 \text{ m}^2.$$

Böylece yüzeydeki gerçek kükürt miktarı şöyledir:

$$\begin{aligned} n(\text{S})_{\text{surface,actual}} &= \frac{S_{\text{actual}}}{N_A(A_S + A_{\text{Mo}}/2)} \\ &= \frac{1.49263}{(6.02214 \times 10^{23})(5.50 \times 10^{-19})} \\ &= 4.50650 \times 10^{-6} \text{ mol.} \end{aligned}$$

İç kısımda değişime uğrayan kükürt miktarı, gözlenen değişimden yüzeyin bu katkısının çıkarılmasıyla bulunur:

$$\begin{aligned} n(\text{S})_{\text{bulk}}^{\text{ex}} &= 1.02748 \times 10^{-5} - 4.50650 \times 10^{-6} \\ &= 5.76833 \times 10^{-6} \text{ mol.} \end{aligned}$$

Taneciklerdeki toplam kükürt miktarı şöyledir:

$$n(\text{S})_{\text{total}} = 2n(\text{Mo}) = 1.10178 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

F 'nin tanımındaki payda **iç kısımdaki kükürt** olduğundan, burada da yüzeydeki kükürt çıkarılmalıdır:

$$\begin{aligned} n(\text{S})_{\text{bulk}}^{\text{total}} &= 1.10178 \times 10^{-3} - 4.50650 \times 10^{-6} \\ &= 1.09728 \times 10^{-3} \text{ mol.} \end{aligned}$$

Dolayısıyla,

$$F = \frac{5.76833 \times 10^{-6}}{1.09728 \times 10^{-3}} = 5.25696 \times 10^{-3}.$$

İstenen yaklaşımı kullanırsak,

$$\exp\left(-\frac{Dt}{R^2}\right) \approx 1 - \frac{Dt}{R^2},$$

dolayısıyla

$$F = 1 - \exp\left(-\frac{Dt}{R^2}\right) \approx \frac{Dt}{R^2}.$$

$t = 10.0 \text{ min} = 600 \text{ s}$ için,

$$\begin{aligned} D &\approx \frac{FR^2}{t} \\ &= \frac{(5.25696 \times 10^{-3})(3.50 \times 10^{-8} \text{ m})^2}{600 \text{ s}} \\ &= 1.0733 \times 10^{-20} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}. \end{aligned}$$

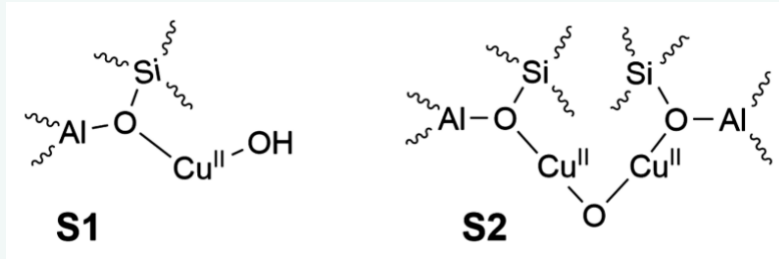
$$\boxed{D \approx 1.07 \times 10^{-20} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}}.$$

Hesaplanan üs $Dt/R^2 \approx 0.00526$, birden çok küçüktür ve bu, kullanılan yaklaşımla tutarlıdır. İç kısımdaki değişim, 5.5 kısmında yalnızca yüzeydeki değişime dayanan hesaplamanın neden daha küçük bir yarıçap verdiğini de açıklar: bu hesaplama, gözlenen değişimin gereğinden büyük bir bölümünü yüzey alanına atfeder.

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

Soru 6: Metanın Doğrudan Metanole Dönüştürülmesi

Metan, doğal gaz olarak yaygın biçimde bulunur; bu da onu kimya endüstrisi için, örneğin metanol üretiminde, cazip bir ham madde hâline getirir. Ancak metanol metandan daha kolay yükseltgendiği için bu sürecin kontrolü zordur. Aşırı yükseltgenme, bakır iyonlarıyla değiştirilmiş zeolit katalizörlerin aktif merkezlerinin metanole yükseltgenme için gereken tek oksijen atomunu sağladığı ve tüketildiği bir kimyasal döngü süreciyle önlenir. İkinci bir adımda katalizör, metan bulunmayan ortamda oksijenle yenilenir. Aşağıdaki şema, olası iki katalitik bakır merkezini göstermektedir. Tepkime sırasında Cu(II), Cu(I)'e indirgenir.



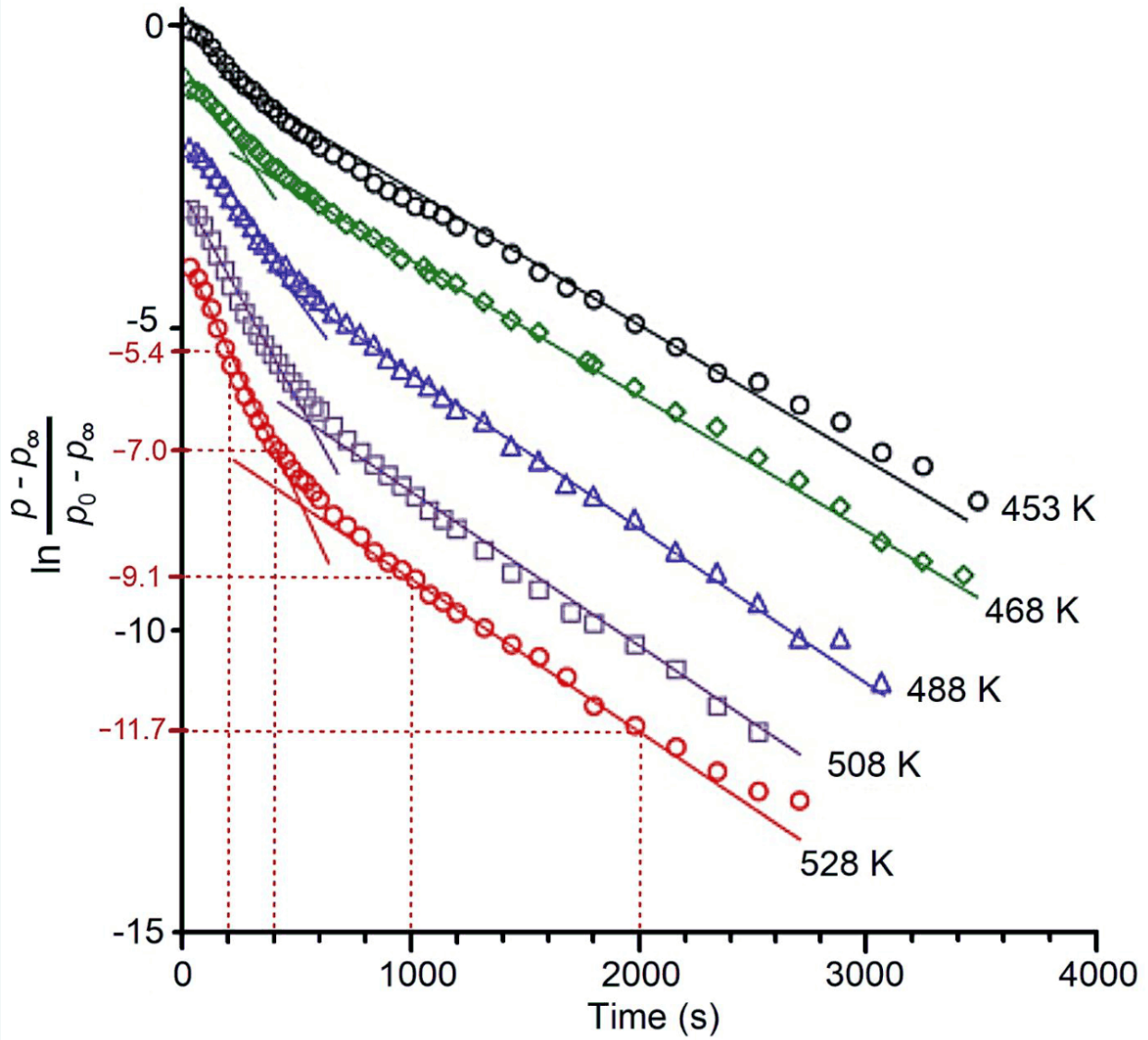
6.1 Bir metan molekülünü metanole yükseltgemek için gereken **S1** merkezlerinin sayısını ve **S2** merkezlerinin sayısını veriniz.

Oksijen yokluğunda oluşan metanol zeolitten desorbe olmaz. Tepkime, hacmi ve sıcaklığı sabit bir kapta (otoklavda) gerçekleştirilirse basınç düşüşü yalnızca ideal gaz olarak kabul edilebilen metanın tüketiminden kaynaklanır. Kütlece % 4.3 bakır yüklenmiş 200 mg zeolit içeren 1 L'lik bir otoklavda, başlangıçtaki metan basıncı $p_0 = 933 \text{ Pa}$, 528 K'de tepkimenin tamamlanmasının ardından $p_\infty = 925 \text{ Pa}$ değerine düşmüştür.

6.2 Bakırın yüzde kaçının tepkimeye girdiğini hesaplayınız.

6.3 Deneysel veriler **Şekil 1**'de grafik olarak verilmiştir. Buna dayanarak CH_4 'ün yükseltgenmesinin (yalancı) derecesini belirleyiniz.

- (a) Tepkime (yalancı) sıfırıncı derecedendir.
- (b) Tepkime (yalancı) birinci derecedendir.
- (c) Tepkime (yalancı) ikinci derecedendir.



Şekil 1. Bir otoklavda çeşitli sıcaklıklarda, **S1** ve **S2** merkezlerini içeren bakır yüklenmiş zeolitle gerçekleşen tepkime için normalize edilmiş metan basıncının zamana karşı yarı logaritmik grafiği. Semboller deneysel veri noktalarını göstermektedir. Düz çizgiler, uygun zaman aralıklarına yapılan doğrusal uyumları göstermektedir. Noktalı çizgiler görsel kılavuz niteliğindedir

6.4 Verilen koşullarda deneysel verilerle uyumlu olan, CH_4 'ün yükseltgenmesine ilişkin (yalancı) hız yasasını yazınız. Bu yasanın CH_4 derişiminin yanı sıra **S1** ve **S2** merkezlerinin derişimlerine ve hız sabitlerine de bağlı olabileceğini dikkate alınız.

6.5 Doğru ifade veya ifadeleri seçiniz.

- (a) Her biri farklı bir hız sabitine sahip en az iki tür bakır merkezi tepkimeye girer.
- (b) Zeolit tarafından gerçekleştirilen toplam metan yükseltgenmesi daha yüksek sıcaklıkta daha hızlıdır.
- (c) Daha yüksek sıcaklıkta, tepkime tamamlandığında bakır merkezlerinin daha büyük bir kısmı metanla tepkimeye girmiş olur.
- (d) Tepkimelerden biri daha yüksek sıcaklıkta yavaşlar.

Paramanyetik **S1** merkezleri elektron paramanyetik rezonans (EPR) spektroskopisiyle gözlemlenirken, diyamanyetik **S2** merkezleri EPR sinyali vermez. EPR spektroskopisi elektron spinlerinin sayısını ölçer. Dolayısıyla **S1** merkezlerinin sayısı, EPR spektrumunun çift integrali I_2 ile orantılıdır; yani $[S1] \propto I_2$. Spektrumlar farklı T sıcaklıklarında ve her sıcaklıkta tepkimenin başlatılmasından sonraki farklı t zamanlarında ölçülmüştür.

6.6 $I_2(t)$ ile **S1** merkezlerinin kaybolmasına ilişkin hız sabiti arasında ilişki kuran, zamana göre doğrusal denklemi türetiniz.

6.7 Bilinen bir Cu(II) standardıyla kalibre edilmesi gereken her ölçüm için cevap kâğıdındaki kutuları işaretleyiniz.

- (a) Numunedeki paramanyetik Cu(II) merkezlerinin toplam sayısı.
- (b) Numunedeki paramanyetik Cu(II) merkezlerinin derişimi.
- (c) Hız sabiti.
- (d) Numunedeki farklı paramanyetik Cu(II) türlerinin çeşitleri.

EPR ölçümlerinden, 528 K'de **S1** merkezleriyle gerçekleşen tepkimenin hız sabitinin $2.604 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ olduğu bilinmektedir.

6.8 Şekil 1'i dikkate alarak ve bir hesaplama dayanarak, metanın **S2** merkezleriyle **S1** merkezlerine kıyasla daha hızlı mı yoksa daha yavaş mı tepkimeye girdiğini belirleyiniz.

- (a) Metan **S1** ile daha hızlı tepkimeye girer.
- (b) Her iki tepkime hızı da aynıdır.
- (c) Metan **S2** ile daha hızlı tepkimeye girer.

Metanol, farklı zeolit katalizörlerle daha sonra değerli olefinlere dönüştürülebilir. Bu süreçte molar kütlesi 86.09 g mol^{-1} olan, element analizi sonuçları kütlece % 55.8 C ve % 7.0 H olan ve ^1H NMR spektrumu dört farklı kimyasal kaymada sinyallerden oluşan bir ara ürün gözlenir:

a: 12.2 ppm (1H, s), geniş, D_2O eklendiğinde kaybolur

b: 6.3 ppm (1H, d)

c: 5.7 ppm (1H, d)

d: 2.0 ppm (3H, s)

6.9 Ara ürünün yapısını çizin ve **a** ile **d** protonlarının atamalarını yapınız.

Amerika Birleşik Devletleri Enerji Bakanlığı, yalnızca C, H ve O içeren on iki kimyasal bileşiği *platform kimyasalları* olarak belirlemiştir. Bunlar, yenilenebilir kaynaklardan kolayca hazırlanabilen ve kendilerinden çok sayıda hedef türev hazırlanabilen, en umut verici adaylardır. Bunlardan biri, daha ileri türevlendirme işlemlerine tabi tutulabilen veya örneğin tıbbi uygulamalarda ya da deterjanlarda kullanılabilen **A** bileşiğidir.

- DMSO içinde ^1H NMR: 7.81 ppm (**a**, s), 13.0 ppm (**b**, s, geniş, D_2O eklendiğinde kaybolur); her iki sinyalin integrali aynıdır.
- ^{13}C NMR: 165.1 ppm (**1**), 150.6 ppm (**2**) ve 120.6 ppm (**3**).
- $M = 156.03 \text{ g mol}^{-1}$. Element analizi: kütlece % 46.15 C, % 2.56 H.

6.10 A için olası bir yapı veriniz ve tüm protonların ve **1** karbonunun atamalarını yapınız.

Cevaplar

- **6.1:** Metan molekülü başına **2 S1 merkezi** veya **1 S2 merkezi**.
- **6.2:** Bakırın 2.7%'si tepkimeye girmiştir.
- **6.3:** **(b)** — (yalancı) birinci derece.
- **6.4:** k_i , i merkez popülasyonunun birinci dereceden kaybolma sabiti olarak tanımlandığında,

$$-\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = \frac{k_1}{2}[\text{S1}] + k_2[\text{S2}].$$

- **6.5:** **(a) ve (b)**.
- **6.6:**

$$\ln\left(\frac{I_2(t)}{I_2(0)}\right) = -k_1 t.$$

- **6.7:** **(a) ve (b)**.
- **6.8:** **(c)** — metan **S2** ile daha hızlı tepkimeye girer. Grafikten elde edilen yavaş ve hızlı azalma sabitleri sırasıyla yaklaşık 2.6×10^{-3} ve $8.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 'dir.
- **6.9:** **Metakrilik asit (2-metilprop-2-enoik asit)**, $\text{C}=\text{C}(\text{C})(=\text{O})\text{O}$. **a** protonu karboksilik asit protonudur; **d**, üç metil protonunu gösterir.
- **6.10:** **Furan-2,5-dikarboksilik asit**, $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{c1ccc}(\text{C}(=\text{O})\text{O})\text{o1}$. **a** protonları, 3 ve 4 konumlarındaki iki halka hidrojenidir; **b**, iki karboksilik asit protonudur. **1** karbon sinyali, her iki karboksil karbonil karbonunu temsil eder.

Çözüm

6.1

Metan, C, metanole, CO, yükseltgenir. Karbonun yükseltgenme basamağı, CH_4 'te -4 iken CH_3OH 'te -2 olur; bu, metan molekülü başına iki elektron kaybına karşılık gelir.

Cu(II) , Cu(I) 'e indirgendiğinde her bakır atomu bir elektron alır. Dolayısıyla metan molekülü başına iki bakır atomunun indirgenmesi gerekir:

- **S1** bir bakır atomu içerir; bu nedenle **iki S1 merkezi** gerekir.
- **S2** iki bakır atomu içerir; bu nedenle **bir S2 merkezi** gerekir.

Katalizörün yenilenmesi de dâhil edildiğinde, denkleştirilmiş toplam dönüşüm



şeklinde; burada moleküler oksijenin SMILES gösterimi $\text{O}=\text{O}$ 'dur.

6.2

Metanol adsorplanmış hâlde kaldığından, gaz miktarındaki azalma tüketilen metan miktarına eşittir.

$R = 8.314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ kullanılarak,

$$\begin{aligned}
 n_{\text{CH}_4, \text{reacted}} &= \frac{(p_0 - p_\infty)V}{RT} \\
 &= \frac{(933 - 925) \text{ Pa} \times 1.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{8.314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 528 \text{ K}} \\
 &= 1.82 \times 10^{-6} \text{ mol}.
 \end{aligned}$$

Başlangıçtaki bakır kütlesi

$$m_{\text{Cu}} = 200 \text{ mg} \times 0.043 = 8.6 \text{ mg}.$$

$M(\text{Cu}) = 63.55 \text{ g mol}^{-1}$ kullanılarak,

$$n_{\text{Cu},0} = \frac{8.6 \times 10^{-3} \text{ g}}{63.55 \text{ g mol}^{-1}} = 1.35 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Hangi merkez türünün söz konusu olduğundan bağımsız olarak, metan molekülü başına iki bakır atomu tepkimeye girer:

$$n_{\text{Cu}, \text{reacted}} = 2n_{\text{CH}_4, \text{reacted}} = 3.64 \times 10^{-6} \text{ mol}.$$

Dolayısıyla,

$\text{Tepkimeye giren bakır} = \frac{3.64 \times 10^{-6}}{1.35 \times 10^{-4}} \times 100\% \approx 2.7\%.$
--

6.3

Normalize edilmiş kalan basınç değişimini şu şekilde tanımlayalım:

$$q(t) = \frac{p(t) - p_\infty}{p_0 - p_\infty}.$$

Birinci dereceden tek bir katkı için,

$$q(t) = e^{-kt}, \quad \ln q(t) = -kt.$$

Dolayısıyla birinci dereceden davranış, verilen yarı logaritmik grafikte bir doğru oluşturur. İki farklı eğim bölgesi, her biri yalancı birinci dereceden azalmayla uyumlu iki kinetik katkıya işaret eder.

Doğru seçenek **(b)**'dir.

6.4

Metan derişimi yalnızca

$$\frac{933 - 925}{933} \times 100\% = 0.86\%.$$

oranında değişir. Bu nedenle, tepkimeye girebilen bakır merkezleri tüketilirken metan derişimi yaklaşık olarak sabit kabul edilebilir.

k_1 ve k_2 'yi, ilgili merkez popülasyonlarının kaybolması üzerinden tanımlayalım:

$$-\frac{d[\mathbf{S1}]}{dt} = k_1[\mathbf{S1}], \quad -\frac{d[\mathbf{S2}]}{dt} = k_2[\mathbf{S2}].$$

Miktarlar aynı sabit hacim başına ifade edildiğinde, 6.1'deki stokiyometri şu bağıntıyı verir:

$$-\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[\mathbf{S1}]}{dt} - \frac{d[\mathbf{S2}]}{dt}.$$

Böylece,

$$-\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = \frac{1}{2}k_1[\text{S1}] + k_2[\text{S2}].$$

1/2 çarpanı, metan molekülü başına iki S1 merkezinin tüketilmesini hesaba katar. Eşdeğer olarak, sabitler doğrudan metan tüketimi için tanımlanırsa,

$$v = k'_1[\text{S1}] + k'_2[\text{S2}], \quad k'_1 = \frac{k_1}{2}, \quad k'_2 = k_2.$$

Yaklaşık olarak sabit olan metan derişimine her türlü bağımlılık, bu yalancı birinci dereceden sabitlerin içine dâhil edilmiştir. Örneğin, temeldeki merkez kaybolma yasası $K_i[\text{CH}_4][\text{Si}]$ olsaydı, $k_i = K_i[\text{CH}_4]_0$ elde edilirdi. Bu deney, metana göre gerçek tepkime derecesini bağımsız olarak ortaya koymaz.

Bu yasayı Şekil 1 ile ilişkilendirmek için, $S_{1,0}$ ve $S_{2,0}$ tepkimeye girebilen merkezlerin başlangıç derişimlerini gösterebilir. Kalan metan alım kapasitesi

$$[\text{CH}_4](t) - [\text{CH}_4]_\infty = \frac{1}{2}S_{1,0}e^{-k_1t} + S_{2,0}e^{-k_2t}.$$

Sonuç olarak,

$$q(t) = \frac{\frac{1}{2}S_{1,0}e^{-k_1t} + S_{2,0}e^{-k_2t}}{\frac{1}{2}S_{1,0} + S_{2,0}}.$$

İki üstel terimin bu toplamı, değişen eğimi ve zamanla daha yavaş popülasyonun baskın hâle gelmesini açıklar.

6.5

- **(a) Doğru.** İki farklı eğim bölgesi, farklı hız sabitlerine sahip iki merkez popülasyonu ile uyumludur.
- **(b) Doğru.** Uyum doğrularının eğimleri daha yüksek sıcaklıkta daha negatif olur; bu, tepkimeye girebilen merkezlerin ve metanın daha hızlı tüketildiğini gösterir.
- **(c) Desteklenmiyor.** Basınç değişimi, son değerinin büyüklüğüne göre normalize edilmiştir. Bu işlem, farklı sıcaklıklarda sonuçta tepkimeye giren bakırın mutlak oranlarını karşılaştırmak için gereken bilgiyi ortadan kaldırır.
- **(d) Yanlış.** Uyum yapılan her iki kinetik bölge de sıcaklık arttıkça hızlanır.

Bu nedenle **(a) ve (b)**'yi seçiniz.

6.6

Sabit bir sıcaklıkta ve sabit ölçüm koşullarında,

$$I_2(t) = \alpha[\text{S1}](t),$$

burada α , cihaza bağlı sabit bir orantı katsayısıdır.

Birinci dereceden merkez kaybolma denkleminin integrali alındığında

$$\int_{[\text{S1}]_0}^{[\text{S1}](t)} \frac{d[\text{S1}]}{[\text{S1}]} = -k_1 \int_0^t dt,$$

dolayısıyla

$$\ln\left(\frac{[\text{S1}](t)}{[\text{S1}]_0}\right) = -k_1t.$$

EPR şiddetleri yerine konulduğunda α sadeleşir:

$$\ln\left(\frac{I_2(t)}{I_2(0)}\right) = -k_1 t.$$

Bu logaritmik oranın zamana karşı grafiği, eğimi $-k_1$ olan bir doğru verir.

6.7

Bilinen bir Cu(II) standardı, integrali alınmış EPR sinyal şiddeti ile mutlak spin sayısı arasındaki dönüşümü belirler.

Bu nedenle aşağıdakiler için kalibrasyon gerekir:

- **(a)** paramanyetik Cu(II) merkezlerinin toplam sayısı;
- **(b)** bunların derişimi.

(c) için, bilinmeyen şiddet kalibrasyon katsayısı $I_2(t)/I_2(0)$ oranında sadeleşir; dolayısıyla hız sabiti mutlak kalibrasyon yapılmadan elde edilebilir.

(d) için, farklı paramanyetik türler rezonans konumları ve aşırı ince yapı desenleri gibi spektral özellikler aracılığıyla ayırt edilir; mutlak spin sayısı kalibrasyonu gerekli değildir.

(a) ve (b)'yi seçiniz.

6.8

528 K'de, geç zamanlardaki uyum doğrusu yaklaşık olarak şu noktalardan geçer:

$$(t, y) = (1000 \text{ s}, -9.1) \quad \text{ve} \quad (2000 \text{ s}, -11.7),$$

burada $y = \ln q$ 'dur. Bu doğrunun azalma sabiti

$$\begin{aligned} k_{\text{slow}} &\simeq -\frac{(-11.7) - (-9.1)}{(2000 - 1000) \text{ s}} \\ &= 2.6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}. \end{aligned}$$

Bu değer, EPR'den elde edilen

$$k_1 = 2.604 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1},$$

değeriyle uyumludur; dolayısıyla yavaş popülasyon **S1**'dir.

Erken zamanlardaki daha dik bölüm için, noktalı kılavuz çizgiler yaklaşık olarak şu noktaları verir:

$$(t, y) = (200 \text{ s}, -5.4) \quad \text{ve} \quad (400 \text{ s}, -7.0).$$

Dolayısıyla,

$$\begin{aligned} k_{\text{fast,app}} &\simeq -\frac{(-7.0) - (-5.4)}{(400 - 200) \text{ s}} \\ &= 8.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}. \end{aligned}$$

Bu nedenle ikinci popülasyon S1'den daha hızlı olmalıdır:

Metan S2 ile daha hızlı tepkimeye girer: seçenek (c).

Erken zamanlardaki uyum yapılan bölümde S2 baskınsa, buradan $k_2 \approx 8.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, yani yaklaşık $3.1k_1$ elde edilir. Hangisinin daha hızlı olduğuna karar vermek için iki katkının tam olarak ayrıştırılması gerekli değildir.

6.9

Oksijenin kütle kesri

$$100.0 - 55.8 - 7.0 = 37.2\%.$$

Element analizi ile molar kütle bir arada kullanıldığında, molekül başına yaklaşık atom sayıları elde edilir:

$$N_C = \frac{0.558(86.09)}{12.01} \approx 4,$$

$$N_H = \frac{0.070(86.09)}{1.008} \approx 6,$$

$$N_O = \frac{0.372(86.09)}{16.00} \approx 2.$$

Dolayısıyla molekül formülü



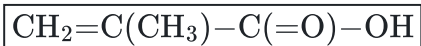
Doymamışlık derecesi

$$DBE = \frac{2(4) + 2 - 6}{2} = 2.$$

12.2 ppm'deki geniş ve değişime uğrayabilen sinyal, bir karboksilik asit protonunu tanımlar. Karboksil karbonili, bir doymamışlık derecesine karşılık gelir.

6.3 ve 5.7 ppm'deki, her birinin integrali bir protona karşılık gelen iki sinyal, eşdeğer olmayan iki uç alken hidrojenine işaret eder. 2.0 ppm'deki, integrali üç protona karşılık gelen singlet, süstitüe alken karbonuna bağlı bir metil grubudur.

Bu özellikler **metakrilik asit (2-metilprop-2-enoik asit)** yapısını verir:



SMILES: C=C(C)C(=O)O.

Yapıyı çizmek için, hem bir metil grubu hem de bir karboksilik asit grubu taşıyan bir karbona çift bağla bağlı bir uç metilen grubu yerleştiriniz.

Atamalar şöyledir:

- **a, 12.2 ppm:** karboksilik asidin O–H protonu.
- **d, 2.0 ppm:** alken karbonuna bağlı metil grubunun üç protonu.

İki uç metilen hidrojeni kimyasal olarak eşdeğer değildir ve geminal eşleşme yoluyla birbirlerinin sinyallerini yarabilir; bu, **b** ve **c** sinyallerini açıklar. Uç alkenin *E/Z* konfigürasyonu yoktur.

6.10

Oksijenin kütle kesri

$$100.00 - 46.15 - 2.56 = 51.29\%.$$

Yaklaşık atom sayıları

$$N_C = \frac{0.4615(156.03)}{12.01} \approx 6,$$

$$N_H = \frac{0.0256(156.03)}{1.008} \approx 4,$$

$$N_O = \frac{0.5129(156.03)}{16.00} \approx 5.$$

Dolayısıyla,

$$\boxed{C_6H_4O_5}, \quad DBE = \frac{2(6) + 2 - 4}{2} = 5.$$

İki proton sinyalinin integralleri eşittir. Toplam dört hidrojen bulunduğundan, her sinyal iki hidrojeni temsil eder.

13.0 ppm'deki geniş sinyal, iki eşdeğer karboksilik asit protonuna işaret eder. İki karboksil grubu; dört oksijen atomunu, iki karbon atomunu ve iki doymamışlık derecesini karşılar. Geriye kalan parça, dört karbon ve bir oksijen içerir ve üç doymamışlık derecesine sahiptir: bir halka ve iki çift bağ.

İki eşdeğer karboksil grubu taşıyan simetrik bir furan halkası bu koşulları sağlar. Uygun bir yapı **furan-2,5-dikarboksilik asittir**:

SMILES: O=C(O)c1ccc(C(=O)O)o1.

Oksijenini 1 konumu olarak numaralandırarak beş üyeli aromatik bir furan halkası çiziniz. Oksijene komşu karbonların her birine, yani 2 ve 5 konumlarına, bir karboksilik asit grubu bağlayınız. Geriye kalan halka karbonlarının, yani 3 ve 4 konumlarının, her biri bir hidrojen taşır.

İstenen atamalar şöyledir:

- **a, 7.81 ppm:** 3 ve 4 konumlarındaki iki eşdeğer halka hidrojeni. Eşdeğer hidrojenler birbirlerinin sinyallerini yarmaz; bu, singlet ile uyumludur.
- **b, 13.0 ppm:** iki eşdeğer karboksilik asit O—H protonu.
- **Karbon sinyali 1, 165.1 ppm:** iki eşdeğer karboksil karbonil karbonu.

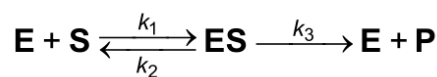
Diğer karbon sinyalleri de yapıyla uyumludur:

- **150.6 ppm, sinyal 2:** halka oksijenine doğrudan bağlı olan ve karboksil sübstituentlerini taşıyan 2 ve 5 numaralı halka karbonları.
- **120.6 ppm, sinyal 3:** proton taşıyan 3 ve 4 numaralı halka karbonları.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 7: Enzim Kinetiği

1913 yılında ortaya konan Michaelis–Menten (MM) mekanizması, enzim katalizinin kinetiğini açıklar. Bu mekanizmada E enzimi, S substratının P ürününe dönüşümünü katalizler:



MM mekanizmasına uyan bir enzimatik tepkimenin başlangıç hızı şu şekilde verilir:

$$v_0 = v_{\max} \frac{[S]_0}{K_M + [S]_0} \quad (1)$$

Bu ifade, E'nin başlangıç derişimi S'nin başlangıç derişiminden çok düşük olduğunda, $[E]_0 \ll [S]_0$, geçerlidir. Michaelis sabiti $K_M = (k_2 + k_3)/k_1$ olarak tanımlanır. Başlangıç hızı, bağıl akış j ile $[E]_0$ 'ın çarpımı olarak da ifade edilebilir:

$$v_0 = j[E]_0 \quad (2)$$

Not: 7.1 ve 7.2 sorularında bir veya birden fazla doğru seçenek olabilir ya da hiçbir seçenek doğru olmayabilir.

7.1 Başlangıç hızını (v_0) veren (1) ve (2) ifadelerinin doğru alternatif biçimlerini seçiniz.

$[ES]_{\max}$, ES kompleksinin maksimum derişimidir.

- (a) $v_0 = \frac{k_3[E]_0[S]_0}{K_M + [S]_0}$
- (b) $v_0 = \frac{k_3[E]}{K_M/[S]_0 + 1}$
- (c) $v_0 = j[ES]_{\max}$
- (d) $v_0 = \frac{k_3[E]_0[ES]_{\max}}{K_M + [S]_0}$
- (e) $v_0 = \frac{k_3[E]_0}{K_M/[S]_0 + 1}$
- (f) $v_0 = \frac{j[E]_0}{K_M + [S]_0}$

7.2 Doğrusal bir grafik vermesi beklenen eksen çiftlerini (y 'nin x 'e karşı grafiği) seçiniz.

- (a) v_0 'ın $1/[S]_0$ 'a karşı grafiği
- (b) v_0 'ın v_0/K_M 'ye karşı grafiği
- (c) v_0 'ın K_M/v_0 'a karşı grafiği
- (d) $1/v_0$ 'ın $v_0/[S]_0$ 'a karşı grafiği
- (e) $1/v_0$ 'ın v_0/K_M 'ye karşı grafiği
- (f) $[S]_0/v_0$ 'ın $[S]_0$ 'a karşı grafiği

Birçok enzim, tek substratlı dönüşümler yerine çok substratlı dönüşümleri katalizler. Ancak substratlardan birinin derişimi diğer substratın derişiminden çok yüksekse veya sabit tutuluyorsa MM kinetiği yine geçerlidir. Burada MM kinetiğine uyan iki bağımsız enzimatik sistemi inceleyeceğiz.

Enzimatik Sistem I

E enzimi, A ve B substratlarını P_A ve P_B ürünlerine dönüştürür. Serbest enzim ile tüm enzim-substrat kompleksleri arasında hızlı bir ön denge kurulduğunda aşağıdaki denklem geçerlidir:

$$v_0 = \frac{k[E]_0[A]_0[B]_0}{(K + [A]_0)(K + [B]_0)} \quad (3)$$

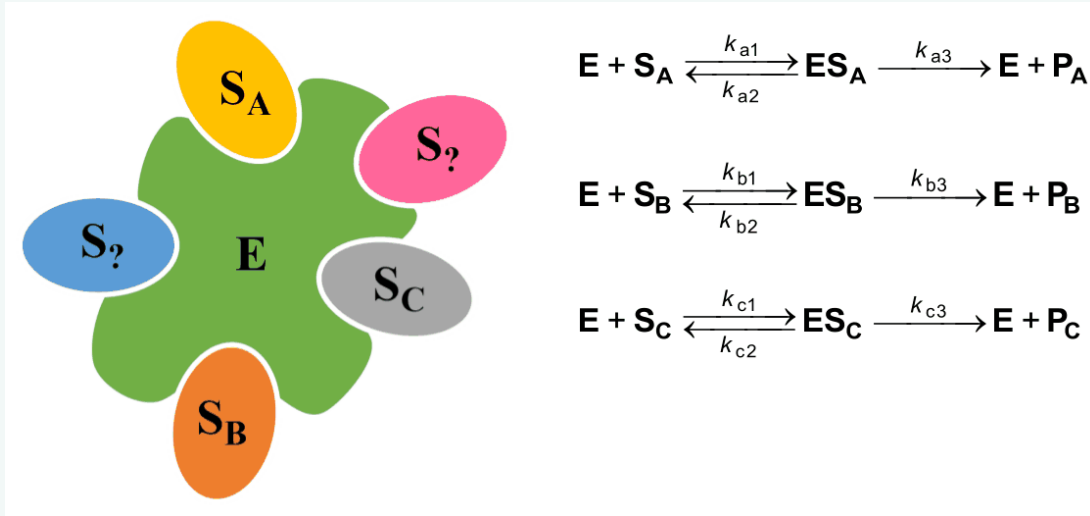
Burada k , tepkimelerden birinin hız sabitidir. Her iki substratın da E'nin kendisine karşılık gelen aktif bölgesinden ayrışması aynı K denge sabitiyle tanımlanır.

7.3 B substratının derişimi sabit bir c_0 değerinde tutulduğunda (3) denkleminin (1) numaralı MM biçimini aldığını gösteriniz. Bu durum için $v_{\max}$ ifadesini veriniz.

7.4 Enzimatik Sistem I için (3) denklemiyle uyumlu, tüm ara türleri ve ürünleri gösteren bir kinetik şema öneriniz. Hız sabiti k olan tepkimeyi belirtiniz.

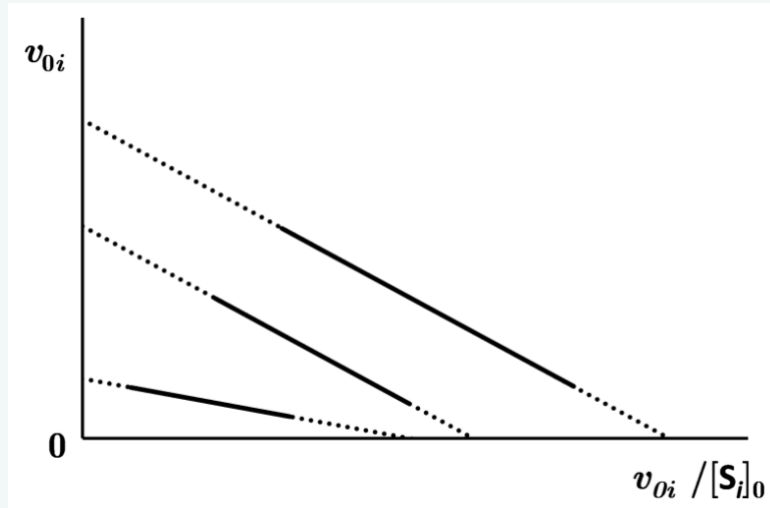
Enzimatik Sistem II

E enziminin, her biri sırasıyla seçici olarak P_A , P_B veya P_C ürünlerine dönüştürülen S_A , S_B veya S_C substratlarından birine özgü beş aktif bölgesi vardır. Her substrat için en az bir aktif bölge bulunur. Her aktif bölge diğerlerinden bağımsızdır.



E için şunlar bilinmektedir:

1. S_C 'ye olan afinite, S_B 'ye olan afiniteden yüksektir.
2. S_A , S_B , S_C için, hızın aktif bölge başına (v_{0i}) verildiği ve Eadie–Hofstee grafiği olarak bilinen, v_{0i} 'nin $v_{0i}/[S_i]_0$ 'a karşı grafiği aşağıda gösterilmiştir; ancak ölçek ve açıklama anahtarı çıkarılmıştır.



3. E, S_A , S_B , S_C ile doyurulduğunda, S_C için bölge başına katalitik çevrim sayısı (TON) 10200 min^{-1} olur ve saniyede toplam 2023 adet P_A , P_B , P_C ürün molekülü sentezlenir. Aynı zamanda, saatte en fazla 5.94×10^6 adet P_A ve P_B molekülünün oluştuğu saptanır.
4. S_A , S_B , S_C 'nin eşit molar derişimlerde olduğu ve bu derişimlerin ilgili $K_{M,i}$ değerlerinden en az 1000 kat düşük olduğu durumda, P_A , P_B , P_C derişimleri katalitik verimlilikle ($\varepsilon_i = k_{i3}/K_{M,i}$) orantılı hâle gelir ve bunların oranı sırasıyla 3 : 2 : 5 olur.

5. İki ES_i kompleksinin E ve S_i 'ye ayrışma hız sabitleri eşittir. ES_C 'nin başlangıç bileşiklerine dönüştüğü tepkimenin aktivasyon engeli, son ürünlere dönüştüğü tepkimeninkinden 1266 J mol^{-1} daha yüksektir. Her iki tepkimenin üstel öncesi çarpanlarının eşit olduğunu ve $T = 25^\circ\text{C}$ olduğunu varsayınız.

6. $E + S_i$ tepkimesi için: $k_{c1} = 1.57 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ve $k_{a1} = k_{b1}$.

7.5 Aşağıdaki tabloyu doldurunuz ve hesaplamalarınızı gösteriniz. *İpuçları:*

- $K_{M,A}$, $K_{M,B}$ ve $K_{M,C}$ sabitleri arasındaki ilişkiyi ($<$, $>$, $=$) bulmak için 1. ve 2. maddelerdeki bilgileri kullanınız.
- 3. ve 5. maddelerdeki bilgiler, tablonun ilk sütununu (her substrat için aktif bölge sayısı) ve son satırını (S_C substratına ait tüm sabitler) tamamlamanızı sağlar. Aktif bölgelerin toplam sayısının 5 olduğunu kontrol ediniz.

	Aktif bölge sayısı	k_1	k_2	k_3	K_M
S_A					
S_B					
S_C		$1.57 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$			

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 7.1: (a), (c), (e).
- 7.2: (b), (f).
- 7.3: $v_{\max} = \frac{k[E]_0 c_0}{K + c_0}$, burada $K_{M,A} = K$.
- 7.4: Her birinin ayrışma sabiti K olan hızlı bağlanma dengeleri $E + A \rightleftharpoons EA$, $E + B \rightleftharpoons EB$, $EA + B \rightleftharpoons EAB$ ve $EB + A \rightleftharpoons EAB$; ardından $EAB \xrightarrow{k} E + P_A + P_B$.
- 7.5: $K_{M,A} = K_{M,B} > K_{M,C}$. Üstteki, ortadaki ve daha yatık doğrular sırasıyla S_A , S_B ve S_C 'yi temsil eder. Tamamlanmış tablo şöyledir:

Substrat	Aktif bölge sayısı	$k_1 (\text{M}^{-1} \text{s}^{-1})$	$k_2 (\text{s}^{-1})$	$k_3 (\text{s}^{-1})$	$K_M (\text{M})$
S_A	1	1.96×10^7	1.02×10^2	9.08×10^2	5.14×10^{-5}
S_B	1	1.96×10^7	4.05×10^2	6.05×10^2	5.14×10^{-5}
S_C	3	1.57×10^7	1.02×10^2	1.70×10^2	1.73×10^{-5}

Çözüm

7.1

MM mekanizmasında enzimin korunumu şu eşitliği verir:

$$[E]_0 = [E] + [ES].$$

Substrat doygunluğunda enzimin hemen hemen tamamı kompleks hâlinde bulunur; dolayısıyla

$$[ES]_{\max} = [E]_0, \quad v_{\max} = k_3[E]_0.$$

(1) denkleminde yerine koyunca

$$v_0 = \frac{k_3[E]_0[S]_0}{K_M + [S]_0} = \frac{k_3[E]_0}{K_M/[S]_0 + 1}.$$

Böylece **(a)** ve **(e)** doğrudur. Ayrıca (2) denklemi şu hâli alır:

$$v_0 = j[E]_0 = j[ES]_{\max},$$

dolayısıyla **(c)** doğrudur.

(b) seçeneğindeki $[E]$, genellikle toplam derişim $[E]_0$ 'dan farklı olan serbest enzim derişimidir. **(d)** seçeneğinde paydaki substrat derişiminin $[ES]_{\max}$ ile değiştirilmesi MM ifadesini korumaz. **(f)** seçeneğinde paydaya eklenen derişim terimi yanlıştır; ayrıca bu ifade s^{-1} birimini verirken v_0 'ın birimi birim zaman başına derişimdir.

Dolayısıyla,

7.1: (a), (c), (e).

7.2

V ve K sabit olmak üzere $s = [S]_0$, $V = v_{\max}$ ve $K = K_M$ yazalım:

$$v_0 = \frac{Vs}{K + s}.$$

Önerilen her seçenek, belirtilen y ve x arasında aşağıdaki ilişkiyi verir:

Seçenek	İlişki	Doğrusal mı?
(a)	$y = \frac{V}{1 + Kx}$	Hayır
(b)	$y = Kx$	Evet
(c)	$y = \frac{K}{x}$	Hayır
(d)	$y = \frac{1}{V - Kx}$	Hayır
(e)	$y = \frac{1}{Kx}$	Hayır
(f)	$y = \frac{K}{V} + \frac{x}{V}$	Evet

(b) için doğrusallık doğrudan $x = v_0/K_M$ eşitliğinden gelir: doğru, K_M eğimiyle orijinden geçer.

(f) için MM denkleminin yeniden düzenlenmesi Hanes–Woolf biçimini verir:

$$\frac{[S]_0}{v_0} = \frac{K_M}{v_{\max}} + \frac{[S]_0}{v_{\max}}.$$

Eğimi $1/v_{\max}$, düşey eksen kestiği değer ise $K_M/v_{\max}$ 'tir.

Dolayısıyla,

7.2: (b), (f).

7.3

(3) denkleminde $[B]_0 = c_0$ alalım:

$$v_0 = \frac{k[E]_0[A]_0c_0}{(K + [A]_0)(K + c_0)}.$$

$[A]_0$ 'dan bağımsız çarpanları bir araya getirince,

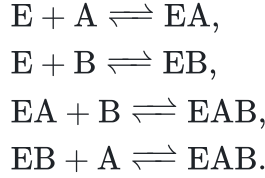
$$v_0 = \underbrace{\frac{k[E]_0c_0}{K + c_0}}_{v_{\max}} \frac{[A]_0}{K + [A]_0}.$$

Bu, aşağıdaki değerlerle MM biçimidir:

$$v_{\max} = \frac{k[E]_0c_0}{K + c_0}, \quad K_{M,A} = K.$$

7.4

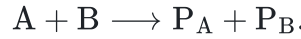
Uygun bir şema, iki substratın birbirinden bağımsız olarak her iki sırayla da bağlanmasına izin verir. Tek substrat bağlı kompleksler EA ve EB'dir; her iki yol da iki substrat bağlı EAB kompleksine götürür:



Her bağlanma dengesinin ayrışma sabiti K 'dır. Yalnızca iki substrat bağlı kompleks, ürün oluşturan basamağa girer:



Toplam substrat dönüşümü şöyledir:



Dolayısıyla çizimde, köşelerinde E, EA, EB ve EAB bulunan bir bağlanma karesi ve EAB'den $E + P_A + P_B$ 'ye uzanan, k ile etiketlenmiş tersinmez bir ok gösterilir.

Hız yasasını doğrulamak için $a = [A]_0$ ve $b = [B]_0$ olsun. Hızlı ön denge şu eşitlikleri verir:

$$[EA] = \frac{[E]a}{K}, \quad [EB] = \frac{[E]b}{K}, \quad [EAB] = \frac{[E]ab}{K^2}.$$

Buna göre enzim bilançosu şöyledir:

$$\begin{aligned} 0 &= [E] + [EA] + [EB] + [EAB] \\ &= [E] \left(1 + \frac{a}{K}\right) \left(1 + \frac{b}{K}\right). \end{aligned}$$

Sonuç olarak,

$$[EAB] = \frac{[E]_0ab}{(K + a)(K + b)},$$

ve tepkime hızı

$$v_0 = k[EAB] = \frac{k[E]_0[A]_0[B]_0}{(K + [A]_0)(K + [B]_0)},$$

olur; bu, istenen ifadedir. İki ürünün her biri bu hızda oluşur.

7.5

Üç substrata özgü bölge sayıları n_A, n_B, n_C olsun. Bunlar aşağıdaki eşitliği sağlayan pozitif tam sayılardır:

$$n_A + n_B + n_C = 5.$$

Önce MM denklemini Eadie–Hofstee biçiminde yeniden düzenleyelim:

$$v_{0i} = v_{\max,i} - K_{M,i} \frac{v_{0i}}{[S_i]_0}.$$

Eğim $-K_{M,i}$, düşey eksen kestiği değer ise k_{i3} ile orantılı olan bölge başına maksimum hızdır.

Grafikte birbirine paralel, daha dik iki doğru ve daha yatık bir doğru bulunur. Verilen afinite karşılaştırmasından $K_{M,C} < K_{M,B}$ elde edilir. Bu nedenle daha yatık doğru S_C 'ye, paralel iki doğru ise S_A ve S_B 'ye karşılık gelmelidir:

$$K_{M,A} = K_{M,B} > K_{M,C}.$$

Bir C bölgesinin çevrim sabiti şöyledir:

$$k_{c3} = 10200 \text{ min}^{-1} \left(\frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} \right) = 170 \text{ s}^{-1}.$$

A ve B için izin verilen maksimum toplam üretim hızı şöyledir:

$$\frac{5.94 \times 10^6}{3600} = 1650 \text{ saniye başına molekül.}$$

Dolayısıyla C bölgeleri en az

$$2023 - 1650 = 373 \text{ saniye başına molekül}$$

üretmelidir.

Bir enzim molekülü için,

$$170n_C \geq 373, \quad n_C \geq 2.194.$$

n_C bir tam sayı olduğundan $n_C \geq 3$ olur. A ve B'nin her biri için en az bir bölge gerektiğinden $n_C \leq 3$ olur. O hâlde

$$n_A = 1, \quad n_B = 1, \quad n_C = 3.$$

Bölge sayısı gerçekten de $1 + 1 + 3 = 5$ 'tir.

Şimdi C kompleksinin iki tepkimesi şöyledir:



Arrhenius üstel öncesi çarpanlarının eşit olması şu sonucu verir:

$$\frac{k_{c2}}{k_{c3}} = \exp \left[-\frac{E_{a,c2} - E_{a,c3}}{RT} \right].$$

$T = 298.15 \text{ K}$ ve $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ kullanılarak,

$$\frac{k_{c2}}{k_{c3}} = \exp \left[-\frac{1266}{8.314(298.15)} \right] \approx 0.6001.$$

Dolayısıyla,

$$k_{c2} \approx 102.0 \text{ s}^{-1}.$$

Buradan

$$K_{M,C} = \frac{k_{c2} + k_{c3}}{k_{c1}} = \frac{102.0 + 170}{1.57 \times 10^7} \approx 1.7326 \times 10^{-5} \text{ M},$$

dolayısıyla

$$K_{M,C} = 1.73 \times 10^{-5} \text{ M.}$$

Düşük derişimdeki ürün oranını kullanmak için bölge sayısı hesaba katılmalıdır. Ortak bir $s \ll K_{M,i}$ substrat derişiminde,

$$v_i = n_i[E]_0 \frac{k_{i3}s}{K_{M,i} + s} \approx n_i[E]_0 \frac{k_{i3}}{K_{M,i}} s = n_i[E]_0 \varepsilon_i s.$$

Verilen $s/K_{M,i} \leq 10^{-3}$ koşulu bu yaklaşımı geçerli kılar. Sonuç olarak,

$$n_A \varepsilon_A : n_B \varepsilon_B : n_C \varepsilon_C = 3 : 2 : 5.$$

Daha önce bulunan bölge sayıları kullanıldığında,

$$\varepsilon_A : \varepsilon_B : 3\varepsilon_C = 3 : 2 : 5,$$

veya eşdeğer olarak,

$$\varepsilon_A : \varepsilon_B : \varepsilon_C = 9 : 6 : 5.$$

$K_{M,A} = K_{M,B}$ olduğundan,

$$\frac{k_{a3}}{k_{b3}} = \frac{\varepsilon_A}{\varepsilon_B} = \frac{3}{2}.$$

Doygunlukta toplam üretim hızı şu eşitliği verir:

$$k_{a3} + k_{b3} + 3k_{c3} = 2023 \text{ s}^{-1},$$

dolayısıyla

$$k_{a3} + k_{b3} = 2023 - 3(170) = 1513 \text{ s}^{-1}.$$

Toplam ve oran birlikte kullanıldığında,

$$k_{a3} = \frac{3}{5}(1513) = 907.8 \text{ s}^{-1},$$

$$k_{b3} = \frac{2}{5}(1513) = 605.2 \text{ s}^{-1}.$$

Böylece paralel iki doğrudan üstteki A, alttaki B'dir.

$\varepsilon_A/\varepsilon_C = 9/5$ oranı artık A ve B'nin ortak Michaelis sabitini belirler:

$$\frac{k_{a3}/K_{M,A}}{k_{c3}/K_{M,C}} = \frac{9}{5},$$

dolayısıyla

$$\begin{aligned} K_{M,A} &= \frac{5k_{a3}}{9k_{c3}} K_{M,C} \\ &= \frac{5(907.8)}{9(170)} (1.7326 \times 10^{-5}) \text{ M} \\ &\approx 5.1399 \times 10^{-5} \text{ M.} \end{aligned}$$

Dolayısıyla,

$$K_{M,A} = K_{M,B} = 5.14 \times 10^{-5} \text{ M.}$$

Son olarak, $k_{a1} = k_{b1}$ ve $K_{M,A} = K_{M,B}$ eşitlikleri şu sonucu verir:

$$k_{a2} + k_{a3} = k_{b2} + k_{b3}.$$

Böylece,

$$k_{b2} - k_{a2} = k_{a3} - k_{b3} = 302.6 \text{ s}^{-1}.$$

A ve B'nin ayrışma hız sabitleri eşit olan çift olamaz. Bunun yerine $k_{b2} = k_{c2} \approx 102.0 \text{ s}^{-1}$ olsaydı,

$$k_{a2} \approx 102.0 - 302.6 = -200.6 \text{ s}^{-1},$$

olurdu; bu ise olanaksızdır. Bu nedenle eşit olan çift A ve C olmalıdır:

$$k_{a2} = k_{c2} \approx 102.0 \text{ s}^{-1},$$

$$k_{b2} \approx 102.0 + 302.6 = 404.6 \text{ s}^{-1}.$$

Ortak birleşme hız sabiti şöyledir:

$$\begin{aligned} k_{a1} = k_{b1} &= \frac{k_{a2} + k_{a3}}{K_{M,A}} \\ &\approx \frac{102.0 + 907.8}{5.1399 \times 10^{-5}} \\ &= 1.9646 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}. \end{aligned}$$

Üç anlamlı basamakla,

$$k_{a1} = k_{b1} = 1.96 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

Yuvarlanmamış değerler, doyumluktaki iki kısıtı sağlar:

$$907.8 + 605.2 + 3(170) = 2023 \text{ saniye başına ürün,}$$

$$(907.8 + 605.2)(3600) = 5.4468 \times 10^6 < 5.94 \times 10^6 \text{ saat başına A ve B ürünleri.}$$

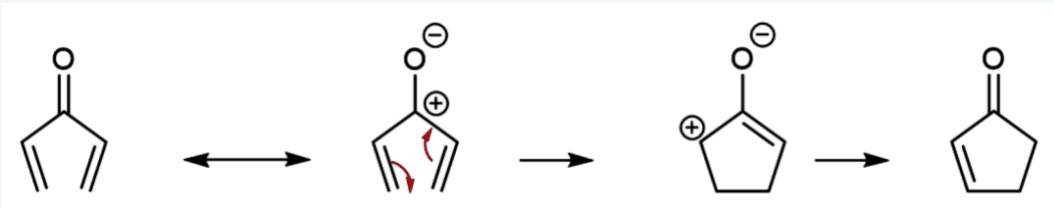
Ayrıca düşük derişimde istenen toplam ürün oranını da verirler:

$$n_{A\epsilon A} : n_{B\epsilon B} : n_{C\epsilon C} = 9 : 6 : 15 = 3 : 2 : 5.$$

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 8: Nazarov Tepkimesi

Nazarov tepkimesi, divinil ketonlardan siklopentenonların elde edilmesinde sıkça kullanılan bir tepkimedir. Fotokimyasal olarak veya asit kataliziyle gerçekleşir ve ardından proton aktarımının geldiği bir elektrohalkalaşmadır.



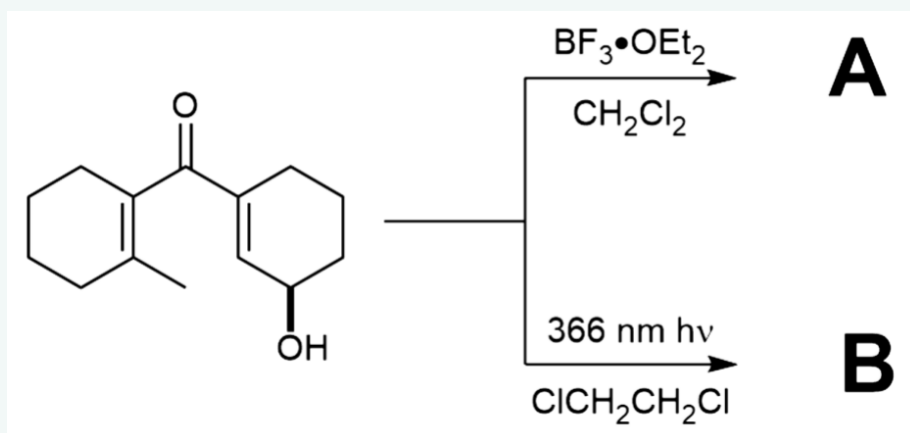
8.1 Nazarov tepkimesini açıklamak için π molekül orbitallerini çiziniz. Elektronları ilgili enerji düzeylerine yerleştiriniz. (i) HOMO'yu (en yüksek enerjili dolu molekül orbitali) ve (ii) LUMO'yu (en düşük enerjili boş molekül orbitali) x ile işaretleyiniz. Bu alıştırma divinil ketonu, beş p orbitali içeren bir pentadienil katyonu olarak ele alabilirsiniz.

			i)	ii)
ψ_5	_____	_____	☐	☐
ψ_4	_____	_____	☐	☐
ψ_3	_____	_____	☐	☐
ψ_2	_____	_____	☐	☐
ψ_1	_____	_____	☐	☐

8.2 8.1 görevinde elde ettiğiniz π molekül orbitallerinden hareketle, divinil ketonun Nazarov tepkimesinin hangi koşullarda disrotator veya konrotator biçimde gerçekleşeceğini öngörünüz. Tepkimenin izinli olduğu koşulları tabloda x ile işaretleyiniz.

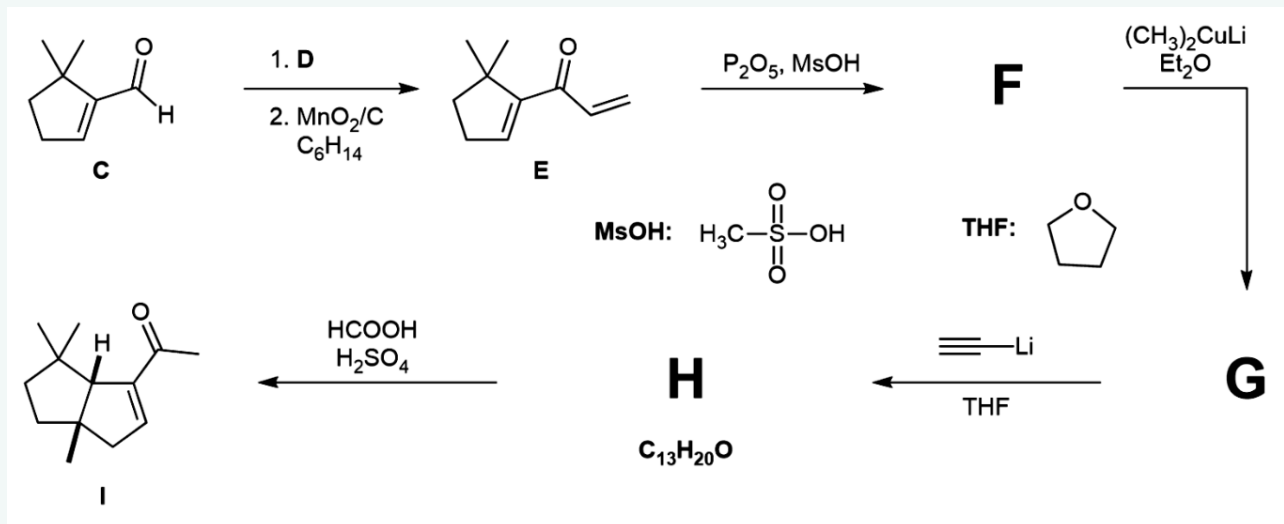
	Disrotator	Konrotator
Termal		
Fotokimyasal		

8.3 Nazarov tepkimesi, farnesin sentezinde kilit tepkime olarak kullanılmıştır. Aşağıdaki her iki koşul için, **A** ve **B**'nin her birinin stereokimyasını da göstererek olası birer yapısını çiziniz. Her iki tepkimenin ürünlerinin de ^1H NMR spektrumunda 6.70–6.73 ppm'de bir sinyal verdiği dikkat ediniz.



Kapnellen sentezi, aşağıda gösterilen doymamış aldehit **C** ile başlar. **D** ile muamelenin ardından karbon üzerine desteklenmiş MnO_2 ile tepkimeye sokulması, aşağıda gösterilen divinil keton **E**'yi vermiştir. P_2O_5 ve MsOH karışımıyla muamele, bir dizi tepkimeyle doymamış keton **I**'ya

dönüştürülen F'yi vermiştir.

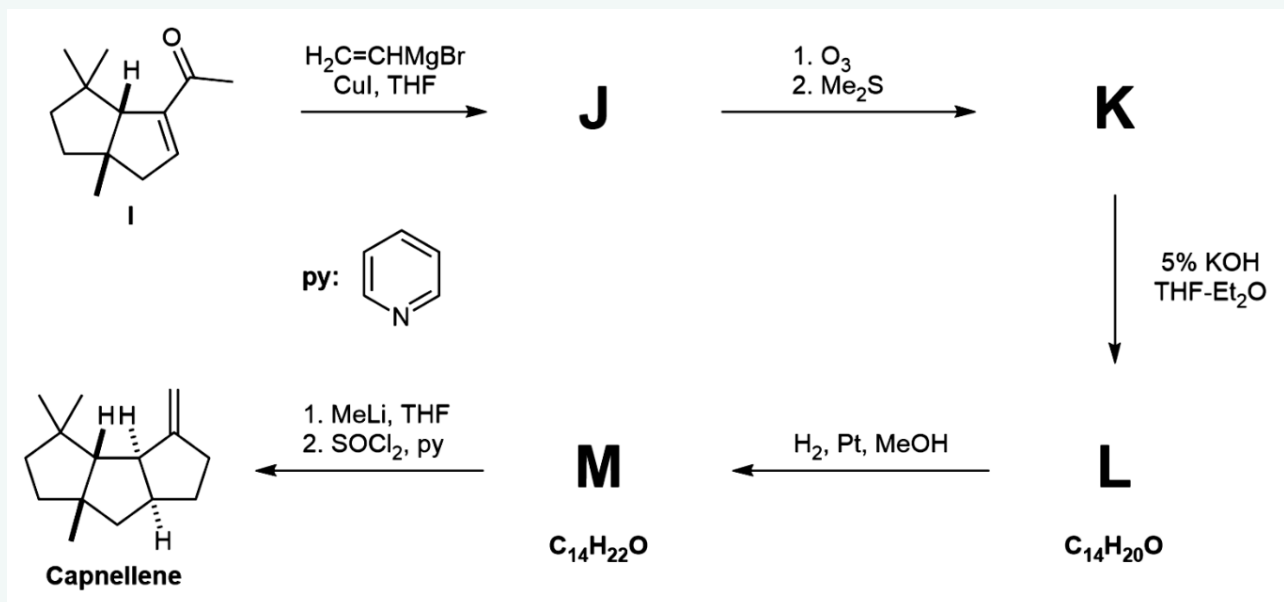


8.4 Listeden D olarak kullanılmaya uygun reaktif(ler)i seçiniz.

- (a) $\text{H}_2\text{C}=\text{CHMgBr}$ (c) $\text{H}_2\text{C}=\text{CHBr}$, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$
 (b) 1. NaBH_4 2. $\text{H}_2\text{C}=\text{CHLi}$ (d) $\text{H}_2\text{C}=\text{CHMgBr}$, CuI

8.5 F, G ve H ara ürünlerinin yapılarını stereokimyalarıyla birlikte veriniz.

Ardından enon I, THF içinde $\text{H}_2\text{C}=\text{CHMgBr}$ ve CuI ile tepkimeye sokularak J ara ürünü elde edilmiş; bunu izleyen ozonoliz ile ^1H NMR spektrumunda 9.61 ppm'de sinyal veren K ara ürünü oluşmuştur. THF ve eter karışımı içinde %5'lik KOH ile muamele, L ara ürününü vermiştir. Pt katalizörüyle ve H_2 atmosferi altında hidrojenleme sonucunda, sonunda kapnellenin elde edildiği M oluşmuştur.



8.6 J, K, L ve M yapılarını stereokimyalarıyla birlikte veriniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **8.1.** Pentadienil katyonunun **dört π elektronu** vardır; bunların yerleşimi

$$(\psi_1)^2(\psi_2)^2.$$

şeklinde. Dolayısıyla **HOMO** = ψ_2 ve **LUMO** = ψ_3 olur. Artan enerji sırasıyla üst lobların faz düzenleri

$$++++, \quad ++0--, \quad +0-0+, \quad +-0+-, \quad +-+-+.$$

şeklinde. Katsayılar ve çizim yönergeleri çözümde verilmiştir.

- **8.2.**

	Disrotator	Konrotator
Termal		x
Fotokimyasal	x	

- **8.3.** Olası bir çift, **13-hidroksi-2-metiltrisiklo[7.4.0.0^{2,7}]tridek-6-en-8-on** bileşiğinin aşağıdaki stereoisomerlerinden oluşur:

Ürün	Konfigürasyon	İzomerik SMILES
A	(1R, 2S, 9S, 13R)	<chem>C[C@@]12CCCC=C1C(=O)[C@H]1CCC[C@@H](O)[C@H]12</chem>
B	(1S, 2S, 9R, 13R)	<chem>C[C@@]12CCCC=C1C(=O)[C@@H]1CCC[C@H](O)[C@H]12</chem>

Bu örnek yapılar da enon çift bağı, başlangıçtaki **soldaki altı üyeli halkada** bulunur. Başlangıçtaki uç metil grubu ile uç hidrojen **A'da trans**, **B'de ise cis** konumundadır.

- **8.4. Yalnızca (a):** vinilmagnezyum bromür, C=C[Mg]Br.
- **8.5.** Aşağıdaki yapılar da, verilen **I** çizimine karşılık gelen enantiyomer kullanılmıştır.

Ara ürün	Adı	İzomerik SMILES
F	8,8-Dimetilbisiklo[3.3.0]okt-1(5)-en-2-on	<chem>O=C1CCC2=C1C(C)(C)CC2</chem>
G	(1S,5S)-5,8,8-Trimetilbisiklo[3.3.0]oktan-2-on	<chem>CC1(C)CC[C@@]2(C)CCC(=O)[C@@H]12</chem>
H	(1S,2R,5S)-2-Etil-5,8,8-trimetilbisiklo[3.3.0]oktan-2-ol	<chem>C#C[C@@]1(O)CC[C@]2(C)CCC(C)(C)[C@@H]21</chem>

H, etinil grubu köprübaşı metil grubuyla aynı yüzde olacak biçimde gösterilmiştir. Alkol merkezindeki epimeri de sonraki yeniden düzenlenmeyle uyumludur; çözüme bakınız.

- **8.6.**

Ara ürün	Adı	İzomerik SMILES
J	1-[(1S,2S,3R,5S)-3-Etenil-5,8,8-trimetilbisiklo[3.3.0]oktan-2-il]etan-1-on	<chem>C=C[C@H]1C[C@]2(C)CCC(C)(C)[C@@H]2[C@H]1C(=O)</chem>
K	(1S,3S,4R,5S)-4-Asetil-1,6,6-trimetilbisiklo[3.3.0]oktan-3-karbaldehit	<chem>CC(=O)[C@H]1[C@@H](C=O)C[C@]2(C)CCC(C)(C)[C@H]12</chem>

Ara ürün	Adı	İzomerik SMILES
L	(1S,2S,6R,8S)-8,11,11-Trimetiltrisiklo[6.3.0.0.2 ⁶]undek-4-en-3-on	CC1(C)CC[C@@]2(C)C[C@@H]3C=CC(=O)[C@@H]3[C@@H]12
M	(1S,2S,6S,8S)-8,11,11-Trimetiltrisiklo[6.3.0.0.2 ⁶]undekan-3-on	CC1(C)CC[C@@]2(C)C[C@@H]3CCCC(=O)[C@@H]3[C@@H]12

J ve **K**, çizilen kapnellen stereokimyasını veren cis konfigürasyonda gösterilmiştir. **L** ve **M**'de, beş üyeli halkaların her iki birleşimi de cis olup iki birleşimdeki birleşim hidrojenleri zıt yüzlerdedir. Akiral sentez, bunlara karşılık gelen ayna görüntüsü serisini de verir.

Çözüm

8.1 — Molekül orbitalleri ve elektron birleşimi

Model tür, **pentadienil katyonudur**, $C=C[CH^+]C=C$. Ardışık beş p orbitali dört elektron içerir: iki çift bağın her biri ikişer elektron sağlarken katyonik merkez boş bir p orbitaliyle katkıda bulunur.

Atomik p orbitallerini zincir boyunca sırayla $p_1, \dots, p_5$ olarak numaralandıralım. Basit Hückel modelinde,

$$\psi_k = \sum_{j=1}^5 c_{jk} p_j, \quad c_{jk} = \sqrt{\frac{1}{3}} \sin\left(\frac{jk\pi}{6}\right),$$

olup enerjiler

$$E_k = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{k\pi}{6}\right), \quad \beta < 0.$$

şeklinde. Aşağıdaki tablo, orbital çizimlerini tamamen tanımlar. Üçüncü sütundaki katsayılar orbital genlikleriyle orantılıdır.

Orbital, en yüksek enerjiden başlayarak	Enerji	p_1, p_2, p_3, p_4, p_5 üzerindeki katsayılar	Zincir boyunca düğümler	Elektronlar	İşaret
ψ_5	$\alpha - \sqrt{3}\beta$	$1, -\sqrt{3}, 2, -\sqrt{3}, 1$	4	Boş	
ψ_4	$\alpha - \beta$	$1, -1, 0, 1, -1$	3	Boş	
ψ_3	α	$1, 0, -1, 0, 1$	2	Boş	LUMO altında x
ψ_2	$\alpha + \beta$	$1, 1, 0, -1, -1$	1	$\uparrow\downarrow$	HOMO altında x
ψ_1	$\alpha + \sqrt{3}\beta$	$1, \sqrt{3}, 2, \sqrt{3}, 1$	0	$\uparrow\downarrow$	

Bu orbitalleri çizmek için:

- Katsayısı sıfır olmayan her karbondan bir p orbitalinin iki lobunu çizin.
- Üst loba katsayının belirttiği fazı, alt loba ise zıt fazı veriniz.
- Lob boyutlarını katsayıların mutlak değerleriyle orantılı yapınız.
- Katsayının sıfır olduğu yerde, o atomdan geçen bir düğüm gösteriniz. Atomik p orbitali yine vardır, ancak söz konusu molekül orbitaline katkısı sıfırdır.

Bir satırdaki tüm işaretlerin değiştirilmesi, fiziksel olarak aynı orbitali verir.

8.2 — Elektrosiklik seçim kuralları

Bu, **dört elektronlu**, yani $4n$ elektronlu bir elektrohalkalaşmadır.

Temel hâl HOMO'su ψ_2 'de, uç katsayılar zıt işaretlidir. **Konrotasyon**, uyumlu fazları bir araya getirerek uç karbonlar arasında yeni karbon–karbon σ bağı oluşturur.

Fotouyarılma, bir elektronu ψ_2 'den ψ_3 'e yükseltir. ψ_3 'ün uç katsayıları aynı işaretlidir ve dolayısıyla fotokimyasal olarak izinli hareket biçimi **disrotasyondur**.

Dolayısıyla:

Termal: konrotator

Fotokimyasal: disrotator

8.3 — A ve B'nin yapıları ve stereokimyaları

Başlangıç maddesi **(3R)-3-hidroksisikloheks-1-en-1-ilmetanon** bileşiğidir,
O=C(C1=C(C)CCCC1)C1=C[C@H](O)CCC1.

Yeni σ bağı, **verilen çizimde altta bulunan iki alken karbonunu** birleştirir. Bunlardan biri metil sübstitüentini taşır; diğeri başlangıçta bir hidrojen taşır.

Cevaplar bölümünde seçilen ürünler için atom numaralandırması şöyledir:

- C2: başlangıçtaki metil taşıyan uç karbon;
- C1: başlangıçtaki hidrojen taşıyan uç karbon;
- C7 ve C9: başlangıçtaki, karbonile komşu sol ve sağ alken karbonları;
- C8: karbonil karbonu;
- C13: başlangıçtaki alkol grubu taşıyan karbon.

Ürünün çift bağı, başlangıçtaki soldaki altı üyeli halkada bulunan **C6=C7** bağıdır. C6, **6.70–6.73 ppm**'deki sinyalle uyumlu protonu sağlayan bir vinilik hidrojen taşır.

Bu NMR ipucu önemlidir; çünkü çift bağı başlangıçtaki sağ alken karbonları arasında bulunduğu alternatif bir üründe, enon çift bağı tamamen sübstitüe olur ve buna karşılık gelen bir vinilik proton bulunmaz.

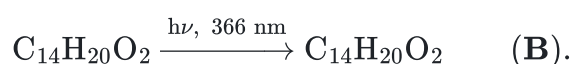
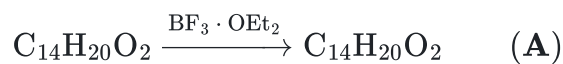
Seçilen çift için stereokimyasal çizim yönergeleri şöyledir:

Halka iskeleti sorudaki gibi yönlendirilmişken bağ veya hidrojen	A	B
C2–metil	Dolu kama	Dolu kama
C1–H	Kesikli kama	Dolu kama
C9–H	Kesikli kama	Dolu kama
C13–OH	Dolu kama	Dolu kama

C13'teki alkol konfigürasyonu korunur. Her iki örnek yapıda da sağdaki halka birleşimi cis olarak seçilmiştir.

Lewis asidiyle etkinleştirme altında **konrotasyon**, başlangıçtaki uç metil grubunu ve uç hidrojeni zıt yüzlere yerleştirir: **A**. Işınlama altında **disrotasyon**, bunları aynı yüze yerleştirir: **B**.

Her iki dönüşüm de atomların korunduğu izomerleşmelerdir:



Olası farklı proton aktarım yolları ve yüz seçimleri, soruda neden her koşul için **olası bir yapı** istendiğini açıklar.

8.4 — D'nin belirlenmesi

Başlangıç aldehiti **C, 5,5-dimetilsiklopent-1-en-1-karbaldehit** bileşiğidir,
 $O=CC1=CCCC1(C)C$.

İstenen ürün **E, 1-(5,5-dimetilsiklopent-1-en-1-il)prop-2-en-1-on** bileşiğidir,
 $C=CC(=O)C1=CCCC1(C)C$.

E'yi elde etmek için önce bir vinil grubunun **aldehit karbonil karbonuna** katılması ve ikincil bir allilik alkol oluşturması gerekir. Ardından yükseltgenme, bu alkolü divinil ketona dönüştürür.

Dolayısıyla D, **(a)** seçeneğindeki **vinilmagnezyum bromürdür**, $C=C[Mg]Br$.

Alkol ara ürünü **1-(5,5-dimetilsiklopent-1-en-1-il)prop-2-en-1-ol** bileşiğidir,
 $C=CC(O)C1=CCCC1(C)C$. Rasemat olarak oluşur; alkol merkezinin konfigürasyonu yükseltgenme sırasında ortadan kalkar.

Sulu ortamda son işlem de dâhil edildiğinde, katılma tepkimesinin denkliği



ile verilir. Biçimsel indirgenmiş mangan ürünü olarak MnO kullanıldığında, yükseltgenme denkliği



şeklinde. Diğer seçenekler istenen dönüşümü sağlamaz:

- **(b):** $NaBH_4$ önce aldehiti indirger; ardından kullanılan organolityum bileşiği, gerekli karbonil elektrofili yerine bir alkolle karşılaşır.
- **(c):** vinil bromür ve paladyum katalizörü, gerekli nükleofilik vinil katılmasını sağlamaz.
- **(d):** bakır, doymamış aldehite konjuge katılmayı destekleyerek yanlış karbon bağlanma düzenini verir.

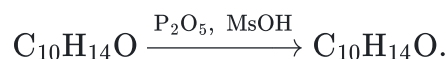
8.5 — F, G ve H

Bu tepkime dizisini ele alırken, F'nin adında kullanılan bisiklo[3.3.0]oktan numaralandırmasını koruyalım: köprübaşları C1 ve C5, keton C2'de ve geminal metil grupları C8'dedir.

F'nin oluşumu. E'nin asitle etkinleştirilmesi, pentadienil katyonu sistemini oluşturur. Termal konrotator halkalaşma, siklopentenin β karbonunu uç vinil karbonuna bağlayarak ikinci beş üyeli halkayı oluşturur.

Proton aktarımı, **C1=C5 çift bağı ortak halka birleşiminde bulunan F'yi** verir. Bir sonraki basamak da bağımsız olarak bu yerleşimi gerektirir: konjuge metil katılması, I'da görülen açısallık metil grubunu yerleştirmelidir.

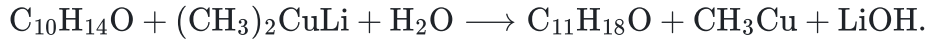
Halkalaşmada molekül formülü korunur:



G'nin oluşumu. Lityum dimetilkuprat, F'ye **1,4-katılması** yapar. Metil grubu β karbonu olan C5'e bağlanır ve protonlanma C1 hidrojenini verir.

Verilen I yapısına taşınan konfigürasyon **cis** konfigürasyondur: C1–H ve C5–metil aynı yüzdedir. Dolayısıyla G, yukarıda listelenen cis kaynaşmış trimetil bisiklik ketondur.

Sulu ortamda son işlemi de içeren biçimsel bir denklik şöyledir:



H'nin oluşumu. Lityum asetilür, G'nin ketonuna **1,2** katılması yapar. Alkoksitin protonlanması, üçüncül propargilik alkol H'yi verir:



Molekül formülü, verilen $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$ ile uyumludur. Doymamışlık derecesi

$$\text{DBE} = \frac{2(13) + 2 - 20}{2} = 4,$$

olup iki halka ve bir üçlü bağdan kaynaklanır.

Cevaplar bölümündeki örnek H yapısında etinil grubu köprübaşı metil grubuyla aynı yüzde, OH ise zıt yüzdendir. C2 epimeri **(1S,2S,5S)-2-etinil-5,8,8-trimetilbisiklo[3.3.0]oktan-2-ol** bileşiğidir, C#C[C@]1(O)CC[C@]2(C)CCC(C)(C)[C@@H]21.

I ile uyumluluk. Asidik koşullarda üçüncül etinil alkol, **Rupe yeniden düzenlenmesine** uğrar: su ayrılması ve su katılması sonucunda α,β -doymamış bir metil keton oluşur. Halka çift bağı $\text{C}_2=\text{C}_3$ olur ve etinil grubu asetil sübstitüentine dönüşür.

Ürün, **1-[(1S,5S)-5,8,8-trimetilbisiklo[3.3.0]okt-2-en-2-il]etan-1-on**, I bileşiğidir, CC(=O)C1=CC[C@]2(C)CCC(C)(C)[C@H]12.

Toplamda,



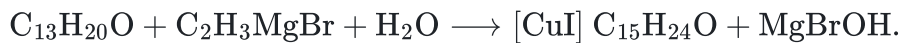
Alkol taşıyan karbon, I'da üçgen düzlemsel hâle gelir; bu nedenle bu yeniden düzenlenme, H'nin iki C2 epimeri arasındaki stereokimyasal farkı ortadan kaldırır.

8.6 — J, K, L ve M

I → J: konjuge vinil katılması. Bakır içeren vinil reaktifi, I'nın enonunun β karbonuna katılır. Asetil karbonili korunurken komşu halka karbonuna bir vinil grubu bağlanır.

Gösterilen ve istenen ürüne götüren stereoizomerde, asetil ve vinil sübstitüentleri **cis** konumundadır ve açısız metil grubunu taşıyan yüzde bulunur. Bunlara karşılık gelen halka hidrojenleri zıt yüzdendir.

Sulu ortamda son işlem de dâhil edildiğinde,



J → K: indirgen ozonoliz. Ozonoliz, uç vinil grubunu parçalar. Halkaya bağlı karbonu bir aldehit karbonuna dönüşürken uç karbonu **metanal (formaldehit)**, $\text{C}=\text{O}$, verir.

Aldehit, **9.61 ppm**'deki sinyali açıklar. Önceden var olan metil keton korunarak $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$ formüllü K elde edilir.

Atomlar bakımından denkleştirilmiş ozonoliz ve indirgen son işlem şöyledir:



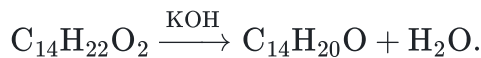
K → L: molekül içi aldol kondenzasyonu. Baz, **asetil metil grubundan** bir proton koparır. Oluşan enolat, aldehite molekül içi saldırı yaparak beş üyeli bir halka kapatır.

Yeni halka sırasıyla şunları içerir:

1. keton taşıyan başlangıçtaki halka karbonu;
2. keton karbonil karbonu;

3. eski asetil metil karbonu;
4. eski aldehit karbonu;
5. başlangıçtaki komşu halka karbonu.

Su ayrılması, konjuge siklopentenon L'yi verir:

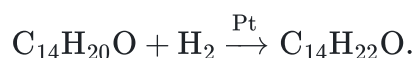


Dolayısıyla L, üç halka, bir karbonil ve bir alken içerir:

$$DBE(L) = \frac{2(14) + 2 - 20}{2} = 5.$$

Çiziminde, başlangıçtaki köprübaşı H atomunu ve açılmal metil grubunu dolu kama olarak koruyunuz. Yeni oluşan sağ halka birleşiminde, son kapnellen çizimiyle uyumlu olacak şekilde **her iki birleşim hidrojenini de kesikli kama ile** çiziniz.

L → M: hidrojenleme. Hidrojenleme, ketonu korurken enonun karbon–karbon çift bağınyı doyurur:



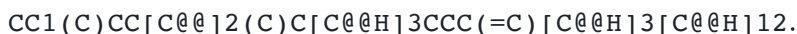
Her iki alken karbonu da metilen grubuna dönüşür; dolayısıyla yeni stereomerkezler oluşmaz. Mevcut birleşim geometrisi korunur.

Formülden

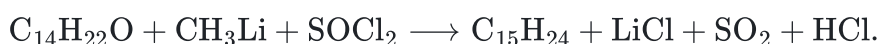
$$DBE(M) = \frac{2(14) + 2 - 22}{2} = 4,$$

elde edilir; bu değer üç halka ve bir karbonile karşılık gelir. L'nin adındaki 6*R*'nin M'nin adında 6*S*'ye dönüşmesi, o merkezin ters dönmesini değil, CIP önceliklerindeki bir değişimi yansıtır.

Kapnellen ile uyumluluk. Metillityum, M'nin ketonuna katılır. Ardından su ayrılması, **kapnellenin** halka dışı metilen grubunu verir,



Piridin asidi tutması hesaba katılmadığında, biçimsel toplam denklik

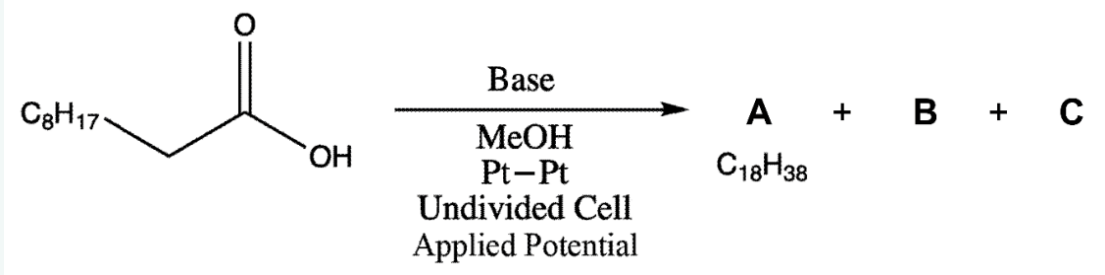


şeklindeir. Bu dönüşüm, son hedef yapıda gösterilen dört halka birleşimi konfigürasyonunun tümünü korur.

Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 9: Organik Sentezde Elektroliz

Kolbe elektrolizi, iki karboksilik asidin dekarboksilatif dimerleşmesini tanımlar ve yalnızca asit deprotonlandığında gerçekleşir. Denkleştirilmemiş tepkime denklemi aşağıda gösterilmiştir.

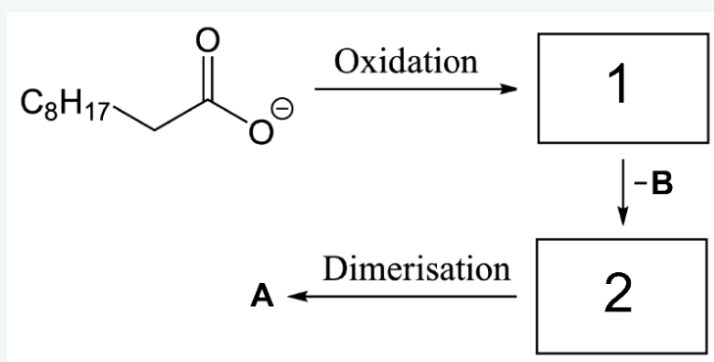


Tepkime sırasında iki gaz (**B** ve **C**) oluşur. **B**, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile tepkimeye girerken **C** son derece yanıcıdır.

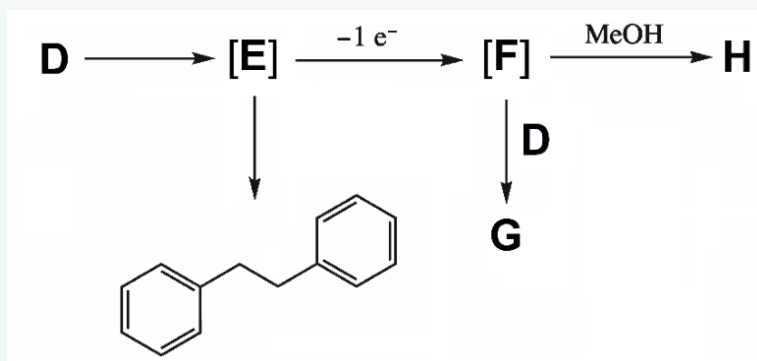
9.1 **A**, **B** ve **C**'nin yapı formüllerini veriniz.

9.2 Sentez, biçimsel olarak karboksilatın yükseltgendiği ve çözücünün indirgendiği bir redoks tepkimesidir. Yükseltgenme ve indirgenme yarı tepkimelerini ve toplam redoks tepkimesini yazınız.

9.3 Yükseltgen dekarboksilasyon ve ürün oluşumu mekanizmasındaki **1** ve **2** ara türlerini veriniz.

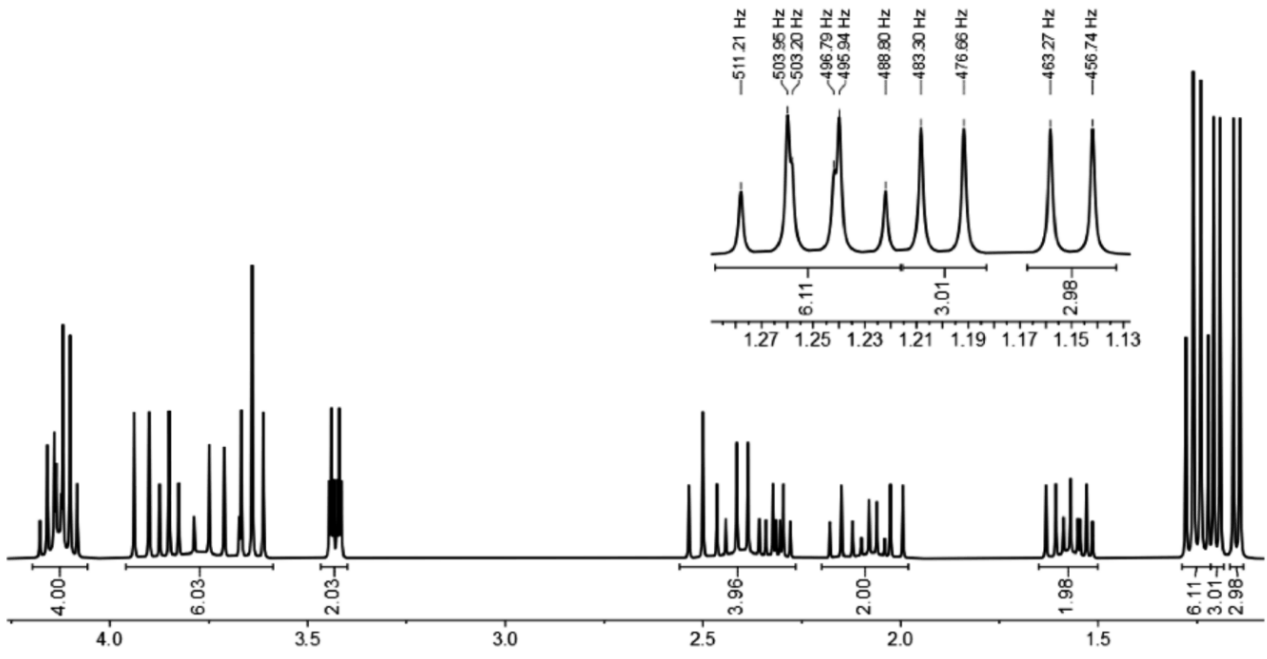


Kolbe elektrolizi genellikle yalnızca uzun zincirli doymuş karboksilik asitler için verimlidir; **D** gibi bazı karboksilik asitler için ise verimli değildir. Burada, radikal ara tür **E**'nin pozitif yüklü bir **F** türüne ileri yükseltgenmesi kolaylaşır. Ara tür **F**, nükleofillerle tepkimeye girerek farklı yan ürünler oluşturabilir; örneğin **D** ile tepkimeye girerek **G** esterini, MeOH ile tepkimeye girerek **H**'yi oluşturur.



9.4 **D–H**'nin yapılarını veriniz.

Karboksilik asit **I**'nin, birlikte kullanılan **J** asidinin fazlası varlığında elektrolizi, silika jel kromatografisiyle birbirinden ayrılamayan iki ana ürün verir (^1H NMR analizine göre). Bu ürünlerin spektroskopik verileri neredeyse aynıdır. ^1H NMR spektrumunda iki tür, yalnızca kimyasal kaymaları arasında küçük farklar bulunan iki sinyal sayesinde ayırt edilebilir.



¹H NMR spektrumu aşağıdaki gibidir (**K** ve **L** ürünlerinin 1:1 karışımı):

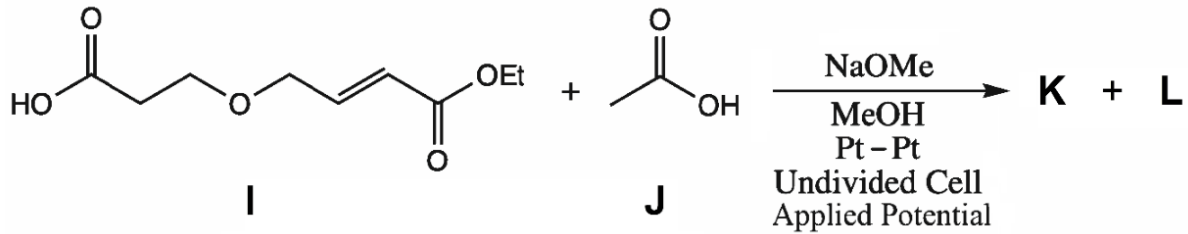
4.18–4.08 (m, 4 H), 3.95–3.60 (m, 6 H), 3.43 (dt, 2 H, $J = 7.8, 2.2$ Hz),
2.55–2.25 (m, 4 H), 2.20–1.95 (m, 2 H), 1.65–1.50 (m, 2 H)

K'ye özgü sinyaller:

1.26 (t, 3 H, $J = 7.2$ Hz), 1.20 (d, 3 H, $J = 6.6$ Hz)

L'ye özgü sinyaller:

1.24 (t, 3 H, $J = 7.2$ Hz), 1.15 (d, 3 H, $J = 6.6$ Hz)



9.5 K ve L ürünlerinin yapılarını veriniz. Ürünler arasındaki ilişkiyi belirtiniz.

- (a) Epimerler (b) Enantiyomerler
(c) Diastereomerler (d) Yapı izomerleri

Elektrot malzemesinin seçimi, organik bir elektrosentetik tepkimenin seçiciliğini etkileyebilir. Benzaldehidin (**M**) indirgen elektrolizi (1 M sulu KOH içinde 16 mM, Pt anot, Ag/AgCl'ye göre -1.3 V), kullanılan katot malzemesine bağlı olarak farklı ürünler verir. Yüzeye kuvvetli bağlanma, moleküller arası tepkimeleri destekler. Aşağıdaki şekil, farklı katot malzemeleri için ürün dağılımını ve ürünlerin kütle spektrumlarını göstermektedir.

Cevaplar

• 9.1

Etiket	Kimliği ve yapı formülü	SMILES
A	Oktadekan, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$	CCCCCCCCCCCCCCCC
B	Karbon dioksit, $\text{O}=\text{C}=\text{O}$	$\text{O}=\text{C}=\text{O}$
C	Hidrojen, $\text{H}-\text{H}$	$[\text{H}][\text{H}]$

• 9.2

Yükseltgenme:



İndirgenme:



Toplam:



• 9.3

Ara tür	Kimliği	SMILES
1	Dekanoiloksi radikali, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{O}^\bullet$	CCCCCCCCC(=O)[O]
2	Nonan-1-il radikali, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{CH}_2^\bullet$	CCCCCCCC[CH2]

• 9.4

Etiket	Kimliği	SMILES
D	Fenilasetik asit	$\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{Cc1ccccc1}$
E	Benzil radikali	$[\text{CH}_2]\text{c1ccccc1}$
F	Benzil katyonu	$[\text{CH}_2^+]\text{c1ccccc1}$
G	Benzil fenilasetat	$\text{O}=\text{C}(\text{Cc1ccccc1})\text{OCc1ccccc1}$
H	Metoksimetilbenzen olarak da adlandırılan benzil metil eter	COCc1ccccc1

• 9.5

K ve L, etil 2-(oksolan-3-il)propanoatın iki diastereomerik biçimidir; her biri rasemat olarak elde edilir:

Diastereomerik biçim	Konfigürasyonlar: propanoat C2, oksolan C3	İki enantiyomerinin SMILES gösterimleri
Birinci rasemat	$(2R, 3R)$ ve $(2S, 3S)$	$\text{CCOC}(=\text{O})[\text{C}@\text{H}](\text{C})[\text{C}@\text{H}]1\text{CCOC}1$ ve $\text{CCOC}(=\text{O})[\text{C}@@\text{H}](\text{C})[\text{C}@@\text{H}]1\text{CCOC}1$
İkinci rasemat	$(2S, 3R)$ ve $(2R, 3S)$	$\text{CCOC}(=\text{O})[\text{C}@@\text{H}](\text{C})[\text{C}@\text{H}]1\text{CCOC}1$ ve $\text{CCOC}(=\text{O})[\text{C}@\text{H}](\text{C})[\text{C}@@\text{H}]1\text{CCOC}1$

Aralarındaki ilişki **(c) diastereomerliktir**; aynı oksolan konfigürasyonuna sahip temsilciler karşılaştırıldığında, daha özel olarak **(a) epimerdirler**. Verilen kimyasal kaymalar, hangi rasematın **K**, hangisinin **L** olduğunu belirlemez.

• 9.6

Etiket	Kimliği	SMILES
N	Benzil alkol, C_7H_8O	<chem>OCc1ccccc1</chem>
O	Hidrobenzoin veya 1,2-difeniletan-1,2-diol, $C_{14}H_{14}O_2$	<chem>OC(c1ccccc1)C(O)c1ccccc1</chem>

Verilen kütle spektrumu, **O**'nun stereokimyasını belirlemez.

• 9.7

P: Başlangıç imidinin **tris(izopropoksi)silil keten N,O-asetali**; yan zincirindeki karbonil, $N-C(OSi(OiPr)_3)=CH^-$ hâline gelir.

SMILES: CC(C)O[Si](OC(C)C)(OC(C)C)OC(=CC(C)CCc1cocc1C)N1C(c2ccccc2)COC1=O

Q: 3-(3,6-Dimetil-4,5,6,7-tetrahidrobenzofuran-7-karbonil)-4-fenil-1,3-oksazolidin-2-on.

SMILES: CC1CCc2c(C)coc2C1C(=O)N1C(c2ccccc2)COC1=O

R: (3,6-Dimetil-4,5,6,7-tetrahidrobenzofuran-7-il)metanol.

SMILES: CC1CCc2c(C)coc2C1CO

S, formülle uyumlu önerilen yapı ataması: 3-metoksi-4,8-dimetil-2-oksatrisiklo[7.4.0.0

^{1,5}]tridek-4-en-12-on olarak adlandırılabilen, metoksi sübstitüentli kaynaşık trisiklik bir keton.

SMILES: CC1CCC2=C(C)C(OC)OC23C1CCC(=O)C3

S, kaynaşık altı, altı ve beş üyeli halkalar içerir.

Çözüm

Denklemlerde kullanılan yaygın türler metanol CO , metoksit $C[O^-]$, su O , hidroksit $[OH^-]$ ve protondur $[H^+]$. Radikal SMILES gösterimlerindeki radikal elektronları, köşeli parantez içindeki atomların tamamlanmamış değerliğiyle temsil edilir.

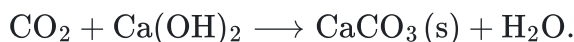
9.1 — Kolbe ürünleri

Başlangıç asidi dekanolik asittir, $CCCCCCCCC(=O)O$. Karboksil karbonunun karbon dioksit olarak uzaklaşması, dokuz karbonlu bir parça bırakır. Dolayısıyla bu tür iki parçanın eşleşmesi, on sekiz karbonlu alkanı verir:



Buna göre **A**, oktadekandır.

B gazı karbon dioksittir. Kalsiyum hidroksitle, $[Ca+2] \cdot [OH^-] \cdot [OH^-]$, tepkimeye girerek kalsiyum karbonat, $[Ca+2] \cdot [O^-]C(=O)[O^-]$, çöktürür:



Yanıcı **C** gazı, katotta oluşan hidrojenidir.

9.2 — Yarı tepkimeler ve toplam tepkime

Tepkimeye giren anyon dekanoyattır, CCCCCCCCC(=O)[O-] . Her dekanoyat bir elektron ve bir karbon dioksit molekülü kaybeder. Oluşan iki radikal birleşir; dolayısıyla bir oktadekan molekülünün oluşumu iki elektron açığa çıkarır:

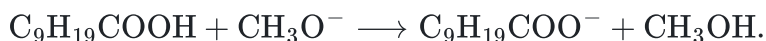


Katotta açığa çıkan hidrojenin kaynağı metanoldür:

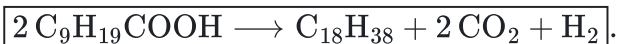


Bu denklemlerin toplanması, cevaplarda verilen toplam iyonik denklemi verir. Her iki tarafın yükü -2 'dir ve tüm atomlar dengedir.

Metoksit ayrıca başlangıç asidini deprotonlar:



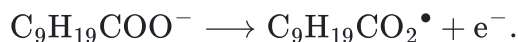
Bu asit–baz tepkimesinin iki katının elektroliz denklemine eklenmesi, nötr asitten hareketle yazılan biçimsel net denklemi verir:



Bu net denklem, mekanizma gereği asidin önce deprotonlanması zorunluluğunu ortadan kaldırmaz.

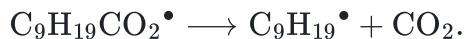
9.3 — Radikal ara türler

Anotta tek elektronlu yükseltgenme, nötr karboksil radikali **1**'i verir:



Yapı çiziminde eşleşmemiş elektron, karboksil grubunun tek bağlı oksijeni üzerine yerleştirilir.

Ardından dekarboksilasyon, birincil karbon radikali **2**'yi verir:



İki nonan-1-il radikali, eşleşmemiş elektronlarını eşleştirerek bir karbon–karbon bağı oluşturur:



9.4 — Benzilik ileri yükseltgenme

Şemada çizilen dimer **bibenzil**, yani 1,2-difeniletandır, $\text{c1ccccc1CCc2ccccc2}$. Ortadaki karbon–karbon bağının kesilmesi, iki öncül radikalin benzil radikalleri olduğunu gösterir. Bu nedenle karbon dioksit kaybederek benzil radikali oluşturan asit, fenilasetik asit, **D**, olmalıdır.

Eşlenik bazı fenilasetattır, $\text{O=C([O-])Cc1ccccc1}$:



Benzil radikali **E**, bir elektron daha kaybedebilir:



Bu, rezonansla kararlılaşmış bir benzil katyonu olan **F**'yi oluşturur. Bu katyonun kararlılaşması, ileri yükseltgenmenin ilk örnekteki birincil alkil radikale kıyasla daha kolay gerçekleşmesini sağlar.

Fenilasetat tarafından yakalanması, **G** esterini verir:



Metanol tarafından yakalanması ve ardından bir proton kaybetmesi, **H** eterini verir:



9.5 — Radikal halkalaşması ve stereokimya

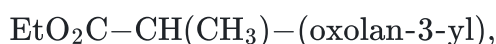
Başlangıç bileşikleri şunlardır:

- **I:** etil (2*E*)-4-(2-karboksietoksi)büt-2-enoat, CCOC(=O)/C=C/COCC(=O)O.
- **J:** asetik asit, CC(=O)O.

I'nın dekarboksilasyonu, CCOC(=O)/C=C/COC[CH2] ile gösterilen uçtaki birincil radikali oluşturur. Bu radikal, **5-exo-trig halkalaşması** geçirir: radikali taşıyan karbon, eter içeren bağlayıcı zincire daha yakın olan alken karbonuna bağlanır.

Oluşan beş üyeli halka bir oksijen ve dört karbon içerir. Geriye kalan radikal, ester karboniline komşu karbon üzerindedir ve burada kararlılaşır. Bu ara tür, **etil 2-(oksolan-3-il)asetatın α-radikalidir**, CCOC(=O)[CH]C1CCOC1.

Asetat, yükseltgen dekarboksilasyon yoluyla metil radikalleri, [CH3], üretir. Bir metil radikalının esterle kararlılaşmış radikalle eşleşmesi



yani etil 2-(oksolan-3-il)propanoatı verir.

Proton sayımı bu yapıyı destekler:

Özellik	Molekül başına beklenen protonlar	Karşılık gelen gözlemler
Ester etoksi grubu	<chem>OCH2</chem> 'de 2 H, <chem>CH3</chem> 'te 3 H	4.18–4.08 ppm; metil tripleti
Oksijene komşu iki halka metilen grubu	4 H	3.95–3.60 ve 3.43 ppm
İki metin grubu	2 H	2.55–2.25 ppm
Geriye kalan halka metilen grubu	2 H	2.20–1.95 ve 1.65–1.50 ppm
Bir metine bağlı metil	3 H	Metil dubleti

Karışım için verilen ortak integral değerleri, bu molekül başına değerlerin iki katıdır. Dolayısıyla her ürün, C9H16O3 ile uyumlu olarak on altı hidrojen içerir.

İki stereojenik merkez oluşur: oksolan C3 ve propanoat C2. Akiral başlangıç maddeleri ve koşullar altında ürünler, iki rasemik çift hâlinde oluşur:



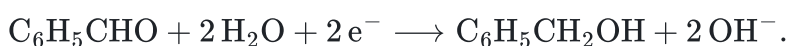
İki çift birbirine göre diastereomeriktir. Örneğin (*R, R*) ve (*S, R*) temsilcileri karşılaştırıldığında, yalnızca propanoat stereomerkezinde farklılaştıkları görülür; dolayısıyla aynı zamanda epimerdirler.

Kimyasal kaymalardaki küçük farklar, diastereomerik ürünleri ayırt eder ancak konfigürasyonlarını belirlemez.

9.6 — Karbonil indirgenmesi ve indirgen eşleşme

Benzaldehit **M**'nin, O=Cc1ccccc1, formülü C7H6O'dur.

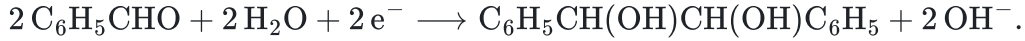
$m/z = 108$ 'deki moleküler iyon piki, formülü C7H8O olan benzil alkole, **N**, karşılık gelir. Oluşumu, bir aldehidin olağan iki elektronlu indirgenmesidir:



$m/z = 214$ 'teki moleküler iyon piki, formülü $C_{14}H_{14}O_2$ olan hidrobenzoine, **O**, karşılık gelir. Nominal molekül kütlesi, iki benzaldehit molekülünün kütlesine iki hidrojen atomunun kütlesinin eklenmesiyle elde edilir:

$$2(106) + 2 = 214 \text{ Da.}$$

İki karbonil grubunun indirgen eşleşmesi sonucunda oluşur:



Mekanizma açısından, tek elektronlu indirgenme ketil tipi ara türler üretir; bunlar karbonil karbonları üzerinden eşleşir ve ardından protonlanmayla diol oluşur.

Dağılım, belirtilen yüzey etkisiyle uyumludur: moleküller arası eşleşmeyi destekleyen katotlar daha fazla **O** verirken platin ağırlıklı olarak **N** verir. Kütle spektrumları tek başına mezo-hidrobenzoini diğer stereoizomerik biçimlerinden ayırt etmez.

9.7 — Enol oluşumu, anülasyon, indirgenme ve son halkalaşma

Başlangıç imidi **3-[3-metil-5-(4-metilfuran-3-il)pentanoil]-4-fenil-1,3-oksazolidin-2-on**dur, CC(CCC1COC(=O)N1C(C2CCCC2)COC1=O).

P'nin oluşumu. Baz, dıştaki açıl karboniline göre α konumundaki bir protonu uzaklaştırır ve sililleme, enolatı oksijen üzerinden yakalar. İlgili dönüşüm şöyledir:



Silisyum üzerindeki sübstituentler izopropil grupları değil, **izopropoksi gruplarıdır**. Bir hidrojenin yerine $Si(OiPr)_3$ eklenmesi, başlangıç formülünü $C_9H_{20}O_3Si$ kadar değiştirir:



Bu, **P** için verilen formülle eşleşir.

Q'nun oluşumu. Anodik yükseltgenme, enol çift bağını etkinleştirir. Başlangıçta sübstitüe olmayan komşu furan α -karbonu, eski karbonilin α -karbonuna saldırarak altı üyeli bir halka kapatır.

Yeni halka şu sırayı izler:

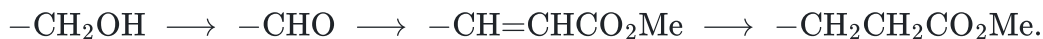
eski karbonilin α -karbonu — $CH(CH_3) - CH_2 - CH_2$ — bağlayıcı zinciri taşıyan furan karbonu — saldırarak furan α -karbonu.

İlave yükseltgenme/proton kaybı ve asidik tepkime sonrası işlemler, furan π -sistemini ve dıştaki karbonili yeniden oluşturur. Başlangıç imidine kıyasla yeni bir karbon-karbon bağı, iki karbon-hidrojen bağının yerini alır. Sonuç olarak **Q'nun** formülü, başlangıç maddesinden iki hidrojen daha az içeren $C_{20}H_{21}NO_4$ 'tür.

Bisiklik bölümü, yardımcı grubu taşıyan karbonil sübstitüenti C7'de bulunan bir 3,6-dimetil-4,5,6,7-tetrahidrobenzofurandır.

R'nin oluşumu. Hidrürle indirgenme, dıştaki N-açıl grubunu oksazolidinon yardımcı grubundan ayırır ve bu açıl karbonunu birincil alkole dönüştürür. Böylece benzofuran C7'deki sübstituent — CH_2OH hâline gelir ve **R**, $C_{11}H_{16}O_2$, elde edilir.

Sonraki basamaklar bu yapı atamasını bağımsız olarak doğrular. Söz konusu sübstitüenti sırasıyla şu şekilde dönüştürürler:



Bu değişimler alkol yükseltgenmesi, Horner-Wadsworth-Emmons olefinasyonu ve alken indirgenmesidir.

Oluşan metil ester, **metil 3-(3,6-dimetil-4,5,6,7-tetrahidrobenzofuran-7-il)propanoattır**, CC1CCc2c(C)coc2C1CCC(=O)OC.

Metilenleme, ester karbonilini çizilen enol etere dönüştürür:



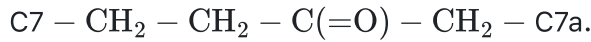
Bu bileşik **7-(3-metoksibüt-3-en-1-il)-3,6-dimetil-4,5,6,7-tetrahidrobenzofuran**dır, CC1CCc2c(C)coc2C1CCC(=C)OC. Çizilen yapısının formülü $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_2$ 'dir; verilen $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3$ değildir.

S'nin önerilen oluşumu. Bisiklik başlangıç maddesini benzofuran olarak numaralandırınız: oksijen 1 konumundadır; metil sübstitüentli furan karbonu C3'tür; kaynaşma karbonları C3a ve C7a'dır; yan zincir ise C7'ye bağlıdır.

Formülle uyumlu anülasyon, tam olarak şu değişimlerle tanımlanır:

1. Uçtaki enol eter metilen karbonu ile furan C7a arasında bir bağ oluşturulur. Bu, başka bir altı üyeli halkayı kapatır.
2. C7a doymuş hâle gelir ve hidrojen taşımaz. Furandan türeyen, geriye kalan çift bağ C3 ile C3a arasında yer alır.
3. Metanol, C2'deki furandan türeyen oksokarbenyum merkezini yakalayarak buraya bir metoksi grubu yerleştirir.
4. Başlangıçtaki yan zincir enol eter karbonu bir ketona dönüştürülür.

Dolayısıyla yeni altı üyeli halka şöyledir:



Bu halka, başlangıçtaki altı üyeli halka ve artık aromatik olmayan beş üyeli oksijen heterohalkasıyla birlikte önerilen trisiklik **S**'yi verir.

Atanan SMILES gösteriminin formülü $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3$ 'tür. Doymamışlık derecesi

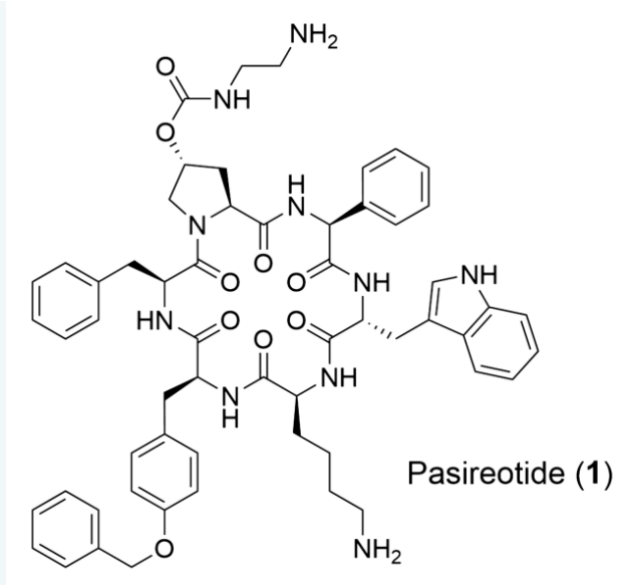
$$\text{DBE} = \frac{2(15) + 2 - 22}{2} = 5,$$

olup üç halka, bir karbon-karbon çift bağı ve bir karbonil çift bağından kaynaklanır. Bu, hem belirtilen formülle hem de trisiklik yapıya ilişkin ipucuyla uyumludur.

Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi.

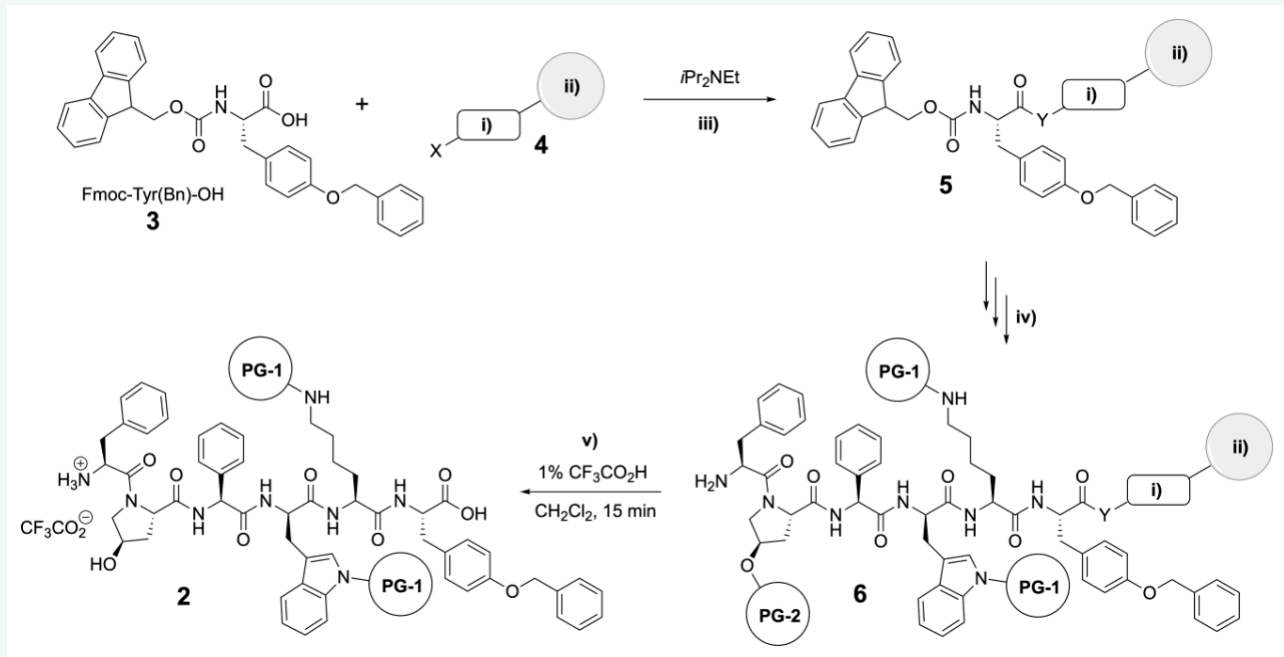
Soru 10: İsviçre — İlaçlar Ülkesi

Pasireotid (1), İsviçreli ilaç şirketi Novartis tarafından Cushing hastalığının tedavisi için geliştirilmiş peptit temelli bir ilaçtır.



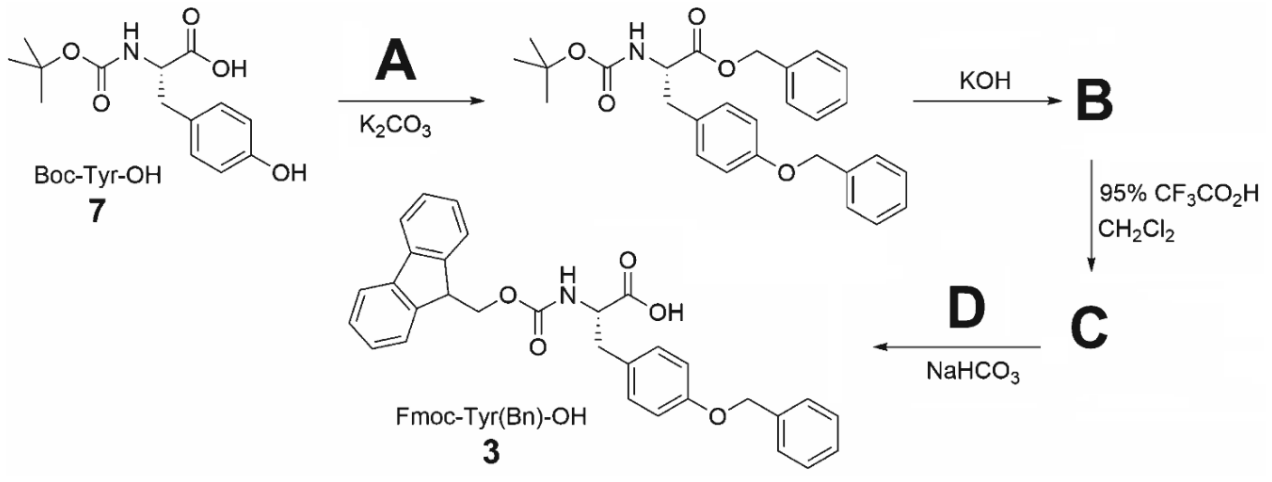
10.1 Pasireotiddeki (1) stereojenik merkezlerin sayısını (n) belirleyiniz. Olası tüm stereoizomerlerin toplam sayısını (t) hesaplayınız.

Pasireotid (1) halkalı bir peptittir. Sentezinin ileri bir aşamasındaki bir ara ürün (doğrusal peptit 2), Şema 1'de gösterildiği gibi Fmoc/tBu stratejisi kullanılarak katı faz peptit sentezi (SPPS) ile hazırlanabilir.



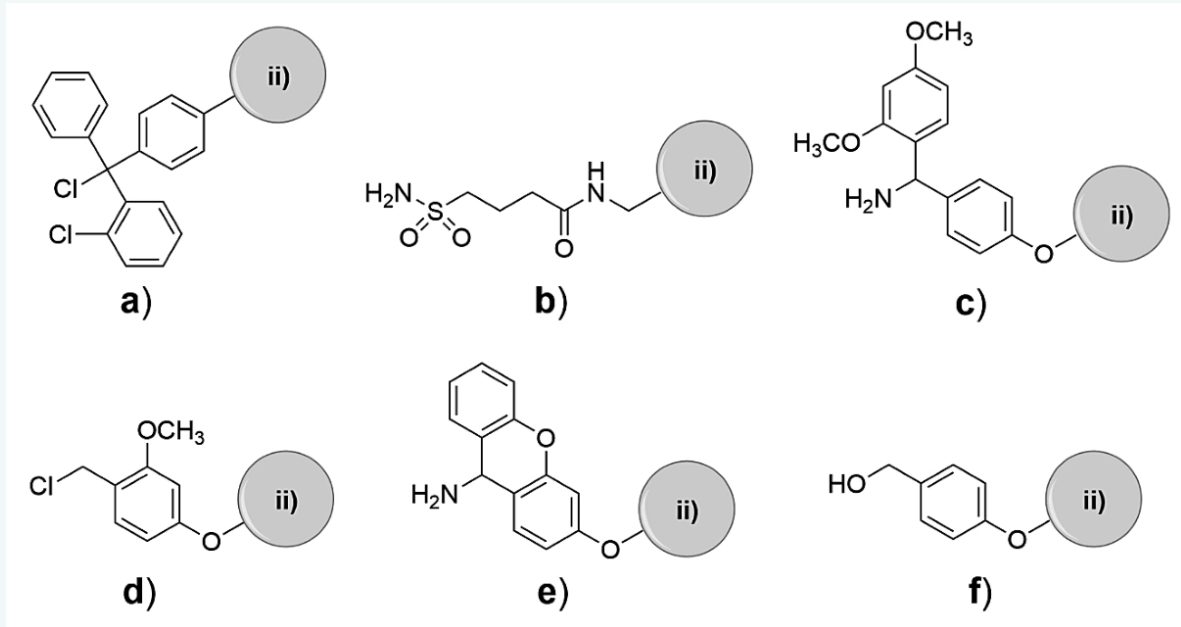
Şema 1. Peptit 2'nin SPPS ile sentezi. i) Bağlayıcı; ii) Reçine; iii) Reçineye yükleme; iv) SPPS: 1. Fmoc koruma grubunun uzaklaştırılması 2. amino asit kenetlenmesi adımlarının tekrarlanması + son Fmoc koruma grubunun uzaklaştırılması; v) Peptidin reçineden ayrılması ve PG-2 koruma grubunun uzaklaştırılması.

Sentez, Boc-Tyr-OH'den (7) Fmoc-Tyr(Bn)-OH (3) hazırlanmasıyla başlar.



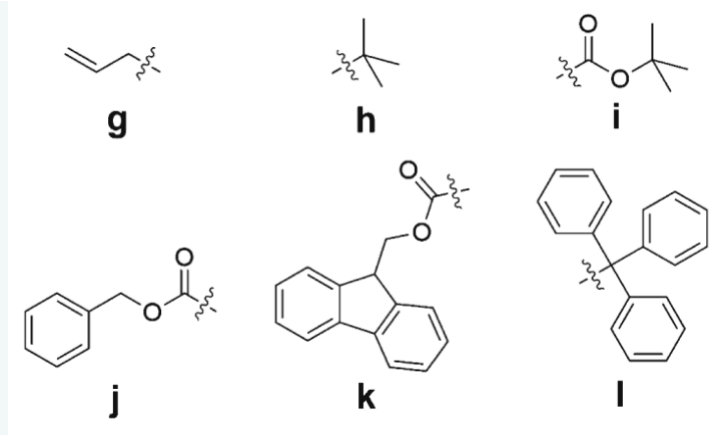
10.2 Yukarıda gösterilen Fmoc-Tyr(Bn)-OH (3) sentezindeki A ve D reaktifleri ile B ve C ara ürünlerini çiziniz.

Ara ürün 2'nin SPPS ile sentezi, Fmoc-Tyr(Bn)-OH'nin (3) reçineye bağlı uygun bir bağlayıcıya bağlanmasıyla başlar.



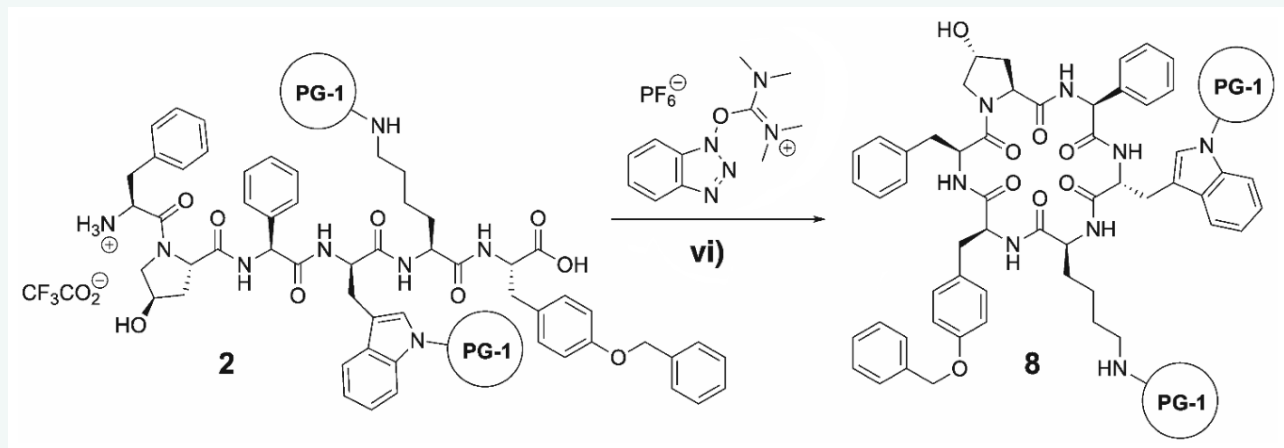
Şema 2. ii) Reçine; a) 2-Klorotritil klorür bağlayıcısı; b) Safety-catch bağlayıcısı; c) Rink amid bağlayıcısı; d) SASRIN klorür bağlayıcısı; e) Sieber amid bağlayıcısı; f) Wang bağlayıcısı

10.3 Şema 2'den, peptit 2'nin Şema 1'e göre SPPS ile sentezine uygun bağlayıcıyı/bağlayıcıları 4 seçiniz.



10.4 g–l arasından, 2'nin Şema 1'e göre SPPS ile sentezi için, Pasireotidde bulunan diğer tüm fonksiyonel grupların varlığında ortogonal olarak uzaklaştırılabilen en uygun yan zincir koruma gruplarını PG-1 ve PG-2 seçiniz. Her bir koruma grubu için yalnızca bir cevap doğrudur.

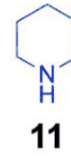
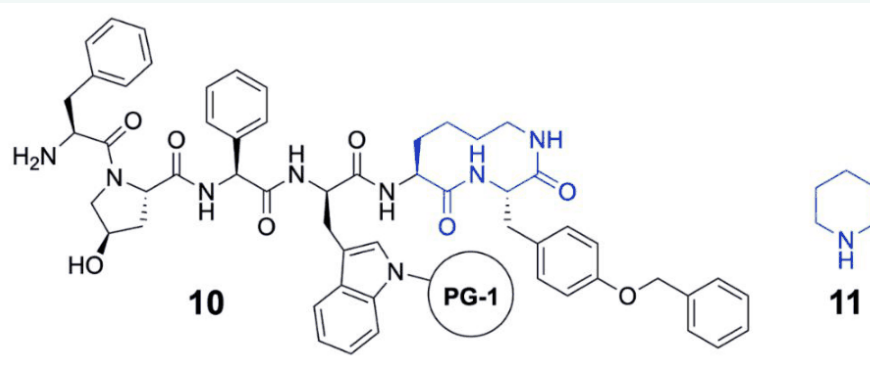
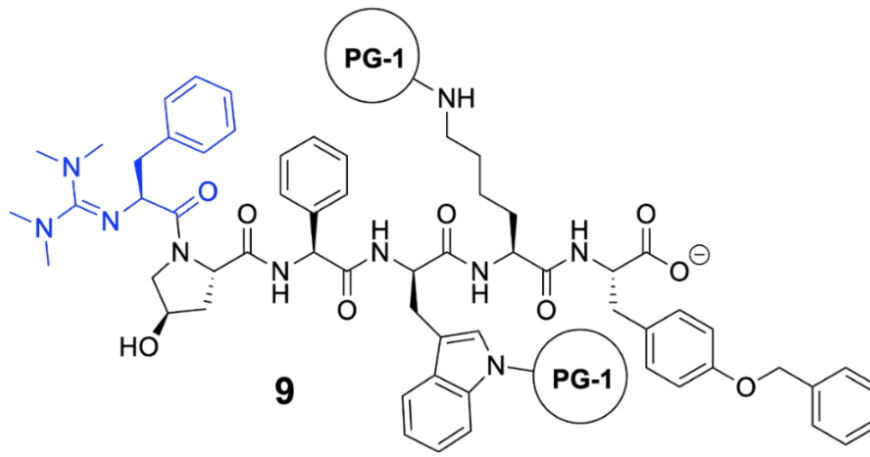
Ardından doğrusal peptit 2, aşağıdaki şemaya göre halkalı peptit 8'i oluşturmak üzere molekül içi bir kenetlenme tepkimesine girer:



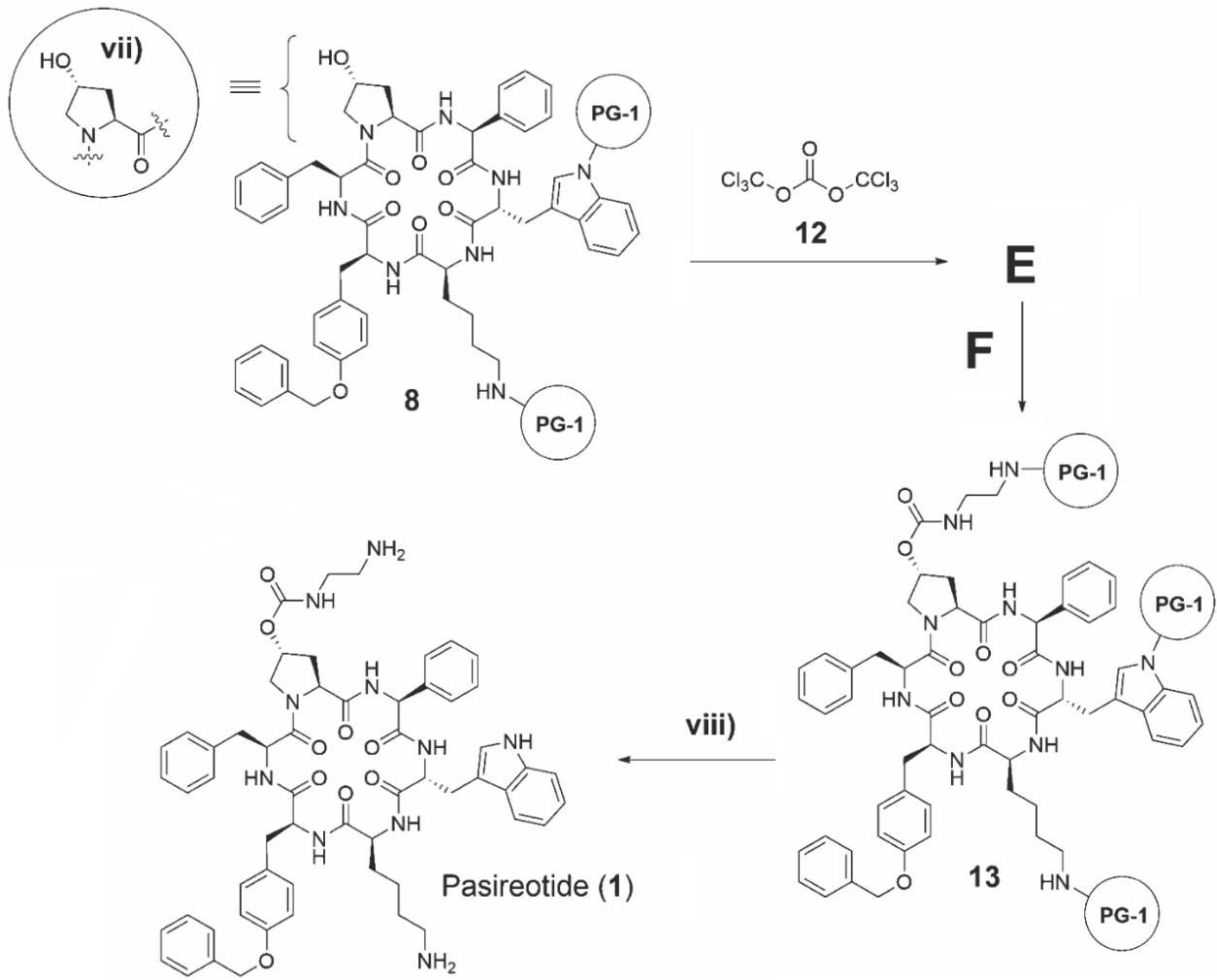
Şema 3. vi) Baz

10.5 Peptit 2'nin 8'e halkalaşmasıyla ilgili doğru ifadeyi/ifadeleri seçiniz.

- (a) Tepkimenin olası bir yan ürünü, *N*-uç fenilalanin kalıntısının tetrametilguanidillenmesi sonucunda oluşan, aşağıda gösterilen bileşik 9'dur.
- (b) Tepkimenin olası bir yan ürünü, PG-1 koruma grubunun uzaklaşması ve lizin kalıntısının amino grubu üzerinden halkalaşma sonucunda oluşan, aşağıda gösterilen bileşik 10'dur.
- (c) Yeterli bir tepkime hızı elde etmek için tepkime yüksek peptit derişiminde yürütülmelidir.
- (d) Polikondenzasyonu önlemek için tepkime düşük peptit derişiminde yürütülmelidir.
- (e) Aşağıdaki piperidin (11), tepkime için uygun bir bazdır.



Sentezin son adımları, 8'deki 4-hidroksiprolin kalıntısının OH grubunun fonksiyonelleştirilmesini ve ardından Pasireotid (1) elde etmek üzere tüm koruma gruplarının (PG) uzaklaştırılmasını içerir.



Şema 4. vii) 8'in basitleştirilmiş gösterimi olarak kullanılabilir; viii) Koruma gruplarının uzaklaştırılması

10.6 Ara ürün E'nin (stereokimya dâhil) ve reaktif F'nin yapılarını çiziniz. Şema 5'te gösterildiği gibi, E ve F yapılarında ara ürün 8'i (vii), koruma grubunu ise PG-1 olarak kısaltınız.

10.7 8'in 13'e tamamen dönüşmesini sağlamak için gereken bileşik 12'nin mümkün olan en düşük molar eşdeğer miktarını belirleyiniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

Aşağıdaki SMILES gösterimlerindeki yıldız işaretleri, gösterilmeyen bir reçineye, peptide veya koruma grubuna ait, açıkça belirtilmiş bağlanma noktalarını gösterir.

• **10.1:** $n = 7, \quad t = 2^7 = 128$.

• **10.2:** Uygun reaktifler ve bunlara karşılık gelen ara ürünler şunlardır:

Etiket	Tanımlama	SMILES
A	Her iki benzil grubunu bağlamak için kullanılan benzil bromür	BrC1ccccc1

Etiket	Tanımlama	SMILES
B	Tepkime sonrası işlemlerin ardından serbest asit hâlinde gösterilen <i>N</i> -Boc- <i>O</i> -benzil-L-tirozin	<chem>CC(C)(C)OC(=O)N[C@@H](Cc1ccc(OCc2ccccc2)cc1)C(=O)O</chem>
C	<i>O</i> -Benzil-L-tirozinyum trifloroasetat	<chem>[NH3+][C@@H](Cc1ccc(OCc2ccccc2)cc1)C(=O)O.O=C([O-])C(F)(F)F</chem>
D	9-Florenilmetil kloroformat, Fmoc-Cl	<chem>O=C(Cl)OCC1c2ccccc2-c2ccccc21</chem>

- **10.3:** a ve d: **2-klorotritil klorür** ve **SASRIN klorür** bağlayıcıları. Reçineye bağlı parçaları sırasıyla [*:1]c1ccc(C(Cl)(c2ccccc2)c2ccccc2Cl)cc1 ve C0c1cc(O[*:1])ccc1CC1 şeklindedir; burada [*:1] reçineye bağlanmayı temsil eder.
- **10.4:** PG-1 = i, Boc;\quad PG-2 = l, tritil. Bağlı koruma grubu parçaları **tert-bütoksikarbonil**, [*]C(=O)OC(C)(C)C, ve **trifenilmetil**, [*]C(c1ccccc1)(c1ccccc1)c1ccccc1 şeklindedir.
- **10.5:** (a) ve (d).
- **10.6:** **E**, hidroksiprolinin (*2S*, *4R*) konfigürasyonunu koruyan **peptit 8'in 4-*O*-kloroformatıdır**: [*:1]N1C[C@H](OC(=O)Cl)C[C@H]1C(=O)[*:2]. İki yıldız işareti, (vii) kısaltmasında gösterilen, peptidin devamına bağlanan bağlardır. **F**, ***N*-Boc-etan-1,2-diamindir**, NCCNC(=O)OC(C)(C)C; istenen PG-1 kısaltmasıyla gösterimi NCCN[*:3][*:3], PG-1'i belirtir.
- **10.7:** $\frac{1}{3}$ molar eşdeğer 12, yani her 1.00 mol peptit 8 için 0.333 mol trifosgen.

Çözüm

10.1 — Stereojenik merkezler ve stereoizomerler

Altı amino asit kalıntısının her biri stereojenik bir α -karbonuna sahiptir:

1. Fenilalanin.
2. 4-Hidroksiprolin.
3. Fenilglisin.
4. Triptofan.
5. Lizin.
6. *O*-Benziltirozin.

Hidroksiprolin halkasının 4 konumundaki oksijen taşıyan karbon, ek bir stereojenik merkez oluşturur. Dolayısıyla,

$$n = 6 + 1 = \boxed{7}.$$

Amid azotları yaklaşık olarak düzlemseldir ve konfigürasyonel olarak kararlı ek stereojenik merkezler oluşturmaz. Birincil amino gruplarının her biri iki özdeş hidrojen sübstitüentine sahiptir.

Bu yedi merkezin farklı konfigürasyon atamalarını eşdeğer kılan veya mezo biçimler oluşturan bir moleküler simetri yoktur. Bu nedenle,

$$t = 2^n = 2^7 = \boxed{128}.$$

Peptit bağı konformasyonları dâhil olmak üzere olağan konformasyon değişimleri, stereojenik merkezlere dayanan bu hesaplamada ayrı ayrı sayılmaz.

Gösterilen **pasireotidin** stereokimyasal SMILES gösterimi şöyledir:

N1[C@@H](Cc2ccccc2)C(=O)N2C[C@H](OC(=O)NCCN)C[C@H]2C(=O)N[C@@H](Cc2ccccc2)C(=O)N[C@H](Cc2c[nH]c3ccccc23)C(=O)N[C@@H](CCCCN)C(=O)N[C@@H](Cc2ccc(OCc3ccccc3)cc2)C1=O

Bu gösterim, atomların bağlanma düzenini ve konfigürasyonu belirtir; ancak belirli bir makrohalkalı konformasyonu belirtmez.

10.2 — Fmoc-Tyr(Bn)-OH'nin hazırlanması

Bu tepkime dizisinde her iki oksijen fonksiyonu benzil gruplarıyla korunur, benzil esteri seçici olarak hidroliz edilir, Boc uzaklaştırılır ve Fmoc bağlanır. Tirozinin stereomerkezi tüm süreç boyunca *S* konfigürasyonunu korur.

Bu dizide hâlihazırda çizilmiş olan yapılar aşağıdaki gibi gösterilebilir:

Bileşik	Adı	SMILES
7	<i>N</i> -Boc-L-tirozin	<chem>CC(C)(C)OC(=O)N[C@@H](Cc1ccc(O)cc1)C(=O)O</chem>
A 'dan hemen sonraki ürün	Benzil <i>N</i> -Boc- <i>O</i> -benzil-L-tirozinat	<chem>CC(C)(C)OC(=O)N[C@@H](Cc1ccc(OCc2ccccc2)cc1)C(=O)OCc1ccccc1</chem>
3	<i>N</i> -Fmoc- <i>O</i> -benzil-L-tirozin	<chem>O=C(O)[C@@H](NC(=O)OCC1c2ccccc2-c2ccccc21)Cc1ccc(OCc2ccccc2)cc1</chem>

A: her iki oksijen fonksiyonunun benzillenmesi. Potasyum karbonat, nükleofilik karboksilat ve fenoksidi oluşturur. Bunların her biri benzil bromürün benzilik karbonuna S_N2 yer değiştirmesi yoluyla saldırır. Ürünler bir benzil esteri ve bir benzil eteridir.

Sorudaki amino asit kısaltmaları kullanıldığında, denkleştirilmiş toplam denklem şöyledir:

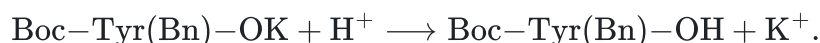


Dolayısıyla **A benzil bromürdür** ve tam dibenzillenme için iki eşdeğer gerekir. Benzil klorür, kimyasal açıdan uygun bir başka benzilleme reaktifidir.

B: seçici ester hidrolizi. Potasyum hidroksit, benzil esterini nükleofilik açıl yer değiştirmesi yoluyla hidroliz eder. Aril benzil eteri ve Boc grubu bu bazik koşullarda korunur:



Burada “-OK” potasyum karboksilatı belirtir. Asitlendirme serbest asidi verir:



Bu nedenle **B, *N*-Boc-*O*-benzil-L-tirozindir**. Daha kesin bir ifadeyle, asidik son işlemde önce bazik karışım bu bileşiğin **potasyum karboksilatını**, CC(C)(C)OC(=O)N[C@@H](Cc1ccc(OCc2ccccc2)cc1)C(=O)[O-].[K+], içerir.

Açığa çıkan alkol **benzil alkoldür**, OCc1ccccc1.

C: Boc'un uzaklaştırılması. Derişik trifloroasetik asit, benzil eterini korurken Boc grubunu uzaklaştırır. Boc'un ayrılmasıyla karbon dioksit ve biçimsel net denklemde 2-metilpropen oluşur. Yeni açığa çıkan amino grubu asit tarafından protonlanır.

R , benzille korunmuş fenolü ve serbest karboksil grubu dâhil olmak üzere azota bağlı tirozin karbon iskeletini gösterebilir. Bu durumda,



Sonuç olarak **C**, **O-benzil-L-tirozinyum trifloroasetattır**. İlgili küçük organik türler **trifloroasetik asit**, $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{F})(\text{F})\text{F}$, ve **2-metilpropen**, $\text{C}=\text{C}(\text{C})\text{C}$, şeklindedir.

D: Fmoc'un bağlanması. Fmoc-Cl, serbestleşen amino grubuyla nükleofilik açıl yer değiştirmesi yoluyla tepkimeye girer. Bikarbonat, amini amonyum tuzundan serbestleştirir ve karbamat oluşumu sırasında açığa çıkan asidi nötrleştirir.

Floren-9-il grubu Fl ile gösterildiğinde, trifloroasetat tuzunun izole edilen korunmuş amino aside dönüşümü için denkleştirilmiş denklem şöyledir:



Dolayısıyla **D**, **Fmoc-Cl'dir** ve ürün **3**, Fmoc-Tyr(Bn)-OH'dir.

10.3 — Bağlayıcının seçimi

Şema 1'den doğrudan iki gereklilik çıkar:

- Ayrılma, sonraki halkalaşma için gereken **C-uç karboksilik asidi** oluşturmalıdır.
- Ayrılma, PG-1 bağlı kalırken **15 dakika boyunca %1 trifloroasetik asit** uygulanmasıyla gerçekleşmelidir.

Bağlayıcı	Değerlendirme
a: 2-Klorotritil klorür	Uygun. Aside duyarlı bir ester bağı oluşturur ve hafif asidik koşullarda peptidin karboksilik asidini serbestleştirir.
b: Safety-catch	Uygun değil. Amaçlanan ayrılma işlemi, Şema 1'de yer almayan bir aktivasyon ve ardından ayrılmayı sağlayan kimyasal işlemler gerektirir.
c: Rink amid	Uygun değil. Gerekli karboksilik asit yerine C-uç amid serbestleştirir.
d: SASRIN klorür	Uygun. Aside son derece duyarlı esteri, belirtilen hafif koşullarda peptidin karboksilik asidini serbestleştirir.
e: Sieber amid	Uygun değil. Asitle kolayca ayrılabilmesine rağmen C-uç amid verir.
f: Wang	Belirtilen koşullar için uygun değil. Esteri normalde çok daha kuvvetli bir asit uygulaması gerektirir.

Seçilen her iki klorür bağlayıcısında da amino asit karboksilatı, bağlayıcıdaki klorürün yerini alır. Dolayısıyla Şema 1'deki bağlanma atomu Y oksijendir.

a ve d bağlayıcıları

10.4 — Koruma gruplarının seçimi

PG-1, i seçeneğindeki Boc olmalıdır.

Lizin yan zincirinin amino grubu ve triptofanın indol azotu şu işlemler sırasında korunmuş olarak kalmalıdır:

- Bazik koşullarda tekrarlanan Fmoc uzaklaştırmaları.
- Peptit kenetlenmesi.
- Seyreltik asitle kısa süreli reçineden ayırma işlemi.
- Makrohalkalaşma ve hidroksiprolinin fonksiyonelleştirilmesi.

Boc, gerekli uyumluluğu sağlar. Daha sonra asit aracılığıyla uzaklaştırılması, son ilacın bir parçası olan benzil eterini korur.

Diğer seçenekler, ortogonalite kısıtlarını ortaya koyar. Fmoc, tekrarlanan Fmoc koruma grubu uzaklaştırma adımları sırasında uzaklaştırdı. Cbz'nin hidrojenolizle uzaklaştırılması, korunması gereken tirozin benzil eterini de tehlikeye atardı. Tritil, PG-2'yi uzaklaştırmak için uygulanan hafif asit işlemi sırasında uzaklaştırdı.

PG-2, I seçeneğindeki tritil olmalıdır.

Hidroksiprolin oksijeni SPPS sırasında korunmuş kalmalı, ancak %1 trifloroasetik asit uygulaması sırasında serbest alkole dönüşmelidir. Bir tritil eteri, ayrılan trifenilmetil katyonu rezonansla güçlü biçimde kararlı hâle geldiği için bu seçici ayrılmaya yetecek kadar aside duyarlıdır.

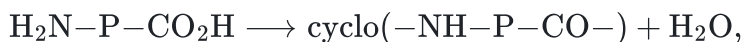
tert-Bütill eteri, belirtilen kısa süreli seyreltik asit koşullarında yeterince kolay ayrılmaz; onu uzaklaştıracak kadar kuvvetli koşullar, Boc'un istenen şekilde korunmasını da tehlikeye atardı.

Bu nedenle,

$$\text{PG-1} = \text{Boc (I)}, \text{PG-2} = \text{Trt (II)}.$$

10.5 — Halkalaşma

Amaçlanan tepkime, uç amino ve karboksil gruplarını birleştirir. Biçimsel kondenzasyon denklemi şöyledir:



burada P , aradaki peptid iskeletini gösterir. Bu denklem net yapısal değişimi ifade eder; kenetlenme reaktif aktivasyona aracılık eder ve kendine ait yan ürünler oluşturur.

Çizilen reaktif **HBTU**, O -(benzotriazol-1-il)- N, N, N', N' -tetrametilüronyum hekzaflorofosfattır:



İfade	Karar	Gerekçe
(a)	Doğru	Uç amin, HBTU'nun elektrofilik üronyum karbonuna doğrudan saldırarak bir tetrametilguanidino grubu bağlayabilir ve 9'da gösterilen bağlanma düzenine sahip yan ürünü verebilir.
(b)	Yanlış	PG-1, bazik kenetlenme koşullarında kararlı olan Boc'tur. Lizin yan zincirinin amino grubu korunmuş olarak kalır.
(c)	Yanlış	Yüksek derişim, moleküller arası peptid kenetlenmesini artırır ve bu nedenle oligomerleşmeyi destekler.
(d)	Doğru	Seyreltme, molekül içi halkalaşmaya kıyasla moleküller arası kenetlenmeyi baskılar.
(e)	Yanlış	Piperidin nükleofilik bir ikincil amindir ve etkinleştirilmiş karboksil grubu için peptidin amino grubuyla yarışabilir.

Tetrametilguanidino sübstitüentinin nötr biçimdeki parçası $[*]N=C(N(C)C)N(C)C$ şeklindedir; burada yıldız işareti peptidin α -karbonuna bağlanmayı gösterir. Protonlanma, bu bağlanma düzenini değiştirmeden yük dağılımını değiştirir.

Derişimle ilgili gerekçe, yaklaşık hız yasalarından çıkar:

$$v_{\text{cyclization}} = k_{\text{intra}}[P], \quad v_{\text{intermolecular}} = k_{\text{inter}}[P]^2.$$

Dolayısıyla,

$$\frac{v_{\text{intermolecular}}}{v_{\text{cyclization}}} = \frac{k_{\text{inter}}}{k_{\text{intra}}}[P].$$

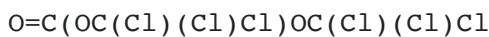
Peptit derişiminin düşürölmesi, moleküller arası tepkimelerin görelî öneminî azaltır.

Bu nedenle **piperidin**, N1CCCCC1, kenetlenme bazı olarak uygun değildir. Uygun bir seçim, sterik olarak engellenmiş üçüncül amin *N*, *N*-**diizopropiletilamin**, CCN(C(C)C)C(C)C, olur.

Doğru ifadeler: (a) ve (d)

10.6 — Ara ürün E ve reaktif F

Bileşik **12**, **trifosgen**, diğer adıyla bis(triklorometil) karbonattır:



Fosgen, $\text{O}=\text{C}(\text{Cl})\text{Cl}$, eşdeğerleri sağlar.

$\text{R}-\text{OH}$, oksijeni hidroksiprolinin hidroksil grubuna ait olan korunmuş halkalı peptit 8'i gösterebilir.

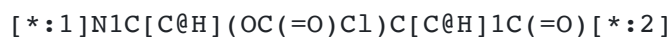
Kloroformata dönüşüm şöyledir:



Bu nedenle **E**, **hidroksiprolin O-kloroformattır**.

E'yi (vii) kısaltmasını kullanarak çizmek için hidroksil hidrojenini $\text{C}(=\text{O})\text{Cl}$ ile değiştirerek $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{Cl}$ süstituentini oluşturunuz. Hidroksiprolinin C4 atomundan oksijene uzanan kesikli bağ ve piperidin halkasında gösterilen dolu kama bağ koruyunuz. Konfigürasyon (*2S*, *4R*) olarak kalır.

Kısaltılmış stereokimyasal SMILES gösterimi şöyledir:



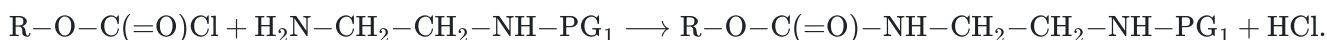
Her iki yıldız işareti de aynı halkalı peptidin gösterilmeyen geri kalan kısmına bağlanır.

13'teki yan zincir, kloroformata saldıracak bir serbest amino grubu ile PG-1 tarafından korunmuş ikinci bir amino grubu gerektirir. Dolayısıyla **F**, **mono-Boc korumalı etan-1,2-diamindir**:



Kısaltılmış SMILES gösterimi NCCN[*:3] şeklindedir ve $[*:3] = \text{PG-1}$ 'dir; tam SMILES gösterimi ise NCCNC(=O)OC(C)(C)C şeklindedir.

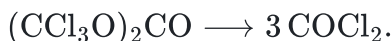
Serbest amino grubu, kloroformat karboniline saldırır ve klorür ayrılır:



Böylece 13'teki karbamat oluşur. Her iki adımda da stereojenik bir karbondaki bağ kırılmadığından hidroksiprolin konfigürasyonları korunur. Bir baz, bu tepkimelerde oluşan hidrojen klorürü tutabilir.

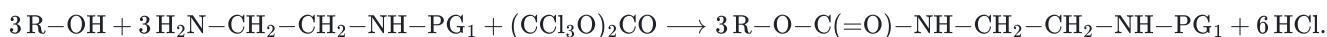
10.7 — En düşük trifosgen miktarı

Bir trifosgen molekülü, üç fosgen eşdeğeri sağlayabilecek üç karbon atomu içerir:



8'in 13'e her dönüşümü, bir yeni karbamat karbonili gerektirir. Bu nedenle bir mol trifosgen, ilke olarak üç mol peptit 8'i fonksiyonelleştirebilir.

Denkleştirilmiş toplam fonksiyonelleştirme denklemi şöyledir:



Dolayısıyla,

$$3n_{12} \geq n_8,$$

ve teorik en düşük değer şöyledir:

$$\left(\frac{n_{12}}{n_8}\right)_{\min} = \frac{1}{3} = 0.333 \text{ mol mol}^{-1}.$$

Bu, üç fosgen eşdeğerinin tamamının kullanıldığı varsayımıyla, tam olarak **bir molar eşdeğerin üçte biridir**.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.