

IChO 2024

Teorik sorular ve çözümler · Riyad, Suudi Arabistan · 9 teori sorusu, tam çözümleriyle

eulersolve.org/icho/2024/

Soru 1: Amonyak

Azot ve hidrojenle amonyak üretmek için kullanılan Haber–Bosch prosesi, tarihteki en büyük etkiye sahip endüstriyel proseslerden biridir ve günümüz nüfusunun yaklaşık yarısının yaşamını sürdürmesini sağladığı tahmin edilmektedir. Proses genellikle sırasıyla 400 °C ve 100 bar olan sabit sıcaklık ve basınçta gerçekleştirilir. Reaktörde, Fe esaslı katalizörler üzerinde reaktanlar ile ürün arasında denge kurulur.

N_2 , H_2 ve NH_3 için standart gaz fazı termokimyasal verileri aşağıda verilmiştir. Tepkimenin entalpisinin ve entropisinin sıcaklıktan bağımsız olduğunu varsayınız.

	$N_2(g)$	$H_2(g)$	$NH_3(g)$
$\Delta_f H^\circ / (kJ\ mol^{-1})$	0	0	-45.9
$S^\circ / (J\ mol^{-1}\ K^{-1})$	191.6	130.7	192.8

1.1 — 7 puan

Stokiyometrik bir azot ve hidrojen karışımından, üretim koşullarında azotun amonyağa molar dönüşümünü (yüzde olarak) **bulunuz**. Kısmi puan alabilmek için hesaplamalarınızı gösteriniz. *Bir sonuç bulamazsanız sonraki hesaplamalarda %66 kullanınız.*

Haber–Bosch prosesindeki reaktanlardan biri, başlıca metanın buharla reformlanması yoluyla üretilen hidrojendir. İki basamaklı proses, CH_4 'ün suyla tepkimeye girerek H_2 ve CO üretmesiyle başlar. Sonraki basamakta CO , suyla tepkimeye girerek CO_2 ve ilave hidrojen oluşturur.

1.2 — 2 puan

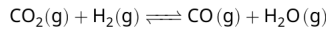
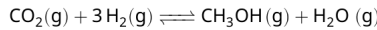
Birleştirilmiş prosenin toplam tepkime denklemini **yazınız**. Tepkimede 1.0 kg H_2 başına üretilen CO_2 'nin kütlelerini (m_{CO_2}) **veriniz**.

Gerçekte, buharla reformlamada her 1.0 kg hidrojen için 7.0 kg karbon dioksit üretilir. Üretilen amonyak, CO_2 yönetimine göre sınıflandırılır. "Gri" amonyakta CO_2 atmosfere salınır; "mavi" amonyakta ise yakalanıp depolanır. "Yeşil" amonyak, karbon emisyonu olmadan üretilen hidrojenle elde edilir.

1.3 — 3 puan

40,000 kg "mavi" amonyak üretmek için yakalanması gereken karbon dioksitin kütlelerini ($m_{CO_2, \text{blue}}$) **hesaplayınız**. Karbon dioksitin yalnızca gerçek bir buharla reformlama prosesinden kaynaklandığını varsayınız. Ayrıca amonyağın, stokiyometrik bir azot ve hidrojen karışımından denge koşullarında üretildiğini varsayınız.

Ucuz yenilenebilir hidrojen kullanılarak, bu hidrojenin yakalanmış CO_2 ile metanole dönüştürülmesi umut verici görünmektedir. Ancak bu işlemde CO üreten rakip bir tepkime vardır:



250 °C ve 50 bar koşullarında tutulan bir reaktöre, molar $CO_2 : H_2$ oranı 1 : 4 olan bir karışım beslenir. Bu iki tepkime dengedeysen CO_2 dönüşümünün %30 ve H_2 dönüşümünün %18.5 olduğu bulunmuştur. Başka herhangi bir prosesin dikkate alınması gerekmemektedir.

1.4 — 5 puan

İki tepkimenin termodinamik denge sabitlerini (250 °C'de) **hesaplayınız**.

CO_2 hidrojenasyonunda yaygın olarak bakır içeren heterojen katalizörler kullanılır. Cu içeren iki belirli katalizör (*A* ve *B*), CO_2 'nin metanole dönüştürülmesinde umut verici sonuçlar göstermiştir. Bu katalizörler yalnızca katalitik hızları bakımından değil, yüzey alanları, Cu içerikleri ve Cu dispersiyonları (yüzeydeki Cu'nun katalizördeki toplam Cu'ya oranı) bakımından da farklılık gösterir.

Cu dispersiyonu önemlidir; çünkü CO_2 hidrojenasyonunda yalnızca yüzeydeki Cu türleri aktiftir. Bu varsayım altında, 1 mol aktif merkez, yüzeydeki 1 mol Cu'ya karşılık gelir. Bu aktif merkezlerin etkinliği, çevrim frekanslarıyla (*TOF*, belirli bir sürede aktif merkezlerin molü başına oluşan ürünün molü) gösterilir.

Aşağıdaki **tabloda**, iki katalizörün performansları (belirli bir sürede toplam katalizör kütle başına üretilen metanolün kütle olarak verilmiştir) ve özgül yüzey alanları sunulmaktadır. Katalizörlerin Cu içerikleri ve dispersiyonları da aşağıdaki şekilde ölçülmüş ve raporlanmıştır:

- Başlangıçta, katalizörlerdeki (önceden yükseltgenmiş) bakırın tamamı Cu(II) olarak bulunur; bu bakır hidrojenle tamamen Cu(0)'a indirgenmiştir. Katalizörlerde bakır oksitler dışında hiçbir tür hidrojenle tepkimeye girmemiştir.
- İndirgenmiş numunelere oda sıcaklığında N_2O verilmiştir. Bu sıcaklıkta N_2O , yalnızca aktif yüzey merkezlerini Cu(I)'e yükseltger.
- Cu(I) aktif yüzey merkezleri hidrojenle tekrar Cu(0)'a indirgenmiştir.

Cevaplar

- **1.1:** Azot dönüşümü = 51.0%.
- **1.2:** $\text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2$; 1.0 kg hidrojen başına $m_{\text{CO}_2} = 5.46 \text{ kg} \approx 5.5 \text{ kg}$. Türler metan c, su o, karbon dioksit o=C=O ve hidrojen [H][H]'dir.
- **1.3:** $m_{\text{CO}_2, \text{blue}} = 9.74 \times 10^4 \text{ kg} \approx 9.7 \times 10^4 \text{ kg}$.
- **1.4:** Metanol sentezi: $K = 2.26 \times 10^{-5}$. Karbon monoksit oluşumu: $K = 1.05 \times 10^{-2}$. Her ikisi de boyutsuzdur ve 250 °C'de geçerlidir.
- **1.5:** Katalizör A: 2.52; katalizör B: 3.54, $g_{\text{MeOH}} g_{\text{Cu}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ biriminde; iki anlamlı rakamla 2.5 ve 3.5.
- **1.6:** $\text{TOF}_A = 41.6 \text{ h}^{-1}$ ve $\text{TOF}_B = 20.1 \text{ h}^{-1}$; iki anlamlı rakamla 42 ve 20 h^{-1} .
- **1.7: a. Katalizör A'nın aktif merkezleri daha etkindir.**

Çözüm

Çözümde kullanılan moleküler türlerin adları ve SMILES gösterimleri aşağıdaki gibidir:

Formül	Ad	SMILES
N ₂	Azot	N#N
H ₂	Hidrojen	[H][H]
NH ₃	Amonyak	N
CH ₄	Metan	C
H ₂ O	Su	O
CO	Karbon monoksit	[C-]#[O+]
CO ₂	Karbon dioksit	O=C=O
CH ₃ OH	Metanol	CO
N ₂ O	Diazot monoksit	N#[N+][O-]

Bakır metalinin atomik SMILES gösterimi [Cu]'dur. Bakır(II) oksit, CuO, ve bakır(I) oksit, Cu₂O, sırasıyla [Cu+2].[O-2] ve [Cu+].[Cu+].[O-2] biçiminde formal iyonik formül birimleri olarak kodlanabilir. Bu katılar, uzanımlı yapılardır; bu kodlamalar kristal örgülerini veya yüzey koordinasyonlarını belirtmez.

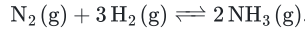
Gaz dengeleri için ideal gaz aktivitelerini kullanınız:

$$a_i = \frac{p_i}{p^\circ}, \quad p^\circ = 1 \text{ bar}.$$

Bu, termodinamik denge sabitlerinin boyutsuz olmasını sağlar.

1.1 — Azotun dengedeki dönüşümü

Denkleştirilmiş amonyak sentezi tepkimesi şöyledir:



Verilen termokimyasal verilerden,

$$\Delta_r H^\circ = 2(-45.9) = -91.8 \text{ kJ mol}^{-1},$$

ve

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\circ &= 2(192.8) - 191.6 - 3(130.7) \\ &= -198.1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}. \end{aligned}$$

$T = 400 + 273.15 = 673.15 \text{ K}$ sıcaklığında,

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \\ &= -91800 - (673.15)(-198.1) \\ &= 41551 \text{ J mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Dolayısıyla,

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{41551}{8.314(673.15)}\right) = 5.96535 \times 10^{-4}.$$

Başlangıçta 1 mol azot ve 3 mol hidrojen içeren bir karışım alalım. Azotun dönüşen kesri x olsun.

Tür	Başlangıç miktarı / mol	Denge miktarı / mol
N ₂	1	1 - x
H ₂	3	3(1 - x)
NH ₃	0	2 x
Toplam	4	4 - 2 x

$p_i = y_i P$ olduğundan,

$$\begin{aligned} K &= \frac{(p_{\text{NH}_3}/p^\circ)^2}{(p_{\text{N}_2}/p^\circ)(p_{\text{H}_2}/p^\circ)^3} \\ &= \frac{4x^2(4-2x)^2}{27(1-x)^4} \left(\frac{p^\circ}{P}\right)^2. \end{aligned}$$

$P/p^\circ = 100$ için pozitif karekök alınır,

$$\frac{x(2-x)}{(1-x)^2} = \frac{\sqrt{27}}{4}(100)\sqrt{K} = 3.17278.$$

$x(2-x) = 1 - (1-x)^2$ kullanılarak,

$$\frac{1}{(1-x)^2} - 1 = 3.17278,$$

elde edilir; dolayısıyla fiziksel olarak kabul edilebilir kök şöyledir:

$$x = 1 - \frac{1}{\sqrt{4.17278}} = 0.510461.$$

Böylece,

$$\boxed{\text{Azot dönüşümü} = 100x = 51.0\%}.$$

1.2 — Birleştirilmiş reformlama prosesinden kaynaklanan karbon dioksit

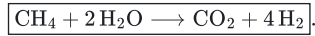
Denkleştirilmiş iki basamak, buharla reformlama,



ve su–gaz kaydırma tepkimesidir:



Bu tepkimeler toplanıp ara ürün olan karbon monoksit sadeleştirildiğinde,



Verilen atom kütlelerinden,

$$M_{\text{H}_2} = 2(1.008) = 2.016 \text{ g mol}^{-1},$$

$$M_{\text{CO}_2} = 12.01 + 2(16.00) = 44.01 \text{ g mol}^{-1}.$$

Dört mol hidrojenle birlikte bir mol karbon dioksit oluşur. Bu nedenle,

$$\begin{aligned} m_{\text{CO}_2} &= (1.0 \text{ kg}) \frac{44.01}{4(2.016)} \\ &= 5.4576 \text{ kg}. \end{aligned}$$

Dolayısıyla,

$$\boxed{m_{\text{CO}_2} \approx 5.5 \text{ kg her 1.0 kg hidrojen için.}}$$

1.3 — Mavi amonyak için karbon dioksit yakalama

Stokiyometrik beslemenin tek geçişte dengeye ulaştığını kabul ediniz. Azot ve hidrojen 1 : 3 oranında beslendiği ve tüketildiği için her ikisinin de dönüşüm kesri aynıdır ve x 'e eşittir.

Oluşan her $2x$ mol amonyak için başlangıç beslemesinde 3 mol hidrojen bulunur. Dolayısıyla,

$$n_{\text{H}_2, \text{feed}} = \frac{3}{2x} n_{\text{NH}_3}.$$

Amonyağın molar kütlesi şöyledir:

$$M_{\text{NH}_3} = 14.01 + 3(1.008) = 17.034 \text{ g mol}^{-1}.$$

Böylece,

$$\begin{aligned} m_{\text{H}_2, \text{feed}} &= m_{\text{NH}_3} \frac{3M_{\text{H}_2}}{2xM_{\text{NH}_3}} \\ &= (40000 \text{ kg}) \frac{3(2.016)}{2(0.510461)(17.034)} \\ &= 13911.1 \text{ kg}. \end{aligned}$$

Gerçek reformlama prosesi, beslenen her bir kilogram hidrojen başına 7.0 kg karbon dioksit üretir. Sonuç olarak,

$$\begin{aligned} m_{\text{CO}_2, \text{blue}} &= 7.0 m_{\text{H}_2, \text{feed}} \\ &= 97377.9 \text{ kg}. \end{aligned}$$

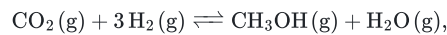
Bu karbon dioksitin tamamı yakalanmalıdır:

$$\boxed{m_{\text{CO}_2, \text{blue}} \approx 9.7 \times 10^4 \text{ kg.}}$$

Beslenen hidrojenin bir kısmı dengede tepkimeye girmeden kaldığı için dönüşüm faktörü gereklidir.

1.4 — Metanol ve karbon monoksit oluşumunun denge sabitleri

İki tepkime, metanol sentezi,



ve ters su–gaz kaydırma tepkimesidir:



1.000 mol karbon dioksit ve 4.000 mol hidrojen içeren bir besleme alalım. Metanol sentezi ve karbon monoksit oluşumu için tepkime ilerleme miktarları sırasıyla ξ_{M} ve ξ_{CO} olsun.

Karbon dioksit dönüşümünden,

$$\xi_M + \xi_{CO} = 0.300 \text{ mol.}$$

Hidrojen dönüşümünden,

$$3\xi_M + \xi_{CO} = (0.185)(4.000) = 0.740 \text{ mol.}$$

Çıkarma işlemiyle,

$$2\xi_M = 0.440 \text{ mol,}$$

dolayısıyla,

$$\xi_M = 0.220 \text{ mol,} \quad \xi_{CO} = 0.080 \text{ mol.}$$

$P = 50$ bar basıncında denge bileşimi ve kısmi basınçlar şöyledir:

Tür	Denge miktarı / mol	Kısmi basınç / bar
CO ₂	$1 - 0.220 - 0.080 = 0.700$	7.6754
H ₂	$4 - 3(0.220) - 0.080 = 3.260$	35.7456
CH ₃ OH	0.220	2.4123
H ₂ O	$0.220 + 0.080 = 0.300$	3.2895
CO	0.080	0.87719
Toplam	4.560	50.000

Metanol sentezi için $\Delta\nu = -2$ 'dir. Dolayısıyla,

$$K_M = \frac{a_{CH_3OH}a_{H_2O}}{a_{CO_2}a_{H_2}^3}.$$

$a_i = (n_i/n_{tot})(P/p^\circ)$ yerine konulduğunda,

$$\begin{aligned} K_M &= \frac{(0.220)(0.300)(4.560)^2}{(0.700)(3.260)^3} \left(\frac{1}{50} \right)^2 \\ &= 2.26351 \times 10^{-5}. \end{aligned}$$

Böylece,

$$\boxed{K_M = 2.26 \times 10^{-5}.$$

Karbon monoksit oluşumu için $\Delta\nu = 0$ olduğundan toplam basınç ve toplam madde miktarı sadeleşir:

$$\begin{aligned} K_{CO} &= \frac{a_{CO}a_{H_2O}}{a_{CO_2}a_{H_2}} \\ &= \frac{(0.080)(0.300)}{(0.700)(3.260)} \\ &= 0.0105171. \end{aligned}$$

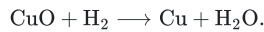
Bu nedenle,

$$\boxed{K_{CO} = 1.05 \times 10^{-2}.$$

Her iki sabit de boyutsuzdur ve $250^\circ\text{C} = 523.15 \text{ K}$ sıcaklığına karşılık gelir.

1.5 — Toplam bakır kütlesi başına metanol üretimi

1. basamakta bakır(II) oksit tamamen indirgenir:



Bir mol hidrojen, bir mol bakırı indirger. Böylece,

$$n_{\text{Cu, total}} = n_{\text{H}_2, \text{ step 1}}.$$

$M_{\text{Cu}} = 63.55 \text{ g mol}^{-1}$ kullanılarak bakır içerikleri şöyle bulunur:

$$\begin{aligned} \left(\frac{m_{\text{Cu}}}{m_{\text{cat}}} \right)_A &= (5.0 \times 10^{-3})(63.55) = 0.31775 \text{ g}_{\text{Cu}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}, \\ \left(\frac{m_{\text{Cu}}}{m_{\text{cat}}} \right)_B &= (4.0 \times 10^{-3})(63.55) = 0.25420 \text{ g}_{\text{Cu}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}. \end{aligned}$$

Verilen her bir üretim hızını ilgili bakır kütle kesrine bölünüz:

$$\begin{aligned} r_{A, \text{Cu}} &= \frac{0.80}{0.31775} = 2.5177 \text{ g}_{\text{MeOH}} \text{ g}_{\text{Cu}}^{-1} \text{ h}^{-1}, \\ r_{B, \text{Cu}} &= \frac{0.90}{0.25420} = 3.5405 \text{ g}_{\text{MeOH}} \text{ g}_{\text{Cu}}^{-1} \text{ h}^{-1}. \end{aligned}$$

Dolayısıyla, iki anlamlı rakamla,

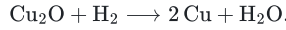
$$\boxed{r_{A, \text{Cu}} = 2.5, \quad r_{B, \text{Cu}} = 3.5 \text{ g}_{\text{MeOH}} \text{ g}_{\text{Cu}}^{-1} \text{ h}^{-1}.$$

1.6 — Çevrim frekansları

2. basamakta yüzeydeki bakırın seçici yükseltgenmesi şöyledir:



3. basamakta oluşan bakır(I) oksit indirgenir:



Böylece, 3. basamakta tüketilen bir mol hidrojen, **yüzeydeki iki mol bakıra** ve dolayısıyla iki mol aktif merkeze karşılık gelir:

$$n_{\text{sites}} = 2n_{\text{H}_2, \text{ step 3}}.$$

Katalizörün gramı başına,

$$n_{\text{sites},A} = 2(0.30) = 0.60 \text{ mmol g}_{\text{cat}}^{-1},$$

$$n_{\text{sites},B} = 2(0.70) = 1.40 \text{ mmol g}_{\text{cat}}^{-1}.$$

Bunlar aşağıdaki bakır dispersiyonlarına karşılık gelir:

$$D_A = \frac{0.60}{5.0} = 12\%, \quad D_B = \frac{1.40}{4.0} = 35\%.$$

Metanolün molar kütlesi şöyledir:

$$M_{\text{CH}_3\text{OH}} = 12.01 + 4(1.008) + 16.00 = 32.042 \text{ g mol}^{-1}.$$

Tanım gereği,

$$TOF = \frac{\text{saat başına üretilen metanolün molü}}{\text{aktif merkezlerin molü}}.$$

Katalizör *A* için,

$$\begin{aligned} TOF_A &= \frac{0.80/32.042}{0.60 \times 10^{-3}} \\ &= 41.612 \text{ h}^{-1}. \end{aligned}$$

Katalizör *B* için,

$$\begin{aligned} TOF_B &= \frac{0.90/32.042}{1.40 \times 10^{-3}} \\ &= 20.063 \text{ h}^{-1}. \end{aligned}$$

Dolayısıyla,

$$TOF_A \approx 42 \text{ h}^{-1}, \quad TOF_B \approx 20 \text{ h}^{-1}.$$

Hidrojen tüketimi, yüzeydeki aktif bakırın miktarını doğrudan ölçtüğü için bu hesaplamada özgül yüzey alanlarına gerek yoktur.

1.7 — Aktif merkezlerin etkinliği

Aktif merkezlerin etkinliği çevrim frekansı ile ölçülür. Burada,

$$\frac{TOF_A}{TOF_B} = \frac{41.612}{20.063} \approx 2.07.$$

Dolayısıyla katalizör *A* üzerindeki her bir aktif merkez, birim zamanda katalizör *B* üzerindeki bir aktif merkezin yaklaşık iki katı kadar metanol üretir.

Seçiniz:

a. Katalizör *A*'nın aktif merkezleri daha etkindir.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 2: Elektronik burun

Direnç tipi gaz sensörleri, özellikle yarı iletken metal oksitleri (SMOX) kullananlar, giderek yaygınlaşmaktadır. Çok küçük miktarlardaki safsızlıkları algılayabilirler; küçük boyutlu ve kararlıdır, ayrıca üretimleri ve kullanımları kolaydır. Bu özellikler, SMOX sensörlerini farklı fiziksel ve kimyasal ilkelere göre çalışan çok sayıda gaz sensörü türü arasında öne çıkarır.

Normal spinel kristal yapısına, $\text{A}^{2+}\text{B}_2^{3+}\text{O}_4^{2-}$, sahip olan karma oksit **X**, bu SMOX malzemelerinden birine örnektir. **X**, **Z** metalinin kristal hâlindeki hidratlı metal oksalatının, $\text{ZC}_2\text{O}_4 \cdot k\text{H}_2\text{O}$, havada bozunmasıyla elde edilebilir. Kristal hidrat, 140°C sıcaklığa ısıtıldığında kütlesinin %19.7'sini kaybeder. Havada ısıtmaya devam edildiğinde, 500°C sıcaklıkta 2.407 g siyah renkli **X** ve 101325 Pa basınçta 3.8 dm^3 karbon dioksit oluşur.

2.1 X'in formülünü ve $\text{ZC}_2\text{O}_4 \cdot k\text{H}_2\text{O}$ bileşiğindeki *k* değerini belirleyiniz. 4 puan

Spinel yapılarında oksijen atomları yüzey merkezli kübik (FCC) bir örgü oluşturur. Normal spinellerde A^{2+} katyonları tetrahedral örgü konumlarının bir bölümünü, B^{3+} katyonları ise oktahedral örgü konumlarının bir bölümünü işgal eder.

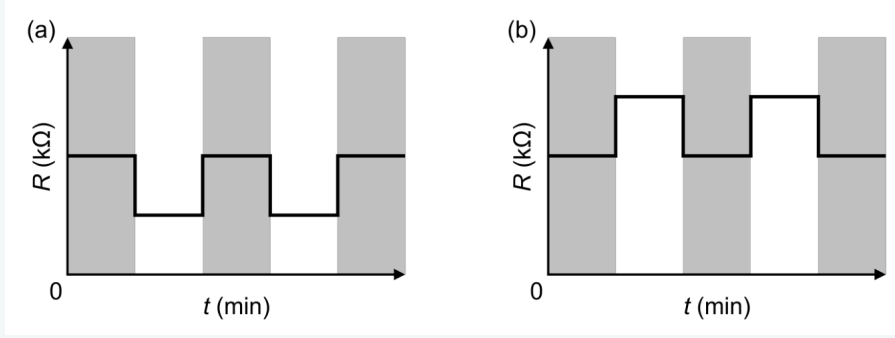
2.2 Normal bir $\text{A}^{2+}\text{B}_2^{3+}\text{O}_4^{2-}$ spinelinde tetrahedral konumların yüzde kaçının dolu olduğunu hesaplayınız. 2 puan

$\text{MM}'_2\text{O}_4$ genel formülü, normal spinellerin yanı sıra ters ve karma spinel yapılarını da tanımlar. Burada *M* tetrahedral koordinasyonlu, *M'* ise oktahedral koordinasyonlu katyonlardır; ancak normal spinellerin aksine, belirli katyonlar tek bir örgü konumuyla sınırlı değildir. Ters spinel yapılarının bir özelliği, *M'* konumundaki katyonların elektron diziliminin d^0 , d^5 veya d^{10} olmasıdır.

2.3 Verilen formüllerden ters spinel yapısına karşılık gelen ikisini cevap kağıdında seçiniz: Fe_3O_4 , NiFe_2O_4 , Mn_3O_4 , FeCr_2O_4 . 1 puan

Yarı iletkenler, orbitallerinde az miktarda elektron fazlalığı veya eksikliği bulunan ve bunun sonucunda sırasıyla negatif veya pozitif yüklerin (deşiklerin) ortaya çıktığı malzemelerdir. Bu yükler yarı iletkenin içinde hareket ederek elektrik iletimini sağlar. Kimyasal tepkimeler, yarı iletkendeki yükü artırıp azaltarak iletkenliğini değiştirebilir.

X, elektriğin pozitif yükler (deşikler) tarafından taşındığı bir yarı iletken türüdür. **X** esaslı bir direnç tipi gaz sensöründe, sensörün üzerinden bir gaz geçirilirken direnç R , zaman t boyunca ölçülür. Böylece gaz ile yarı iletken yüzeyi arasında redoks tepkimeleri gerçekleşebilir; bu tepkimeler, gazın elektron verici/alıcı özelliklerine bağlı olarak sensörün direncini değiştirir. **Şekil 1**, bu yolla elde edilen iki farklı sinyal türünü göstermektedir.



Şekil 1: Olası iki sinyal türü (a) ve (b) için direncin zamana karşı grafiği.

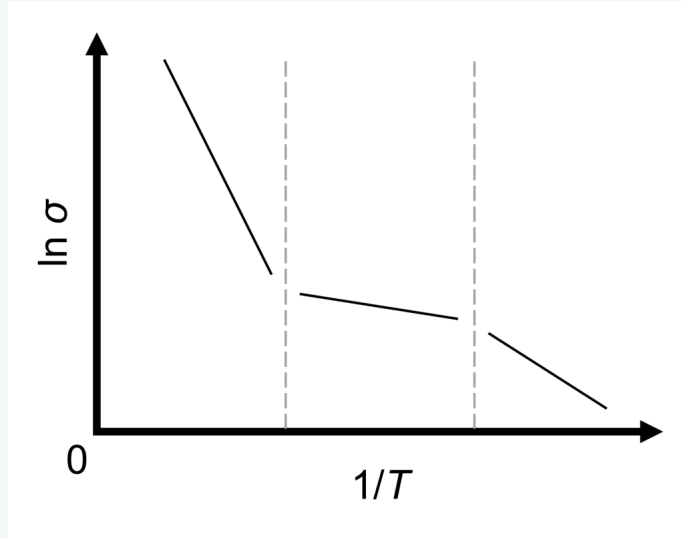
Gri şeritler = hava, beyaz şeritler = hava + analit gazı.

2.4 X esaslı sensörden elde edilen sinyal türünü (a veya b), düşük derişimlerde algılanmaları sırasında analit gazlarıyla (H_2S , O_3 , NO_2 , NH_3) eşleştiriniz. **2 puan**

X'in öz iletkenliğinin (σ) sıcaklığa bağılılığı Arrhenius yasasıyla ifade edilir: $\sigma(T) = \sigma_0 \exp(-E_a/(RT))$. Burada E_a , iletkenliğin aktivasyon enerjisidir. Farklı sıcaklık aralıklarında üç iletkenlik türü ayırt edilebilir:

İyonlaşma (I): 444–570 K, Safsızlık (II): 585–765 K ve Öz (III): 800–905 K.

Aşağıdaki şematik grafik, üç sıcaklık aralığı için iletkenlik-sıcaklık ilişkisini göstermektedir.



2.5 Yukarıdaki şematik grafiğe dayanarak, farklı iletkenlik türleriyle ilişkili aktivasyon enerjilerini, $E_a(I)$, $E_a(II)$ ve $E_a(III)$, büyükten küçüğe sıralayınız. **3 puan**

Avogadro sabiti:	$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Gaz sabiti:	$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Suyun 298.15 K'deki iyon çarpımı:	$K_w = 10^{-14}$	Celsius ölçeğinin sıfır noktası:	$0^\circ \text{C} = 273.15 \text{ K}$
Faraday sabiti:	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$	Planck sabiti:	$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
Işık hızı:	$c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$	Standart basınç:	$p^\circ = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$
İdeal gaz yasası:	$pV = nRT$	Beer-Lambert yasası:	$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \cdot l \cdot c$
Entalpi:	$H = U + pV$	Gibbs enerjisi:	$G = H - TS$
$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE^\circ_{\text{cell}}$		Henderson-Hasselbalch denklemi:	$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$
Arrhenius denklemi:	$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$	Sıfırıncı dereceden tümeleşik hız yasası:	$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$
Kürenin yüzey alanı:	$A = 4\pi R^2$	Birinci dereceden tümeleşik hız yasası:	$\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$
Kürenin hacmi:	$V = \frac{4\pi}{3} R^3$	$\sum_{k=0}^{\infty} ar^k = \frac{a}{1-r}$ şu koşulda: $ r < 1$	

Normal spinelde kobalt(II) iyonları, Co^{2+} , $[\text{Co}+2]$, tetrahedral konumları; kobalt(III) iyonları, Co^{3+} , $[\text{Co}+3]$, oktahedral konumları işgal eder. Anyon örgüsü oksit iyonlarından, O^{2-} , $[\text{O}-2]$, oluşur. Bu yalıtılmış iyonlara ait SMILES gösterimleri, uzanımlı kristal örgüsünü veya onun koordinasyon geometrilerini kodlamaz.

140 °C sıcaklıkta kaybedilen kütle kristal suyudur.

$$M(\text{CoC}_2\text{O}_4) = 58.93 + 2(12.01) + 4(16.00) = 146.95 \text{ g mol}^{-1}$$

ve $M(\text{H}_2\text{O}) = 18.016 \text{ g mol}^{-1}$ kullanılarak,

$$\frac{18.016k}{146.95 + 18.016k} = 0.197.$$

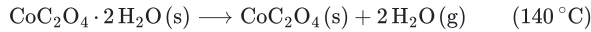
Dolayısıyla,

$$k = \frac{0.197(146.95)}{(1 - 0.197)(18.016)} = 2.001 \dots,$$

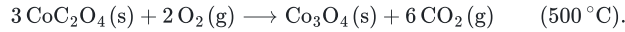
böylece

$$\boxed{k = 2}.$$

Denkleştirilmiş basamaklar şöyledir:



ve



Dihidrat için hesaplanan su içeriği şöyledir:

$$\frac{2(18.016)}{146.95 + 2(18.016)} \times 100\% = 19.69 \dots \% \approx 19.7\%.$$

Bu denklemlerdeki moleküler türler su o, dioksijen o=o ve karbon dioksittir o=c=o. Oksalat iyonunun, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, SMILES gösterimi $[\text{O-}]\text{C}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})[\text{O-}]$ şeklindedir. Kobalt(II) oksalat dihidrat için yalnızca bileşimi gösteren iyonik bir SMILES gösterimi $[\text{Co}+2] \cdot [\text{O-}]\text{C}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})[\text{O-}] \cdot \text{o} \cdot \text{o}$ şeklindedir; bu gösterim katının koordinasyon yapısını belirtmez. Dioksijenin SMILES gösterimi, onun triplet temel hâlini belirtmez.

2.2 — Tetrahedral konumların doluluk oranı

N oksit iyonu içeren bir FCC diziliminde $2N$ tetrahedral boşluk bulunur.

Normal bir spinelin her formül birimi dört oksit iyonu içerir; bunlara karşılık gelen tetrahedral boşluk sayısı

$$2 \times 4 = 8$$

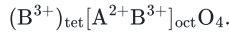
olur. Yalnızca tek A^{2+} katyonu bir tetrahedral boşluğu işgal eder; iki B^{3+} katyonu ise oktahedral boşlukları işgal eder.

Buna göre,

$$\boxed{\text{Tetrahedral konumların doluluk oranı} = \frac{1}{8} \times 100\% = 12.5\%.$$

2.3 — Ters spinellerin seçilmesi

Normal bir spinelde iki değerlikli katyon tetrahedral konumlarda, üç değerlikli katyonlar ise oktahedral konumlarda bulunur. Ters bir spinelde ise dağılım şöyledir:



İlgili iyonlar demir(II) $[\text{Fe}+2]$, demir(III) $[\text{Fe}+3]$, nikel(II) $[\text{Ni}+2]$, mangan(II) $[\text{Mn}+2]$, mangan(III) $[\text{Mn}+3]$ ve krom(III) $[\text{Cr}+3]$ iyonlarıdır.

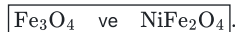
Bu iyonların dört aday oksitteki dağılımları şöyledir:

Oksit	Formül birimi başına tetrahedral katyonlar	Formül birimi başına oktahedral katyonlar	Tür
Fe_3O_4 , demir(II,III) oksit (manyetit)	Fe^{3+} , d^5	Fe^{2+} , d^6 , ve Fe^{3+} , d^5	Ters
NiFe_2O_4 , nikel(II) ferrit	Fe^{3+} , d^5	Ni^{2+} , d^8 , ve Fe^{3+} , d^5	Ters
Mn_3O_4 , mangan(II,III) oksit	Mn^{2+} , d^5	İki Mn^{3+} , her biri d^4 diziliminde	Normal
FeCr_2O_4 , demir(II) kromit	Fe^{2+} , d^6	İki Cr^{3+} , her biri d^3 diziliminde	Normal

d^5 dizilimindeki yüksek spinli Fe^{3+} iyonunun kristal alan kararlılık enerjisi, hem tetrahedral hem de oktahedral koordinasyonda sıfırdır. Bu nedenle Fe^{2+} ve özellikle Ni^{2+} iyonlarının oktahedral konumları tercih etmesi, iki ferritin ters düzende bulunmasını elverişli kılar.

Diğer adaylarda Mn^{3+} ve Cr^{3+} iyonları oktahedral koordinasyonu tercih ederek normal düzeni destekler.

Dolayısıyla seçilecek iki formül şunlardır:



Soru metnindeki, ters spinelin M' (oktahedral) katyonlarının d^0 , d^5 veya d^{10} elektron diziliminde olması ölçütü, konum etiketinde bir hata içeriyor görünmektedir: seçilen her iki ters spinelde de oktahedral konumlarda $d^5 \text{Fe}^{3+}$ yanında $d^6 \text{Fe}^{2+}$ veya $d^8 \text{Ni}^{2+}$ bulunurken, tetrahedral konumlarda yalnızca $d^5 \text{Fe}^{3+}$ bulunur.

2.4 — Sensörün gaza verdiği yanıt

Oksit bir **p-tipi yarı iletken**dir: hareketli yük taşıyıcıları deşiklerdir.

Elektron alan, yükseltgen bir gaz yarı iletken yüzeyinden elektron uzaklaştırarak deşik derişimini artırır. İletkenlik artar ve direnç azalır; böylece beyaz aralıklarda **(a) sinyali** elde edilir.

Elektron veren, indirgen bir gaz, deşiklerle yeniden birleşen elektronlar sağlar. İletkenlik azalır ve direnç artar; böylece **(b) sinyali** elde edilir.

Analit	Redoks davranışı	Deşik derişimine etkisi	Gaza maruz kalma sırasındaki direnç	Sinyal
Hidrojen sülfür, H_2S , s	İndirgen; elektron verici	Azalır	Artar	b
Ozon, O_3 , $[\text{O}-][\text{O}+]=\text{O}$	Yükseltgen; elektron alıcı	Artar	Azalır	a
Azot dioksit, NO_2 , $[\text{O}-][\text{N}+]=\text{O}$	Yükseltgen; elektron alıcı	Artar	Azalır	a
Amonyak, NH_3 , N	İndirgen; elektron verici	Azalır	Artar	b

Ozon ve azot dioksinin SMILES gösterimleri, her biri için tek bir rezonans gösterimini verir. Her iki molekül de açısaldır ve azot dioksit bir radikaldır. Yüzeydeki elektron aktarımı ve bunun sonucunda taşıyıcı derişiminde meydana gelen değişimler yukarıda açıklanmıştır; moleküler SMILES gösterimleri tek başlarına bunları göstermez.

2.5 — Aktivasyon enerjilerinin sıralanması

Arrhenius ifadesinin logaritması alındığında,

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}.$$

Böylece $\ln \sigma$ 'nın $1/T$ 'ye karşı grafiğinin eğimi şöyledir:

$$\text{eğim} = -\frac{E_a}{R}.$$

Negatif eğimin mutlak değerinin daha büyük olması, daha büyük bir aktivasyon enerjisine karşılık gelir.

Yatay koordinat $1/T$ olduğundan sıcaklık soldan sağa azalır. Dolayısıyla üç doğru parçası şunları temsil eder:

Grafikteki konum	Sıcaklık aralığı	İletkenlik türü	Eğimin mutlak değeri
Sol	800–905 K	Öz, III	En büyük
Orta	585–765 K	Safsızlık, II	En küçük
Sağ	444–570 K	İyonlaşma, I	Orta

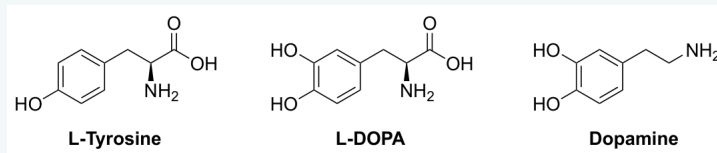
Buna göre,

$$E_a(\text{III}) > E_a(\text{I}) > E_a(\text{II}).$$

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 3: Tirozinaz

Tirozin 3-monooksijenaz enzimi, nörotransmitter dopaminin biyosentezindeki ilk ve hız sınırlayıcı basamağı katalizlediği için önemli bir biyolojik role sahiptir. Bu ilk basamakta, çözünmüş oksijen, tetrahidrofolik asit ve demir(II) iyonları varlığında L-tirozin (Tyr) amino asidinden L-DOPA üretilir. Sonraki bir basamakta başka bir enzim, L-DOPA'yı dopamine dönüştürür.

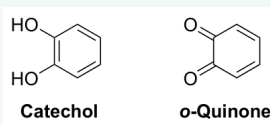


Tirozin 3-monooksijenaz enziminin aktivitesi, enzim etkisinin en basit modeli olan Michaelis-Menten denklemiyle iyi bir şekilde açıklanır. Bu denklem, L-DOPA oluşum hızını (r), enzim (E) ve substrat Tyr (S) derişimlerinin bir fonksiyonu olarak aşağıdaki şekilde verir:

$$r = \frac{k[E][S]}{K_M + [S]}$$

Bu soruda gerektiğinde enzimatik çevrim frekansı ($k = 250 \text{ min}^{-1}$) ve Michaelis sabiti ($K_M = 0.49 \text{ mmol dm}^{-3}$) için verilen bu değerler kullanılabilir.

Katekol (1,2-dihidroksibenzen), tirozin 3-monooksijenaz enzimini inaktif bir forma dönüştürerek geri dönüşümsüz biçimde inaktive eder. Özenle saflaştırılmış bir katekol örneği, çözünmüş oksijenin bulunmadığı koşullarda enzimle karıştırıldığında hiçbir deşiklik gözlenmez. Dolayısıyla katekolün çözünmüş oksijenle tepkimeye girerek o-kinon oluşurması önemli olmalıdır.



Bu süreç, enzim yokluğunda incelenebilir. Ortam havasıyla temas etmeyen bir reaktörde, 37°C sıcaklıkta ve pH 7.5'te yapılan bir deneme deneyinde aşağıdaki kinetik veriler elde edilmiştir:

zaman (min)	katekol derişimi (mmol dm^{-3})	oksijen derişimi (mmol dm^{-3})	o-kinon derişimi ($\mu\text{mol dm}^{-3}$)
0	2.00	0.200	0
20.0	1.97	0.170	30
40.0	1.94	0.140	60

zaman (min)	katekol derişimi (mmol dm ⁻³)	oksijen derişimi (mmol dm ⁻³)	o-kinon derişimi (μmol dm ⁻³)
60.0	1.91	0.111	89
80.0	1.88	0.083	117
100.0	1.85	0.054	146

3.1 — 5.0 puan

Tek yan ürün (yukarıdaki tabloda gösterilen moleküllerden biri değildir) **belirleyiniz** ve kinetik verilere dayanarak sürecin denkleştirilmiş tepkime denklemini moleköl formülleriyle **yazınız**.

3.2 — 2.0 puan

Bu deneyde o-kinon oluşumunun başlangıç hızını (r_0) uygun bir birimle **hesaplayınız**.

Sürecin hız yasası, reaktanların başlangıç derişimleri değiştirilerek belirlenmiştir. Oksijen derişiminin değiştirilmesi sürecin başlangıç hızını etkilememiştir. Farklı katekol derişimleri kullanıldığında o-kinon oluşumu için aşağıdaki başlangıç hızları elde edilmiştir:

katekol derişimi (mmol dm ⁻³)	o-kinon oluşumunun başlangıç hızı (μmol dm ⁻³ min ⁻¹)
1.0	0.75
4.0	3.0
6.0	4.5
8.0	6.0
10.0	7.5

3.3 — 5.0 puan

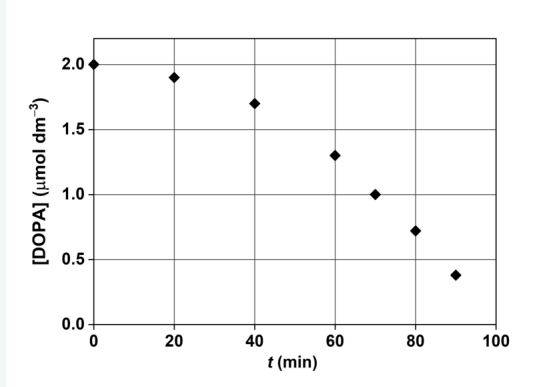
Katekol ile oksijen arasında gerçekleşen ve o-kinon üreten tepkimenin hız yasasını **belirleyiniz**. Bu sürecin hız sabitini (k_{katechol}) uygun bir birimle **hesaplayınız**.

Aynı deneylerde, ne o-kinonun ne de yan ürünün tek başına veya birlikte enzimi inaktive ettiği doğrulanmıştır.

Bununla birlikte, enzimin çözünmüş oksijen varlığında katekolle tepkimeye sokulduğu bir deneyde inaktivasyon gözlenmiştir.

Deney, süreçte tüketilen oksijenin havadan sürekli olarak yenilenebilmesi için açık bir kapta yapılmıştır. 37 °C sıcaklıkta ve pH 7.5'te enzimin başlangıç derişimi 4.2 mmol dm⁻³, katekolün başlangıç derişimi ise 2.00 mmol dm⁻³ olmuştur.

Enzim-katekol tepkime karışımından düzenli olarak örnekler alınmış ve L-tirozin, tetrahidrofolik asit ve demir(II) iyonları eklenerek enzim aktivitesi tayin edilmiştir. Enzim aktivitesi ölçümleri sırasında eklenen L-tirozinin derişimi 10.0 mmol dm⁻³ olmuş ve her bir tayin örneğindeki L-DOPA derişimi 2.0 dakika sonra ölçülmüştür. Aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:



inaktivasyon tepkimesi süresi t (min)	tayinin başlangıcından 2.0 dakika sonraki L-DOPA derişimi [DOPA] (μmol dm ⁻³)
0	2.0
20.0	1.9
40.0	1.7
60.0	1.3
70.0	1.00
80.0	0.72
90.0	0.38

3.4 — 4.0 puan

Bu deneylerin verilerinden, k ($= 250 \text{ min}^{-1}$), K_M ($= 0.49 \text{ mmol dm}^{-3}$) ve/veya reaktif derişimleri cinsinden aktif enzimin o andaki derişimini ($[E]$) hesaplamanızı sağlayan bir formöl **türetiniz**.

Aktif enzim derişiminin zamana bağlı değişimi bir parabolle ($[E] = [E]_0 - k_{\text{obs}}t^2$) iyi bir şekilde açıklanır; burada k_{obs} gözlenen bir hız sabitidir (yani daha sonra elementer hız sabitleri ile başlangıç derişimlerinin bir birleşimi olarak yazılabilen bir sabit) ve $[E]_0$ enzimin başlangıç derişimidir.

3.5 — 3.0 puan

k_{obs} değerini uygun bir birimle **veriniz**.

3.6 — 3.0 puan

Enzim inaktivasyonu tepkimesinin ilk yarı ömrünü **belirleyiniz**. İlk yarı ömrü, başlangıç enzim derişiminin ve k_{obs} 'un bir fonksiyonu olarak veren bir formül **türetiniz**.

Enzim inaktivasyonunun ilk yarı ömürleri, başka başlangıç katekol derişimleri kullanılarak belirlenmiştir. Bu durumlarda da aktif enzim derişimlerinin zamana bağımlılığı parabollerle çok iyi açıklanmıştır.

katekol derişimi (mmol dm^{-3})	ilk yarı ömür (min)
1.0	140
4.0	35
6.0	23
8.0	17.5
10.0	14

3.7 — 6.0 puan

Enzim inaktivasyonu süreci için tüm deneysel gözlemlerle tutarlı bir hız denklemi **türetiniz**.

3.8 — 3.0 puan

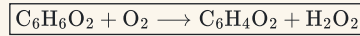
Enzim inaktivasyonu sürecinin hız belirleyici basamağının reaktanları nelerdir? Cevap kâğıdında doğru olan TEK seçeneği **işaretleyiniz**.

- A) katekol + $\text{O}_2 \longrightarrow \dots$
B) katekol + o-kinon $\longrightarrow \dots$
C) o-kinon + $\text{O}_2 \longrightarrow \dots$
D) enzim + 2 katekol $\longrightarrow \dots$
E) enzim + $\text{O}_2 \longrightarrow \dots$
F) 2 katekol + $\text{O}_2 \longrightarrow \dots$
G) enzim + katekol $\longrightarrow \dots$
H) enzim + yan ürün $\longrightarrow \dots$

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 3.1: Hidrojen peroksit, H_2O_2 , SMILES oo.



- 3.2: $r_0 = 1.5 \mu\text{mol dm}^{-3} \text{min}^{-1}$.

- 3.3: $r = k_{\text{catechol}}[\text{katekol}]$; incelenen aralıktta katekole göre birinci, oksijene göre sıfırıncı derecedendir ve hız sabiti

$$k_{\text{catechol}} = 7.5 \times 10^{-4} \text{min}^{-1}.$$

- 3.4: $\tau = 2.0$ min tayin süresi için,

$$[E] = \frac{[\text{DOPA}](K_M + [S])}{k\tau[S]}.$$

- 3.5:

$$k_{\text{obs}} \approx 4.2 \times 10^{-4} \text{nmol dm}^{-3} \text{min}^{-2} = 4.2 \times 10^{-13} \text{mol dm}^{-3} \text{min}^{-2}.$$

- 3.6: Yaklaşık 70 min; formülü

$$t_{1/2} = \sqrt{\frac{[E]_0}{2k_{\text{obs}}}}.$$

- 3.7: $C = [\text{katekol}]$, $Q = [\text{o-kinon}]$ ve $C_0 = C(0)$ olarak yazıldığında, tutarlı bir hız denklemi

$$-\frac{d[E]}{dt} = k_I C Q \simeq k_I k_{\text{catechol}} C_0^2 t, \quad k_{\text{obs}} = \frac{1}{2} k_I k_{\text{catechol}} C_0^2.$$

- 3.8: B — katekol + o-kinon. Katekol: Oc1ccccc1O; o-kinon: O=C1C=CC=CC1=O.

Çözüm

3.1 — Yan ürünün belirlenmesi ve denkleştirilmiş tepkime

İlgili moleküller; formülü $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ olan katekol (benzen-1,2-diol), Oc1ccccc1O; dioksijen, o=o; ve formülü $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ olan o-kinon (1,2-benzokinin), O=C1C=CC=CC1=O'dur.

İlk 20.0 min boyunca,

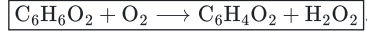
$$\begin{aligned} -\Delta[\text{katekol}] &= 2.00 - 1.97 = 0.030 \text{mmol dm}^{-3}, \\ -\Delta[\text{O}_2] &= 0.200 - 0.170 = 0.030 \text{mmol dm}^{-3}, \end{aligned}$$

ve

$$\Delta[o\text{-kinon}] = 30 \mu\text{mol dm}^{-3} = 0.030 \text{ mmol dm}^{-3}.$$

Dolayısıyla katekol tüketimi, oksijen tüketimi ve kinon oluşumu 1 : 1 : 1 mol oranında gerçekleşir.

Bir katekol molekülünün bir kinon molekülüne dönüşmesiyle iki hidrojen atomu uzaklaşır. Bir oksijen molekülü tüketildiğine göre atom dengesi, diğer ürünün hidrojen peroksit, H_2O_2 , oo olmasını gerektirir:



Her iki tarafta da altı karbon atomu, altı hidrojen atomu ve dört oksijen atomu bulunur.

3.2 — Kinon oluşumunun başlangıç hızı

İlk zaman aralığı başlangıç eğimini verir:

$$r_0 \simeq \frac{[\text{kinon}]_{20} - [\text{kinon}]_0}{20.0 - 0} = \frac{30 - 0}{20.0}.$$

Dolayısıyla,

$$\boxed{r_0 = 1.5 \mu\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}}.$$

Sonraki zaman aralığı, verilerin hassasiyeti dâhilinde aynı eğimi verir.

3.3 — Hız yasası ve katekol yükseltgenmesinin hız sabiti

Ampirik hız yasasını şu şekilde yazalım:

$$r = k_{\text{catechol}} [\text{katekol}]^a [\text{O}_2]^b.$$

Oksijen derişiminin değiştirilmesi başlangıç hızını değiştirmez; dolayısıyla incelenen derişim aralığında $b = 0$ 'dir.

Katekol derişiminin 1.0'dan 4.0 mmol dm^{-3} 'e çıkarılması, hızı 0.75'ten 3.0 $\mu\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ 'e, yani yine dört katına çıkarır. Diğer tüm ölçümler de aynı orantıyı gösterir. Bu nedenle $a = 1$ 'dir ve

$$\boxed{r = k_{\text{catechol}} [\text{katekol}]}.$$

Pay ve paydayı birbiriyle uyumlu derişim birimlerine dönüştürsek,

$$k_{\text{catechol}} = \frac{0.75 \times 10^{-3} \text{ mmol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}}{1.0 \text{ mmol dm}^{-3}} = \boxed{7.5 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}}.$$

Oksijene göre sıfıncı dereceden olma durumu, deney koşullarında oksijen mevcut olduğu sürece geçerlidir; yükseltgenmenin oksijen olmadan ilerleyebileceği anlamına gelmez.

3.4 — Tayin verilerinden aktif enzim derişiminin bulunması

Tayinde kullanılan substrat L-tirozin, $\text{N}[\text{C}@\text{H}](\text{Cc1ccc(O)c(c1)C(=O)O})$, ölçülen ürün ise L-DOPA, $\text{N}[\text{C}@\text{H}](\text{Cc1ccc(O)c(O)c1)C(=O)O}$ 'dir. Bu SMILES gösterimleri, her iki L-amino asidin de S konfigürasyonunda olduğu, metinde gösterilen nötr yapıları temsil eder.

$\tau = 2.0 \text{ min}$, inaktivasyon süresi t 'den farklı olan tayin süresini gösterebilir. 10.0 mmol dm^{-3} substrat derişimine karşılık, en yüksek ürün derişimi yalnızca 2.0 $\mu\text{mol dm}^{-3}$ 'tür. Dolayısıyla substratın tüketilen kısmı en fazla

$$\frac{2.0 \times 10^{-3}}{10.0} \times 100\% = 0.020\%,$$

olur ve $[S]$ sabit kabul edilebilir.

Kısa tayin süresi boyunca örnekteki aktif enzim derişiminin pratikte sabit kaldığı yaklaşımı altında,

$$\frac{[\text{DOPA}]}{\tau} = r = \frac{k[E][S]}{K_M + [S]}.$$

Yeniden düzenlendiğinde,

$$\boxed{[E] = \frac{[\text{DOPA}]}{k\tau} \left(1 + \frac{K_M}{[S]} \right)}.$$

Sayısal olarak,

$$[E] = [\text{DOPA}] \frac{0.49 + 10.0}{250(2.0)(10.0)} = 0.002098[\text{DOPA}],$$

burada her iki derişim de aynı birimlerle ifade edilir. Eşdeğer olarak,

$$\boxed{\frac{[E]}{\text{nmol dm}^{-3}} = 2.098 \frac{[\text{DOPA}]}{\mu\text{mol dm}^{-3}}}.$$

Başlangıç örneği için bu bağıntı $2.098(2.0) = 4.196 \text{ nmol dm}^{-3}$ değerini verir; bu, belirtilen 4.2 nmol dm^{-3} ile uyumludur.

3.5 — Gözlenen hız sabiti

$$[E] = [E]_0 - k_{\text{obs}} t^2,$$

bağıntısından

$$k_{\text{obs}} = \frac{[E]_0 - [E](t)}{t^2}.$$

elde edilir. $t = 90.0 \text{ min}$ anında,

$$[E](90) = 2.098(0.38) = 0.79724 \text{ nmol dm}^{-3}.$$

Dolayısıyla,

$$k_{\text{obs}} = \frac{4.2 - 0.79724}{(90.0)^2} = 4.2009 \times 10^{-4} \text{ nmol dm}^{-3} \text{ min}^{-2}.$$

Uygun bir hassasiyetle,

$$k_{\text{obs}} \approx 4.2 \times 10^{-4} \text{ nmol dm}^{-3} \text{ min}^{-2}.$$

Tüm ölçümler kullanılarak yapılan bir uyumlama, aynı birimlerle yaklaşık 4.20×10^{-4} değerini verir. Parabolik denklemin gerektirdiği üzere, birimi derişimin zamanın karesine bölümüdür.

3.6 — İlk yarı ömür

Ölçülen DOPA derişimi, aktif enzim derişimiyle orantılıdır. $t = 70.0 \text{ min}$ anında 2.0 'dan $1.00 \mu\text{mol dm}^{-3}$ 'e düştüğünden, deneysel ilk yarı ömür yaklaşık olarak

$$t_{1/2} \approx 70 \text{ min}.$$

Genel olarak, $[E](t_{1/2}) = [E]_0/2$ yerine konulduğunda

$$\frac{[E]_0}{2} = [E]_0 - k_{\text{obs}} t_{1/2}^2.$$

elde edilir. Böylece,

$$t_{1/2} = \sqrt{\frac{[E]_0}{2k_{\text{obs}}}}.$$

3.5'teki katsayı kullanıldığında

$$t_{1/2} = \sqrt{\frac{4.2}{2(4.2 \times 10^{-4})}} = 70.7 \text{ min},$$

elde edilir; bu da yuvarlanmış deneysel verilerden bulunan yaklaşık 70 min ile tutarlıdır.

3.7 — Enzim inaktivasyonu için hız denklemi

Şu tanımları yapalım:

$$C = [\text{katekol}], \quad Q = [o\text{-kinon}], \quad C_0 = C(0).$$

İlk olarak, gözlenen parabolün türevi alındığında

$$r_I \equiv -\frac{d[E]}{dt} = 2k_{\text{obs}}t.$$

elde edilir. Dolayısıyla enzim kaybı hızı, zamanla yaklaşık olarak doğrusal biçimde artar.

Ardından, yarı ömür verileri şu bağıntıyı gösterir:

$$C_0 t_{1/2} \approx 140 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ min}.$$

Örneğin, $1.0(140) = 4.0(35) = 8.0(17.5) = 10.0(14) = 140$; 6.0 değerine ait veri ise yuvarlamayla tutarlı olarak 138 verir. Dolayısıyla,

$$t_{1/2} \propto C_0^{-1}.$$

Başlangıç enzim derişimi sabitken, 3.6'daki bağıntı bu durumda şunu gerektirir:

$$k_{\text{obs}} \propto t_{1/2}^{-2} \propto C_0^2.$$

$k_{\text{obs}} = aC_0^2$ yazıldığında, doğrudan çıkarılan zamana bağlı hız denklemi

$$r_I = 2aC_0^2 t.$$

şeklindedir. Bunu tepkimeye giren türler cinsinden ifade etmek için kinon oluşumunu kullanalım:

$$\frac{dQ}{dt} = k_{\text{catechol}} C.$$

Yaklaşık parabolik model için $C \simeq C_0$ alalım. Bu, bildirilen deney süresince makul bir yaklaşımdır: bağımsız katekol yükseltgenmesi, katekol derişimini 90 min içinde yalnızca yaklaşık 6.5% değiştirir. Başlangıçta kinon miktarı ihmal edilebilir olduğunda,

$$Q(t) \simeq k_{\text{catechol}} C_0 t.$$

Bu nedenle hem katekole hem de kinona göre birinci dereceden bir hız yasası

$$r_I = k_I C Q \simeq k_I k_{\text{catechol}} C_0^2 t,$$

ifadesini verir; bu ifade, gereken zaman ve başlangıç katekol derişimi bağımlılıklarını tam olarak sağlar. Sonuç olarak, tutarlı bir hız denklemi

$$-\frac{d[E]}{dt} = k_I [\text{katekol}] [o\text{-kinon}].$$

şeklindedir. Aynı yaklaşımlar altında integral alındığında,

$$[E](t) \simeq [E]_0 - \frac{1}{2} k_I k_{\text{catechol}} C_0^2 t^2,$$

dolayısıyla

$$k_{\text{obs}} = \frac{1}{2} k_I k_{\text{catechol}} C_0^2.$$

Burada k_I , her bir yavaş tepkime olayı başına sabit bir inaktivasyon verimini de içerecek şekilde, aktif enzim kaybının hızı için tanımlanmıştır. Uyumlamadan elde edilen değeri

$$k_I = \frac{2(4.2 \times 10^{-13})}{(7.5 \times 10^{-4})(2.00 \times 10^{-3})^2} \approx 2.8 \times 10^{-4} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}.$$

Bu model, katekol ve kinondan enzimi inaktive eden bir türün yavaşça oluşması ve ardından enzimle hızla tepkimeye girmesi yoluyla gözlemleri açıklar. Kinon oluşturmak için oksijen gereklidir; katekol olmadan kinon ve hidrojen peroksit bu tepkime yolunu sağlayamaz. Oluşan türü yakalamaya yetecek miktarda aktif enzim kaldığı sürece enzim derişimi, sınırlayıcı hız ifadesinde yer almaz.

3.8 — Hız belirleyici basamağın reaktanları

Yukarıda türetilen hız yasası, katekol derişimi ile kinon derişiminin çarpımıyla orantılıdır. Bu nedenle seçeneklerdeki karşılık gelen reaktanlar

B: katekol + o-kinon.

şeklindedir. Katekolün SMILES gösterimi Oc1ccccc1O, o-kinonunki ise O=C1C=CC=CC1=O'dur.

Kinon zamanla yaklaşık olarak doğrusal biçimde birikir; bu nedenle derişimi hemen hemen sabit kalan katekolle yavaş tepkimesi, enzimi inaktive eden türü giderek artan bir hızla üretir. Bu da gözlenen, aktif enzim kaybının zamanın karesiyle artması sonucunu doğurur.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 4: Potasyum

Elementel potasyum, elektroliz yoluyla sentezlenen ilk metaldir (1807). Humphry Davy, volta pilleri ve erimiş KOH içine daldırılmış elektrotlar kullanmıştır.

4.1 Katotta (1) ve anotta (2) gerçekleşen süreçlerin denkleştirilmiş tepkime denklemlerini **veriniz. 2 puan**

Davy'den yalnızca bir yıl sonra Fransız kimyacıların kimyasal indirgeme yoluyla potasyum ürettikleri pek bilinmez. Yöntemlerden birinde potasyum karbonat ile ince toz hâline getirilmiş karbon karışımı kullanılmıştır. Bu karışım, bir tüfek namlusunda çok yüksek sıcaklıklara ısıtılmıştır. Karbon monoksit ve potasyum buharları namlunun ucundan çıkmış ve metal burada katı hâlde yoğunlaştırılabilmiştir.

4.2 Yalnızca bu iki ürünü veren tepkimenin denkleştirilmiş denklemini **yazınız. 1 puan**

Potasyumun kimyasal yolla üretiminin verimi düşüktü. Koşullara bağlı olarak, tüfek namlusunda önemli miktarda kırmızımsı bir macun kalıyordu. Gmelin, 1825 yılında suda yeniden kristallendirme yoluyla bu kalıntıdan ilginç bir bileşik (**X**) izole etmiştir. Yan ürün **X**'in kesin yapısı, bir buçuk yüzyıldan daha uzun bir süre sonra belirlenmiştir.

X, altın sarısı kristaller oluşturan hidratlı bir tuzdur (2 mol su : 1 mol tuz). Anyonu, olağanüstü derecede simetrik (titreşim spektrumlarıyla gösterilmiştir) ve kararlı, düzlemsel halkalı bir yapıya sahiptir.

X tuzundan elde edilebilen diprotik asidin (**Y**) pK_a değerleri şaşırtıcı derecede (en azından yüzeysel bir gözlemci için) düşüktür: 0.8 ve 2.2.

4.3 Çözünmüş **Y** asidinin tamamının %95'inin nötr asit biçiminde bulunduğu pH değerini **veriniz. 3 puan**

4.4 **X** tuzunun saf sudaki 0.01 mol dm^{-3} derişimli çözeltisinin pH değerini **hesaplayınız. 4 puan**

X'in yapısının belirlenmesindeki temel adım, susuz tuzun metil iyodür ile muamele edilmesi idi. Tuz, iki eşdeğer metil iyodür ile tepkimeye girmiştir. Elde edilen, bir ölçüde uçucu olan bileşiğin molar kütlesi 170.12 g/mol olarak bulunmuştur (kütle spektrometresiyle ölçülmüştür).

Karışımda daha az miktarlarda bulunan bir dizi benzer tuz da belirlenmiştir. İlgili potasyum tuzları iki eşdeğer MeI ile muamele edildiğinde molar kütleleri 142.11 g/mol, 114.10 g/mol, 198.13 g/mol olan türevler vermiştir.

4.5 Gmelin'in **X** bileşiğinin basit formülünü **veriniz. 4 puan**

4.6 Serbest **Y** asidinin yapısını **çiziniz. 3 puan**

X'e benzer tuzlardaki anyon dizisinin olağanüstü kararlılığı, elektron delokalizasyonuna bağlanabilir.

4.7 Dört tuzun her birindeki anyon için önemli katkı sağlayan bir rezonans yapısı **çiziniz. 4 puan**

Avogadro sabiti:	$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Gaz sabiti:	$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Suyun 298.15 K'deki iyonlar çarpımı:	$K_w = 10^{-14}$	Celsius ölçeğinin sıfır noktası:	$0^\circ \text{C} = 273.15 \text{ K}$
Faraday sabiti:	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$	Planck sabiti:	$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
Işık hızı:	$c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$	Standart basınç:	$p^\circ = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$
İdeal gaz yasası:	$pV = nRT$	Beer-Lambert yasası:	$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon \cdot l \cdot c$
Entalpi:	$H = U + pV$	Gibbs enerjisi:	$G = H - TS$
$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE^\circ_{\text{cell}}$		Henderson-Hasselbalch denklemi:	$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$
Arrhenius denklemi:	$k = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$	Sıfırıncı dereceden tepkime için integre hız yasası:	$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$
Kürenin yüzey alanı:	$A = 4\pi R^2$	Birinci dereceden tepkime için integre hız yasası:	$\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$
Kürenin hacmi:	$V = \frac{4\pi}{3} R^3$	$\sum_{k=0}^{\infty} ar^k = \frac{a}{1-r}$ şu koşulla: $ r < 1$	

Periyodik tablo

1																	2						
1 H 1.008	2															2 He 4.003							
3 Li 6.94	4 Be 9.01															5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18		
11 Na 22.99	12 Mg 24.30	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95						
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80						
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3						
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -						
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -						
																		13	14	15	16	17	
																		5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
																		13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
																		31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
																		49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
																		81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
																		113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -
																		66 Dy 168.9	67 Ho 167.3	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
																		98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

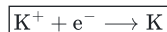
- **4.1** Katot (1): $\boxed{\text{K}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{K}}$. Anot (2): $\boxed{4\text{OH}^- \longrightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-}$.
- **4.2** $\boxed{\text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{C} \longrightarrow 2\text{K}(\text{g}) + 3\text{CO}(\text{g})}$.
- **4.3** $\boxed{\text{pH} = -0.48}$.
- **4.4** $\boxed{\text{pH} = 7.21}$, 298.15 K'de suyun otoiyonlaşması hesaba katıldığıdır.
- **4.5 X, potasyum krokonat dihidratıdır**, $\boxed{\text{K}_2\text{C}_5\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$ elementel basit formülü ise $\text{C}_5\text{H}_4\text{K}_2\text{O}_7$ şeklindedir. SMILES: $[\text{K}^+].[\text{K}^+].[\text{O}^-]\text{C}1=\text{C}([\text{O}^-])\text{C}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{C}1=\text{O}.\text{O}.\text{O}$.
- **4.6 Y, krokonik asittir**, $\boxed{\text{C}_5\text{H}_2\text{O}_5}$; 4,5-dihidroksisiklopent-4-en-1,2,3-trion olarak da adlandırılır. SMILES: $\text{OC}1=\text{C}(\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{C}1=\text{O}$.
- **4.7** Her anyon için önemli katkı sağlayan bir rezonans yapısı aşağıda belirtilmiştir. Her yapıda, komşu iki halka karbonuna tek bağla bağlı, negatif yüklü iki oksijen atomu, bu halka karbonları arasında bir çift bağ ve kalan tüm halka karbonlarında karbonil grupları bulunur.

Anyon	Formül	Katkı sağlayan bir rezonans yapısının SMILES gösterimi
Krokonat	$C_5O_5^{2-}$	<chem>[O-]C1=C([O-])C(=O)C(=O)C1=O</chem>
Skuarat	$C_4O_4^{2-}$	<chem>[O-]C1=C([O-])C(=O)C1=O</chem>
Deltat	$C_3O_3^{2-}$	<chem>[O-]C1=C([O-])C1=O</chem>
Rodizonat	$C_6O_6^{2-}$	<chem>[O-]C1=C([O-])C(=O)C(=O)C(=O)C1=O</chem>

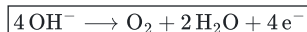
Çözüm

4.1

Erimiş potasyum hidroksitte, potasyum katyonları katotta elektron alır:



Hidroksit iyonları anotta elektron vererek oksijen ve su oluşturur:



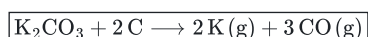
Hem atomlar hem de yük denktir. Katot denklemi dört ile çarpılıp anot denklemiyle toplandığında toplam tepkime elde edilir:



Türler; potasyum hidroksit, $[K^+].[OH^-]$; potasyum katyonu, $[K^+]$; potasyum, $[K]$; hidroksit iyonu, $[OH^-]$; dioksijen, $O=O$; ve su, O şeklindedir. Potasyum atomunun SMILES gösterimi, makroskopik metaldeki metalik bağlanmayı betimlemez.

4.2

Potasyum karbonatın bir formül birimi, iki potasyum atomu ve üç oksijen atomu sağlar. Oksijen içeren tek ürün karbon monoksit olduğundan, üç karbon monoksit molekülü oluşmalıdır. Bunlar için karbonattaki karbona ek olarak iki karbon atomu gerekir:



Potasyum karbonatın SMILES gösterimi $[K^+] \cdot [K^+] \cdot [O^-]C(=O)[O^-]$; karbon monoksitinki ise $[C^-] \# [O^+]$ şeklindedir. Elementel karbon, sürekli bir katı yapı oluşturur ve tek bir moleküler SMILES gösterimi yoktur.

4.3

Diprotik asidi H_2A ile gösterelim; dengeleri şöyle yazalım:



Burada, proton SMILES gösterimi $[H^+]$ olan H^+ , sulu çözeltilerdeki asit-baz tepkimelerinde kullanılan geleneksel kısaltmadır. Söz konusu asit ve anyonlar aşağıda belirlenmiştir.

İdeal çözeltiler için kullanılan olağan derişim yaklaşımıyla,

$$K_{a1} = 10^{-0.8} = 0.158489, \quad K_{a2} = 10^{-2.2} = 0.00630957.$$

Derişimler mol dm^{-3} cinsinden ifade edilmek üzere $h = [H^+]$ olsun. Dengedeki oranlar şöyledir:

$$\frac{[HA^-]}{[H_2A]} = \frac{K_{a1}}{h}, \quad \frac{[A^{2-}]}{[H_2A]} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{h^2}.$$

Dolayısıyla, nötr asit olarak bulunan kesir

$$\alpha_0 = \frac{[H_2A]}{[H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]} = \frac{h^2}{h^2 + K_{a1}h + K_{a1}K_{a2}}.$$

$\alpha_0 = 0.95$ alındığında

$$h^2 - 19K_{a1}h - 19K_{a1}K_{a2} = 0.$$

Pozitif kök şöyledir:

$$h = \frac{19K_{a1} + \sqrt{(19K_{a1})^2 + 76K_{a1}K_{a2}}}{2} = 3.01759 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Böylece

$$\boxed{\text{pH} = -\log_{10}(3.01759) = -0.47966 \approx -0.48}.$$

Nötr asit, monoanyon ve dianyon için karşılık gelen kesirler sırasıyla 0.950000, 0.049896 ve 0.000104 olur. Negatif bir pH değeri mümkündür.

4.4

Dipotasyum tuzu, dianyonu şu analitik derişimde sağlar:

$$C = 0.010 \text{ mol dm}^{-3}, \quad [K^+] = 2C.$$

Başlıca hidroliz dengesi



olup denge sabiti şöyledir:

$$K_b = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{10^{-14}}{10^{-2.2}} = 1.58489 \times 10^{-12}.$$

$\sqrt{K_b C} = 1.26 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ tahmini, saf sudaki hidroksit derişimiyle karşılaştırılabilir büyüklüktedir. **Bu nedenle suyun otoiyonlaşması hesaba katılmalıdır.**

Madde ve yük denklilikleri

$$C = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]$$

ve

$$2C + h = [HA^-] + 2[A^{2-}] + [OH^-].$$

C yok edildiğinde,

$$[OH^-] = h + [HA^-] + 2[H_2A].$$

Yaklaşık nötr pH'de, her iki asit ayrışma sabiti de h 'den çok büyüktür. Dolayısıyla asitten türeyen türlerin neredeyse tamamı dianyon olarak kalır:

$$[A^{2-}] \simeq C, \quad [HA^-] \simeq \frac{Ch}{K_{a2}}, \quad [H_2A] \ll [HA^-].$$

$[OH^-] = K_w/h$ kullanıldığında,

$$\frac{K_w}{h} \simeq h + \frac{Ch}{K_{a2}},$$

buradan

$$h \simeq \sqrt{\frac{K_w}{1 + C/K_{a2}}} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1 + 0.010/0.00630957}} = 6.22 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Dolayısıyla,

$$\boxed{\text{pH} = 7.2062 \approx 7.21}.$$

Kontrol amacıyla,

$$[OH^-] \approx 1.61 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}, \quad [HA^-] \approx 9.86 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Analitik asit derişiminin yalnızca yaklaşık 9.86×10^{-6} 'lık kısmı monoanyon biçimindedir; bu da $[A^{2-}] \simeq C$ yaklaşımını doğrular. Tüm denge denklemleri ve yük denklği birlikte çözüldüğünde, belirtilen hassasiyette aynı pH değeri elde edilir.

4.5

İki eşdeğer metil iyodür ile tepkime, dianyona iki metil grubu ekler. Verilen atom kütleleri kullanıldığında,

$$M(\text{CH}_3) = 12.01 + 3(1.008) = 15.034 \text{ g mol}^{-1}.$$

Dolayısıyla **X**'teki anyonik iskeletin kütlesi

$$170.12 - 2(15.034) = 140.052 \text{ g mol}^{-1}.$$

Türevlerin kütleleri arasındaki farklar,

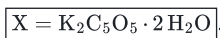
$$28.01 \text{ g mol}^{-1} = 12.01 + 16.00,$$

yani bir karbon–oksijen biriminin kütesinin katlarıdır. Her türevden iki metil grubunun çıkarılmasıyla şu değerler elde edilir:

Türevin molar kütlesi / g mol^{-1}	İskeletin molar kütlesi / g mol^{-1}	Karbon–oksijen birimi sayısı	Anyon
170.12	140.05	5	Krokonat, $\text{C}_5\text{O}_5^{2-}$
142.11	112.04	4	Skuarat, $\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$
114.10	84.03	3	Deltat, $\text{C}_3\text{O}_3^{2-}$
198.13	168.06	6	Rodizonat, $\text{C}_6\text{O}_6^{2-}$

Belirtilen düzlemsel halka simetrisiyle birlikte bu kütleler, halkalı oksokarbon dianyonlarını tanımlar: her karbon başına halka dışında bir oksijen taşıyan karbon atomu halkaları.

X için iskelet $\text{C}_5\text{O}_5^{2-}$ şeklindedir. İki potasyum katyonu yükü dengeler ve belirtilen hidratlaşma iki su molekülü ekler:

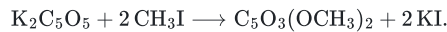


Elementel basit formülü eşdeğer olarak şöyledir:



Bileşik, SMILES gösterimi $[\text{K}^+] . [\text{K}^+] . [\text{O}^-] \text{C}1=\text{C}([\text{O}^-])\text{C}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{C}1=\text{O} . \text{O} . \text{O}$ olan **potasyum krokonat dihidrattır**. Bu gösterim, bileşenleri ve anyona katkı sağlayan bir rezonans yapısını belirtir; kristal örgüyü veya suyun koordinasyonunu belirtmez.

Metillenme tepkimesi şöyledir:



Organik ürün, SMILES gösterimi $\text{COC}1=\text{C}(\text{OC})\text{C}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{C}1=\text{O}$ olan **dimetil krokonattır**. Metil iyodürün gösterimi CI , potasyum iyodürünki ise $[\text{K}^+] . [\text{I}^-]$ şeklindedir. Ürünün hesaplanan kütlesi

$$M(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5) = 7(12.01) + 6(1.008) + 5(16.00) = 170.118 \text{ g mol}^{-1},$$

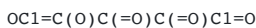
olup yuvarlandığında verilen $170.12 \text{ g mol}^{-1}$ değeri elde edilir.

4.6

Krokonata katkı sağlayan bir rezonans yapısındaki negatif yüklü iki oksijen atomunun protonlanmasıyla **krokonik asit**, $\text{C}_5\text{H}_2\text{O}_5$, elde edilir:



Adı **4,5-dihidroksisiklopent-4-en-1,2,3-trion** olup SMILES gösterimi şöyledir:



Yapıyı tam olarak çizmek için:

1. Karbonları sırayla 1–5 olarak numaralandırılmış, beş karbonlu bir halka çiziniz.
2. 1, 2 ve 3 numaralı karbonların her birine halka dışında bir karbonil oksijeni yerleştiriniz.
3. 4 ve 5 numaralı karbonlar arasına bir çift bağ yerleştiriniz.
4. 4 numaralı karbona bir, 5 numaralı karbona da bir hidroksil grubu bağlayınız.
5. Kalan tüm halka bağları tektir; hiçbir hidrojen doğrudan bir halka karbonuna bağlı değildir.

Dolayısıyla 4.3–4.4'te kullanılan asit–baz türleri krokonik asit, hidrojen krokonat ve krokonattır. **Hidrojen krokonat**, C_5HO_5^- , $[\text{O}^-] \text{C}1=\text{C}(\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{C}1=\text{O}$ temsili SMILES gösterimine sahiptir.

Düşük pK_a değerleri, konjuge bazların konjuge karbon–oksijen iskeleti boyunca elektron delokalizasyonu ile kararlı hâle gelmesiyle uyumludur.

4.7

Her anyon için önemli katkı sağlayan bir rezonans yapısı aynı yöntemle çizilebilir:

- n karbon atomundan oluşan bir halka çiziniz.
- Komşu iki halka karbonunu seçip aralarına bir çift bağ koyunuz.
- Bu iki karbonun her birine tek bağla bir O^- bağlayınız.
- Kalan her halka karbonuna halka dışında bir karbonil oksijeni bağlayınız.
- Diğer tüm halka bağlarını tek bağ yapınız.

Böylece aşağıda ayrıntıları verilen çizimler elde edilir:

Anyon	Karbon halkası	Çift bağla bağlı iki halka karbonundaki gruplar	Kalan halka karbonlarındaki gruplar
Krokonat	Beş üyeli	Tek bağla bağlı iki O^- atomu	Üç karbonil
Skuarat	Dört üyeli	Tek bağla bağlı iki O^- atomu	İki karbonil
Deltat	Üç üyeli	Tek bağla bağlı iki O^- atomu	Bir karbonil

Anyon	Karbon halkası	Çift bağla bağlı iki halka karbonundaki gruplar	Kalan halka karbonlarındaki gruplar
Rodizonat	Altı üyeli	Tek bağla bağlı iki O ⁻ atomu	Dört karbonil

İlgili adlar, formüller ve açık SMILES gösterimleri **Cevaplar, 4.7'**de verilmiştir. Katkı sağlayan her yapıda, tüm karbon ve oksijen atomları oktetini tamamlar, net yük -2 'dir ve her iki biçimsel negatif yük de oksijen üzerinde bulunur.

Elektron çiftlerinin yer değiştirmesi, atomlar hareket etmeden başka rezonans yapıları oluşturur. Örneğin, anyonik bir oksijenin ortaklanmamış elektron çifti bir karbonil bağı oluşturabilir; aynı sırada komşu halka çift bağı kayar ve başka bir karbonilin π -elektron çifti oksijen üzerine geçer. Böylece biçimsel negatif yükler konjuge iskelet boyunca yer değiştirir.

Gerçek iyonlar rezonans melezleridir. Yerleştirilmiş SMILES gösterimleri, iyonların düzlemsel geometrisini, delokalize yükünü veya bağlarının eşitlenmesini göstermez; özellikle, katkı sağlayan tek bir yerleştirilmiş yapı, krokonatin tam simetrisini ortaya koymaz.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 5: Bilinmeyen

Metal içeren **A** tuzu, birbirinden belirgin biçimde farklı renklerdeki **B** ve **C** bileşiklerinin soğuk, doygun sulu çözeltileri stokiometrik oranda karıştırıldığında basit bir yer değiştirme tepkimesiyle hazırlanabilir. Çözeltideki 10.00 g **B**, 12.86 g **C** içeren çözeltiyle karıştırılıp hemen 2°C 'ye soğutulduğunda 4.90 g katı **A** elde edilir. **A**'nın verimi %32.6'dır.

A'nın bileşimini belirlemek için önce iyodometri uygulanır. Bilinen bir kütlede **A**, titrasyon erlenine konur, sülfürik asitle asitlendirilir, ardından fazla miktarda **KI** eklenir ve çökelek oluşur. Birkaç dakika sonra, çözeltide çökelek kalmayınca kadar sodyum sitrat çözeltisi eklenir. Sitrat iyonları, karışımda bulunan bir metal iyonu ile güçlü bir kompleks oluşturarak çökelek oluşumuna yol açan tepkimeyi tamamen tersine çevirir. Elde edilen karışım, sodyum tiyosülfat çözeltisiyle titre edilir (tepkime 1 yoluyla Titrasyon I). Titre edilmiş mavi çözeltiye, sitratı protonlamak için bir miktar daha sülfürik asit (başlangıçtaki miktardan belirgin ölçüde fazla) eklenir. Önceki katı çökelek yeniden oluşur [tepkime 2]. Karışım aynı tiyosülfat çözeltisiyle titre edilir (tepkime 1 yoluyla Titrasyon II).

100.0 mg **A** için $5.000 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ tiyosülfat ile elde edilen ortalama hacimler, Titrasyon I'de 54.12 cm^3 ve Titrasyon II'de 5.41 cm^3 'tür.

A'nın sulu çözeltisi ısıtıldığında mavi **D** çökeleği gözlemlenebilir [tepkime 3]. **D**'nin üzerindeki sıvıdan **E** bileşiği kristallendirilebilir. **A**'nın sentezi sırasında sıcaklığın düşük tutulması, ürünün **E** ile kirlenmesini önlemek açısından önemlidir.

5.1 [1] ve [2] tepkimelerinin denkleştirilmiş denklemlerini yazınız. 4.0 puan

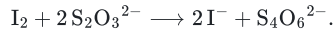
A'nın ısı bozunması ayrıntılı olarak incelenmiştir. Saf **A** yavaşça ısıtıldığında, daha 75°C civarında patlar. Bileşik alüminyum oksit içinde dağıtılıp karışım ısıtıldığında ise matris fazla ısıyı soğurur ve patlama önlenir. İki bozunma basamağı gözlemlenebilir. İlk basamakta (65°C 'de), %14.1'lik kütle azalmasına ek olarak iki bileşenli bir katı kalıntı oluşur [tepkime 4]. **F** suda iyi çözünürken **G** hiç çözünmediği için bu kalıntının bileşenleri kolayca ayrılabilir. **F**:**G** kütle oranı 1.00 : 2.97'dir. Isıtmaya devam edildiğinde **F**, katı kalıntı bırakmadan bozunur [tepkime 5]. Bu, **A**'nın son katı bozunma ürününün saf **G** olduğu anlamına gelir. **G**, kütlece %27.0 oksijenin yanı sıra iki başka element içerir. İlk bozunma basamağında oluşan gaz karışımının iki bileşeninden birinin miktarı, asit çözeltisinde soğurulması durumunda kolayca belirlenebilir.

Bazı ipuçları

- A** bileşiği oksijen açığa çıkarmadan bozunur.
- A** bileşiği iki farklı metal içerir.
- A** ve **B** bileşiklerinin her ikisi de bir kompleks iyon içerir.
- C**, her kimya öğrencisinin iyi bildiği bir bileşiktir.
- F** bileşiği hiç metal içermez.

5.2 **A—G**'nin kimyasal formüllerini veriniz. Hesaplamalarınızı göstermek zorunda değilsiniz; ancak bileşikleriniz yanlışsa doğru hesaplamalardan kısmi puan alabilirsiniz. 28.0 puan

İyot, tiyosülfat ile titre edilerek tetratiyonat oluşturur:



Bu denklemlerdeki moleküler ve iyonik türler şunlardır:

Tür	Adı	SMILES
Cu^{2+}	Bakır(II) iyonu	[Cu+2]
CuI	Bakır(I) iyodür	[Cu+] . [I-]
I^-	İyodür iyonu	[I-]
I_2	İyot	II
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Tiyosülfat iyonu	[O-]S(=O)(=O)[S-]
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	Tetratiyonat iyonu	[O-]S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-]

Sitrat, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$, SMILES [O-]C(=O)CC(O)(CC(=O)[O-])C(=O)[O-], bakır(II) ile güçlü kompleks oluşturur. Serbest bakır(II)'nin ortamdan uzaklaştırılması [2] tepkimesini ters yönde kaydırır: bakır(I) iyodür çözünür ve başlangıçta bakır(II) tarafından oluşturulan iyot tüketilir.

Dolayısıyla **Titrasyon I, A'nın diğer yükseltgen bileşenini ölçer**. Ardından yapılan asitlendirme sitratı protonlar, bakır(II)'yi serbest bırakır ve [2] tepkimesinin yeniden gerçekleşmesini sağlar. **Bu nedenle Titrasyon II yalnızca bakırı ölçer**.

[1] ve [2] tepkimelerinin birleştirilmesi, Titrasyon II'de bir mol bakır(II)'nin bir mol tiyosülfata karşılık geldiğini gösterir.

5.2 — A-G'nin belirlenmesi

Aşağıdaki hesaplamalarda verilen atom kütleleri kullanılmıştır; ara sonuçlarda yuvarlama hatasını önlemek için ek basamaklar korunmuştur.

Bakır içeriği ve G'nin bileşimi.

100.0 mg'lık numune için,

$$\begin{aligned} n_{\text{I}}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) &= (5.000 \times 10^{-2})(54.12 \times 10^{-3}) \\ &= 2.706 \times 10^{-3} \text{ mol}, \\ n_{\text{II}}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) &= (5.000 \times 10^{-2})(5.41 \times 10^{-3}) \\ &= 2.705 \times 10^{-4} \text{ mol}. \end{aligned}$$

Böylece,

$$n(\text{Cu}) = 2.705 \times 10^{-4} \text{ mol}, \quad m(\text{Cu}) = 17.19 \text{ mg}.$$

İlk bozunma basamağında başlangıç kütlelerinin 85.9%'u kalır. Verilen **F:G** kütle oranı kullanıldığında, 100.0 mg **A**'dan elde edilen **G** miktarı

$$m(\text{G}) = (100.0 \text{ mg})(0.859) \frac{2.97}{1.00 + 2.97} = 64.26 \text{ mg}.$$

Oksijen içeriği ise

$$m(\text{O}) = (0.270)(64.26) = 17.35 \text{ mg}.$$

Dolayısıyla,

$$\frac{n(\text{O})}{n(\text{Cu})} = \frac{0.01735/16.00}{2.705 \times 10^{-4}} = 4.009 \approx 4.$$

Kalan kütle ikinci metale aittir:

$$m(\text{ikinci metal}) = 64.26 - 17.35 - 17.19 = 29.72 \text{ mg}.$$

Bir mol bakır başına bu değer

$$\frac{0.02972}{2.705 \times 10^{-4}} = 109.88 \text{ g mol}^{-1} = 2(54.94) \text{ g mol}^{-1}.$$

Bu, **bakır atomu başına iki mangan atomu** bulunduğunu gösterir ve şu formülü verir:



Hesaplanan oksijen yüzdesi bu belirlemeyi doğrular:

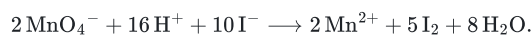
$$\begin{aligned} M(\text{G}) &= 63.55 + 2(54.94) + 4(16.00) = 237.43 \text{ g mol}^{-1}, \\ w_{\text{O}}(\text{G}) &= \frac{64.00}{237.43} \times 100\% = 26.955\% \approx 27.0\%. \end{aligned}$$

A'daki yükseltgen anyon ve kompleks.

Titrasyon hacimlerinin oranı

$$\frac{n_{\text{I}}}{n_{\text{II}}} = \frac{54.12}{5.41} = 10.00.$$

Dolayısıyla bakır dışındaki yükseltgen, bakır atomu başına on elektron alır. Bakır atomu başına iki mangan atomu bulunduğundan her mangan beş elektron alır. Bu, permanganatın asidik ortamda mangan(II)'ye indirgenmesini gösterir:



Burada permanganat iyonu MnO_4^- , SMILES [O-][Mn](=O)(=O)=O; mangan(II) [Mn+2] ve proton [H+] ile gösterilir. Permanganatta mangan çevresindeki koordinasyon tetrahedraldır; SMILES gösterimi, bağların yerleştirilmiş olduğu bir rezonans yapısını verir.

Bir permanganat iyonu, titrasyonu için beş tiyosülfat iyonu gereken miktarda iyot oluşturur. Bağımsız olarak,

$$n(\text{MnO}_4^-) = \frac{2.706 \times 10^{-3}}{5} = 5.412 \times 10^{-4} \text{ mol},$$

$$\frac{n(\text{MnO}_4^-)}{n(\text{Cu})} = \frac{5.412 \times 10^{-4}}{2.705 \times 10^{-4}} = 2.001 \approx 2.$$

Bir mol bakır başına **A**'nın kütlesi

$$\frac{0.1000 \text{ g}}{2.705 \times 10^{-4} \text{ mol}} = 369.7 \text{ g mol}^{-1}.$$

Bir bakır ve iki permanganat çıkarıldığında geriye yaklaşık olarak

$$369.7 - 63.55 - 2(54.94 + 64.00) = 68.3 \text{ g mol}^{-1}.$$

Asitte soğurulabilen gaz, amonyak, NH_3 , SMILES N , düşündürür. Dört amonyak ligandının katkısı

$$4M(\text{NH}_3) = 4[14.01 + 3(1.008)] = 68.136 \text{ g mol}^{-1}.$$

Bu nedenle kompleks iyon tetraaminbakır(II)'dir,



SMILES $[\text{Cu}+2](-[\text{NH}_3])(-[\text{NH}_3])(-[\text{NH}_3])(-[\text{NH}_3])$, ve



Hesaplanan molar kütlesi

$$M(\text{A}) = 369.566 \text{ g mol}^{-1}.$$

Bu formül şu değerleri öngörür:

$$V_{\text{I}} = \frac{10(0.1000/369.566)}{0.05000} = 0.0541175 \text{ dm}^3 = 54.12 \text{ cm}^3,$$

$$V_{\text{II}} = \frac{0.1000/369.566}{0.05000} = 0.00541175 \text{ dm}^3 = 5.41 \text{ cm}^3,$$

bu değerler her iki titrasyonla da uyumludur.

Hazırlama işleminden B ve C'nin belirlenmesi.

A'nın teorik kütlesi

$$m_{\text{theor}}(\text{A}) = \frac{4.90}{0.326} = 15.0307 \text{ g},$$

olup şu madde miktarına karşılık gelir:

$$n_{\text{theor}}(\text{A}) = \frac{15.0307}{369.566} = 0.0406712 \text{ mol}.$$

Yer değiştirme tepkimesinde **B**, **A**'nın her formül birimi için bir tetraaminbakır(II) iyonu sağlar; buna karşılık tek değerlikli katyon içeren permanganat tuzu **C**'nin iki formül birimi gereklidir. Dolayısıyla çıkarılan molar kütleler

$$M(\text{B}) \approx \frac{10.00}{0.0406712} = 245.9 \text{ g mol}^{-1},$$

$$M(\text{C}) \approx \frac{12.86}{2(0.0406712)} = 158.1 \text{ g mol}^{-1}.$$

İyi bilinen mor renkli **C** bileşiği potasyum permanganattır:

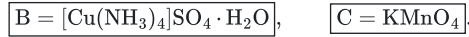
$$M(\text{KMnO}_4) = 39.10 + 54.94 + 64.00 = 158.04 \text{ g mol}^{-1}.$$

B ile uyumlu koyu mavi bakır amin kompleksi tuzu, tetraaminbakır(II) sülfat monohidratır:

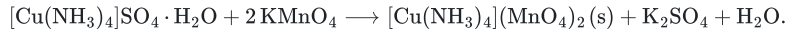
$$M([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 63.55 + 4(17.034) + 96.06 + 18.016$$

$$= 245.762 \text{ g mol}^{-1}.$$

Böylece,



Hazırlama tepkimesi şöyledir:



Diğer tuz, potasyum sülfattır, K_2SO_4 , SMILES $[\text{K}+].[K+].[O-]S(=O)(=O)[O-]$. Suyun SMILES gösterimi o'dur.

Verilen miktarlar kontrol edildiğinde:

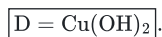
$$m(\text{C}) = \frac{10.00}{245.762}(2)(158.04) = 12.861 \text{ g},$$

$$m_{\text{isolated}}(\text{A}) = \frac{10.00}{245.762}(369.566)(0.326) = 4.902 \text{ g},$$

bu değerler yuvarlandığında 12.86 g ve 4.90 g elde edilir.

D ve E'nin belirlenmesi.

Amin kompleksinin sulu çözeltisinin ısıtılması, amonyak kaybını kolaylaştırır. Bakır içeren mavi çökelek, bakır(II) hidroksittir:



Hidroksitin bir formül biriminin oluşması için iki su molekülü kullanılır. İki amonyak ligandı amonyum iyonlarına dönüşür, diğer ikisi ise amonyak olarak açığa çıkar. Dolayısıyla iki permanganat iyonu amonyumla birlikte kalır:



Amonyum iyonunun, NH_4^+ , SMILES gösterimi $[\text{NH}_4^+]$ 'dir. Bu, sentez karışımının ısıtılmasının neden **E**'nin safsızlık olarak bulunmasına yol açabileceğini açıklar.

F'nin belirlenmesi.

A'nın bir formül birimi, **G**'nin bir formül birimini verir. Kalıntının kütle oranından, bir mol **G**'ye eşlik eden **F**'nin kütlesi

$$\frac{237.43}{2.97} = 79.94 \text{ g.}$$

Bu, bir mol amonyum nitrata karşılık gelir:

$$M(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 2(14.01) + 4(1.008) + 3(16.00) = 80.052 \text{ g mol}^{-1}.$$

Amonyum nitrat suda çözünür, metal içermez ve gaz ürünler vererek bozunur. Dolayısıyla,



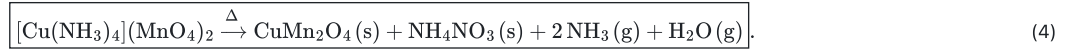
İçerdiği nitrat iyonunun, NO_3^- , SMILES gösterimi $[\text{O-}][\text{N+}](=\text{O})[\text{O-}]$ 'dir; iyon üçgen düzlemsel yapıdadır ve bağları delokalizedir.

5.3 — Sulu ortamda bozunma ve ısı bozunma denklemleri

Sulu ortamda bozunma için **D** ve **E**'nin belirlenen kimlikleri şu denklemi verir:



İlk ısı bozunma için, **A**'nın bileşiminden CuMn_2O_4 ve NH_4NO_3 çıkarıldığında geriye tam olarak iki amonyak molekülü ve bir su molekülü kalır:



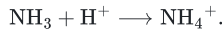
Öngörülen kütle azalması

$$\frac{2M(\text{NH}_3) + M(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{A})} \times 100\% = \frac{2(17.034) + 18.016}{369.566} \times 100\% = 14.093\% \approx 14.1\%.$$

Öngörülen katı kütle oranı

$$m(\text{F}) : m(\text{G}) = 80.052 : 237.43 = 1.00 : 2.966 \approx 1.00 : 2.97.$$

Asitte soğurularak miktarı kolayca belirlenebilen gaz amonyaktır:



[4] tepkimesi bileşik içi elektron aktarımıyla da uyumludur: iki mangan atomu +7'den biçimsel +3 yükseltgenme basamağına indirgenerek toplam sekiz elektron alırken, bir amin azotu -3'ten nitrattaki +5'e yükseltgenerek sekiz elektron verir.

Son olarak amonyum nitrat, katı kalıntı bırakmadan veya oksijen açığa çıkarmadan bozunur:

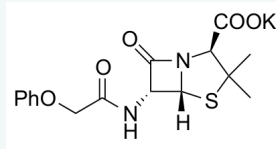


Azot içeren gaz **diazot monoksittir**, N_2O , SMILES $\text{N}=[\text{N}+][\text{O-}]$. Doğrusal bir N–N–O dizilişine sahiptir; SMILES gösterimi bir rezonans yapısını temsil eder.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 6: Penisilin

Penisilinler, keşfedilmelerinden bu yana tıpta çok önemli bir rol oynayan bir antibiyotik grubudur.



Penisilin VK

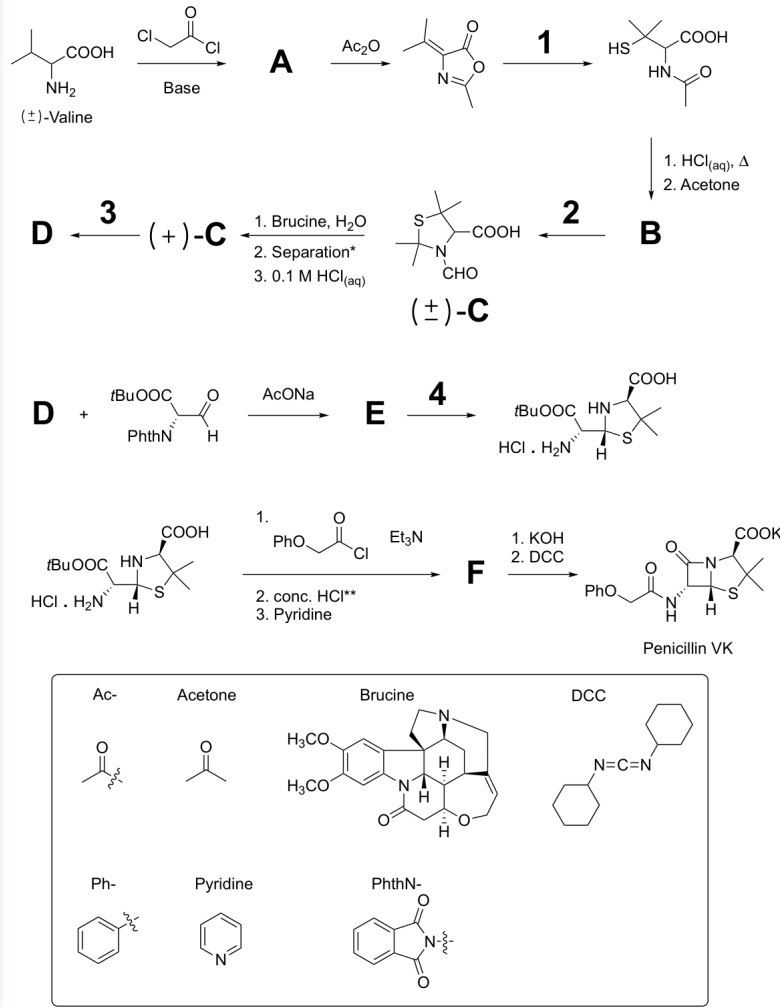
6.1. Cevap kâğıdındaki Penisilin VK yapısı üzerinde stereojenik karbon merkezlerini **işaretleyiniz**. Cevap kâğıdında merkezlerin yanına karşılık gelen *R/S* stereotanımlayıcılarını **yazınız. 6 puan**

6.2. Penisilin VK'nin olası stereoizomerlerinin toplam sayısını **veriniz. 2 puan**

Penisilin VK elde etmek için kullanılan çok sayıda sentez yönteminden biri, bu sorunun sonraki sayfasındaki şemada gösterildiği gibi valin amino asidiyle başlar.

İpuçları:

- A** bileşiğinin ^1H NMR spektrumu, diğer sinyallerin yanı sıra, her birinin integrali 3H'ye karşılık gelen iki sinyal içerir. Bu sinyallerin her ikisi de dublettir.
- A** ve **D** bileşikler açık zincirli bileşiklerdir; **B** ve **E** bileşiklerinin her biri ise (PhthN grubundaki halkalara ek olarak) beş üyeli bir halka içerir.
- Brusin, kiral rezolüsyon için kullanılır.



*(+)-C oluşumunda, "Separation" sözcüğünün **ayırma** anlamına geldiğine dikkat ediniz.

Conc. HCl, **derişik HCl anlamına gelir.

6.3. Cevap kâğıdında, numaralandırılmış (1–4) basamaklar için uygun reaktifi **seçiniz. 8 puan**

- 2 M $\text{HCl}_{(\text{aq})}$
- SO_3 , H_2SO_4
- $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$
- HCO_2H , Ac_2O
- i) N_2H_4 ii) $\text{HCl}_{(\text{aq})}$, AcOH
- i) H_2S , Na , CH_3OH ii) H_2O

6.4. Cevap kâğıdına **A, B, (+)-C, D, E** ve **F** yapılarının **çizimlerini yapınız**. Uygun olduğunda kama–kesik çizgi gösterimini (



) kullanarak stereoyapıyı **gösteriniz. 18 puan**

6.5. Cevap kâğıdında, **B**'ye giden basamakta asetonun rolünü **seçiniz. 2 puan**

- çözücü
- katalizör
- elektrofil
- nükleofil

6.6. Cevap kâğıdında, **F**'den Penisilin VK'ye giden basamakta DCC'nin rolünü **seçiniz. 2 puan**

- yükseltgen reaktif
- katalizör
- kenetleme reaktifi
- radikal başlatıcı

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **6.1.** Standart penam numaralandırmasına göre konfigürasyonları ($2S, 5R, 6R$) olan **üç stereojenik karbon merkezi** vardır:
- Karboksilat taşıyan karbon: S .
- Açıkça çizilmiş hidrojeni taşıyan, kaynaşmış halkaların ortak karbonu: R .
- Fenoksiasetamido sübstitüentini taşıyan β -laktam karbonu: R .
- **6.2.** 8 stereoisomer.
- **6.3.** $1 \rightarrow f$; $2 \rightarrow d$; $3 \rightarrow a$; $4 \rightarrow e$.
- **6.4.** Yapılar aşağıda verilmiştir. **A** ve **B** rasematlardır; SMILES gösterimleri, bir enantiyomer seçmeden atomların bağlanma düzenini belirtir.

Bileşik	Adı	SMILES
A	($\pm$)- N -(2-Kloroasetil)valin	<chem>CC(C)C(NC(=O)CC1)C(=O)O</chem>
B	($\pm$)-2,2,5,5-Tetrametil-1,3-tiyazolidin-4-karboksilik asit	<chem>CC1(C)NC(C(=O)O)C(C)(C)S1</chem>
(+)-C	($4S$)-3-Formil-2,2,5,5-tetrametil-1,3-tiyazolidin-4-karboksilik asit	<chem>CC1(C)N(C=O)[C@H](C(=O)O)C(C)(C)S1</chem>
D	($2S$)-2-Amino-3-metil-3-sülfanilbütanoik asit, D-penisilamin	<chem>CC(C)(S)[C@H](N)C(=O)O</chem>
E	($2R, 4S$)-2-[($1R$)-2-tert-bütoksi-1-(1,3-dioksizoindolin-2-il)-2-oksoetil]-5,5-dimetil-1,3-tiyazolidin-4-karboksilik asit	<chem>CC(C)(C)OC(=O)[C@H](N1C(=O)C2CCCC2C1=O)[C@H]1SC(C)(C)[C@H](C(=O)O)N1</chem>
F	Penisilloik asit V : ($2R, 4S$)-2-[(R)-karboksi(2-fenoksiasetamido)metil]-5,5-dimetil-1,3-tiyazolidin-4-karboksilik asit	<chem>O=C(O)[C@H](NC(=O)COC1CCCC1)[C@H]1SC(C)(C)[C@H](C(=O)O)N1</chem>

D, yukarıda nötr ana bileşik biçiminde gösterilmiştir. 3. basamaktan elde edilen asidik karışım **D-penisilamin hidroklorür**, CC(C)(S)[C@H](NH3+)C(=O)O.[Cl-] biçimindedir.

- **6.5. c) elektrofil.**
- **6.6. c) kenetleme reaktifi.**

Çözüm

6.1. Stereojenik merkezler ve mutlak konfigürasyonlar

Penisilin VK, potasyum ($2S, 5R, 6R$)-6-(2-fenoksiasetamido)-3,3-dimetil-7-okso-4-tiya-1-azabisiklo[3.2.0]heptan-2-karboksilatıdır:

CC1(C)S[C@H]2[C@H](NC(=O)COC3CCCC3)C(=O)N2[C@H]1C(=O)[O-].[K+]

Üç stereojenik karbon ve bunların CIP öncelikleri şöyledir:

Merkez	Verilen çizimdeki konumu	En yüksekte en düşüğe öncelikler	Konfigürasyon
C_2	Sağ üstteki, karboksilat taşıyan karbon	Halka azotu; gem-dimetil karbonu; karboksilat karbonu; hidrojen	S
C_5	Dolu kama ile gösterilmiş hidrojeni taşıyan, kaynaşmış halkaların ortak karbonu	Kükürt; halka azotu; C_6 ; hidrojen	R
C_6	Kesik çizgili bağla gösterilmiş amit sübstitüentini taşıyan β -laktam karbonu	Yan zincir azotu; C_5 ; β -laktam karbonil karbonu; hidrojen	R

Karbon ile karbon arasında yapılan iki karşılaştırmaya dikkat etmek gerekir:

- C_2 merkezinde, gem-dimetil karbonunun bir sonraki katmanındaki atomlar (S, C, C) iken karboksilat karbonunun bir sonraki katmanında oksijen atomları bulunur. Kükürt, ilkinde daha yüksek öncelik kazandırır.
- C_6 merkezinde, C_5 dalının bir sonraki katmanında (S, N, H), karbonil dalınıninkinde ise (O, O, N) bulunur. Yine kükürt içeren dal daha yüksek önceliğe sahiptir.

Bu öncelikler, gösterilen kamalara ve kesik çizgilere uygulandığında ($2S, 5R, 6R$) elde edilir. İki metil grubu taşıyan karbon stereojenik değildir; çünkü bu iki sübstitüent özdeştir.

6.2. Stereoizomer sayısı

Üç stereojenik karbon merkezi vardır ve mezo biçim oluşturan bir iç simetri yoktur. Dolayısıyla,

$$N_{\text{stereoisomerler}} = 2^3 = \boxed{8}.$$

Bunlar dört enantiyomer çifti oluşturur.

6.3. Reaktiflerin belirlenmesi

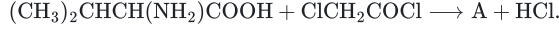
Basamak	Seçenek ve reaktifler, SMILES gösterimleriyle	Gerekçe
1	f : hidrojen sülfür S , sodyum $[Na]$, metanol CO ; ardından su O	İki metil grubu taşıyan karbona tiyol grubunu bağlar; sonraki hidroliz oksazolone halkasını açar.
2	d : formik asit $O=CO$, asetik anhidrit $CC(=O)OC(C)=O$	Tiyazolidin azotunu formilleyerek gösterilen N -formil bileşiği C' 'yi oluşturur.
3	a : $2M$ sulu hidroklorik asit; hidrojen klorür Cl	N -formil grubunu ve asetonan türeyen halkalı N, S -asetali hidroliz ederek açık zincirli penisilamini açığa çıkarır.
4	e : hidrazin NN ; ardından hidroklorik asit Cl ve asetik asit $CC(=O)O$	Ftaloil koruyucu grubunu hidrazinoliz yoluyla uzaklaştırır ve amino ester hidroklorürü verir.

Moleküler SMILES gösterimi C1, hidrojen klorürü belirtir. Sudaki iyonlaşmış gösterimi hidronyum klorürdür: [OH3+] . [C1-] .

6.4. Yapılar ve tepkime dizisi

Aşağıdaki denklemler denkleştirilmiş net denklemlerdir. Bir hidroklorür açıkça belirtilmedikçe nötr ana bileşik yapıları kullanılmıştır.

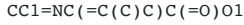
A'nın ve oksazolonun oluşumu. Rasemik valin, yani 2-amino-3-metilbütanik asit, CC(C)C(N)C(=O)O, kloroasetil klorür, O=C(C1)CC1, ile azot üzerinden açillenir:



Eklenen baz, hidrojen klorürü tutar. Dolayısıyla **A**, *N*-(2-kloroasetil)valindir.

İzopropil grubu değişmeden kalır. Her metil grubu, komşu metin protonuyla eşleşerek integrali üç hidrojene karşılık gelen bir dublet verir. Molekül komşu bir stereojenik α-karbon içerdiği için iki metil grubunun kimyasal kaymaları farklı olabilir. Bu, NMR ipucuyla uyumludur.

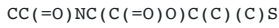
Çizilen oksazolonu, yani 2-metil-4-(propan-2-iliden)-1,3-oksazol-5(4H)-onu **U** ile gösterelim:



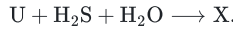
Oluşumu, halkalaşmalı su kaybını ve hidrojen klorür kaybını içerir. Su uzaklaştırıcı reaktif olarak asetik anhidrit de hesaba katıldığında net denklem şöyledir:



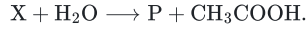
Kükürdün yapıya katılması ve B'nin oluşumu. 1. basamakta hidrosülfür, [SH-], halka dışı çift bağın iki metil grubu taşıyan karbonuna katılır. Ardından hidroliz, oksazolon halkasını açarak **X**'i, yani *N*-asetil-DL-penisilamini verir:



Net tepkime şöyledir:



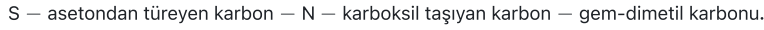
Sıcak sulu hidroklorik asit, asetil koruyucu grubunu hidroliz eder. Oluşan rasemik penisilamini, CC(C)(S)C(N)C(=O)O, **P** ile gösterirsek nötr ana bileşikler için denklem şöyledir:



Ardından **P**'nin amino ve tiyol grupları, aseton, yani propan-2-on, CC(=O)C, ile kondenzasyona girer:

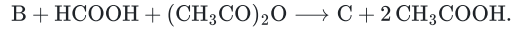


Oluşan beş üyeli halkadaki sıralama şöyledir:



Dolayısıyla **B**, rasemik 2,2,5,5-tetrametil-1,3-tiyazolidin-4-karboksilik asittir. Asetondan türeyen karbon, iki özdeş metil grubu taşıdığı için stereojenik değildir.

C'nin oluşumu ve rezolüsyonu. Asetik anhidritle etkinleştirilmiş formik asit, sekonder halka azotunu formiller:



Bu aşamada **C** rasemiktir. Brusin, iki enantiyomeriyle diastereomerik tuzlar oluşturarak fiziksel ayırmayı mümkün kılar. Sonraki seyreltik asit işlemi **(+)-C**'yi açığa çıkarır.

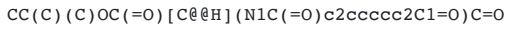
Optik dönmenin işareti, bir *R/S* tanımlayıcısını **belirlemez**. Gereken konfigürasyon sentezden çıkarılır: karboksil taşıyan bu stereomerkez, Penisilin VK'nin karboksil taşıyan *S* merkezine dönüşür. Buna göre **(+)-C**, 4*S* konfigürasyonuna sahiptir.

D'nin oluşumu. 3. basamak, hem formamidi hem de asetondan türeyen *N*, *S*-asetali hidroliz eder:

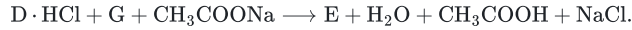


Dolayısıyla **D**, bu koşullarda hidroklorürü olarak elde edilen (*S*)-penisilamindir. Stereojenik karbonunun konfigürasyonu korunur.

E'nin oluşumu. Şemada verilen aldehidi, yani tert-bütül (2*S*)-2-(1,3-dioksoizindolin-2-il)-3-oksopropanoati **G** ile gösterelim:



D'nin amin grubu aldehitle kondenzasyona girer ve molekül içi tiyol katılması beş üyeli bir tiyazolidin halkasını kapatır. Sodyum asetat, CC(=O)[O-].[Na+], hidroklorür tuzunun kondenzasyona girmesini sağlar. Denkleştirilmiş bir net denklem şöyledir:



Burada sodyum klorürün gösterimi [Na+].[Cl-] şeklindedir.

E'de:

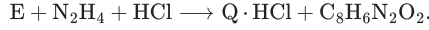
- Penisilamin stereomerkezi, *S* konfigürasyonuna sahip tiyazolidin *C*₄ merkezi hâline gelir.
- Önceden aldehit karbonu olan atom, gösterilen sentez boyunca iletlenen üründe *R* konfigürasyonuna sahip yeni tiyazolidin *C*₂ merkezi hâline gelir.
- Halka dışındaki ftalimido taşıyan karbonun konfigürasyonu *R*'dir.

Son atama, **inversiyon olmadan tanımlayıcının değişmesini** içerir. **G**'de ester karbonu, aldehit karbonundan daha yüksek önceliğe sahiptir; çünkü bir sonraki katmanlarındaki atomlar sırasıyla (O, O, O) ve (O, O, H)'dir. Halkalaşmadan sonra, önceden aldehit karbonu olan atom kükürt, azot ve hidrojene bağlıdır. Artık bu dal ester dalından daha yüksek önceliğe sahiptir; böylece uzaysal düzeni korunan stereomerkezin tanımlayıcısı *S*'den *R*'ye değişir.

Ftaloil grubunun uzaklaştırılması. 4. basamaktan sonra çizilen amino ester hidroklorürü, yani (2*R*, 4*S*)-2-[(1*R*)-1-amino-2-tert-bütoksi-2-oksoetil]-5,5-dimetil-1,3-tiyazolidin-4-karboksilik asidin hidroklorürünü **Q** · HCl ile gösterelim:



Hidrazin, ftaloil grubunu uzaklaştırarak formülü C₈H₆N₂O₂ olan ftalhidrazidi, O=C1NNC(=O)c2ccccc21, oluşturur. Hidroklorür oluşumu da hesaba katıldığında,



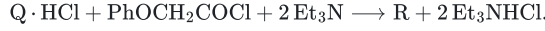
tert-Bütil ester yapıda kalır.

F'nin oluşumu. Fenoksiasetil klorür, $O=C(C1)COC1CCCCC1$, yeni açığa çıkan amino grubunu açiller. Trietilamin, $CCN(CC)CC$, asidi bağlar.

Oluşan, penisilloik asit V'nin yan zincirindeki tert-bütil esterini **R** ile gösterelim:

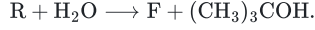


Başlangıçtaki hidroklorür ve açilleme sırasında oluşan asit hesaba katıldığında,



Trietilamonyum klorürün gösterimi $CC[NH+](CC)CC.[Cl-]$ şeklindedir.

Derişik hidroklorik asit, tert-bütil esterini uzaklaştırır; piridin, $n1CCCCC1$, sonraki bazik son işlem için kullanılır. Net ester hidrolizi olarak yazıldığında,



Bu denklemdeki alkol tert-bütanol'dür: $CC(C)(C)O$. Dolayısıyla **F**, iki serbest karboksilik asit grubu, serbest bir tiyazolidin azotu ve bağlanmış fenoksiasetamido yan zincirini içerir.

Cevap kâğıdı için ayrıntılı kama–kesik çizgi tarifleri:

- A ve B:** stereokimyası belirtilmemiş bağlar kullanarak veya her iki enantiyomeri çizerek rasemik yapıları gösteriniz.
- (+)-C:** çizilen rasemik **C**'nin yönelimini koruyunuz. Stereojenik halka karbonundan sağdaki karboksil grubuna uzanan bağı **kesik çizgili kama** olarak çiziniz; buna karşılık gelen hidrojen gözlemciye doğru yönelsin. Bu, $4S$ konfigürasyonunu verir.
- D:** iskeleti, gem-dimetil ve tiyol taşıyan karbon solda, karboksil karbonu sağda olacak şekilde çiziniz. Amino grubunu stereomerkezin altında **kesik çizgili kama** üzerinde çiziniz; hidrojen gözlemciye doğru yönelsin. Bu, $2S$ konfigürasyonunu verir.
- E ve F:** 4. basamaktan sonra gösterilen amino esterin yönelimini kullanınız. Halkadaki C_4 –karboksil bağı **dolu kama**, halkadaki C_2 –hidrojen bağı **dolu kama** ve dış stereomerkezin azot süstitüentine olan bağı **kesik çizgili kama** olarak koruyunuz. **E**'de bu azot ftalimid grubuna, **F**'de ise fenoksiasetamido grubuna aittir. **E**, tert-bütil esterini içerirken **F**, buna karşılık gelen serbest karboksilik asidi içerir.

6.5. Asetonun rolü

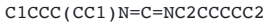
Aseton, $CC(=O)C$, **elektrofil** olarak davranır.

Karbonil karbonu, amino grubunun nükleofilik saldırısına uğrar. Ardından kondenzasyon ve molekül içi kükürt saldırısı, halkalı N , S -asetali oluşturur. Asetonun karbonil karbonu, her iki metil grubunu da koruyarak azot ile kükürt arasındaki halka karbonu hâline gelir.

Dolayısıyla doğru seçenek **c**'dir.

6.6. DCC'nin rolü

DCC, N , N' -disikloheksilkarbodiimittir:

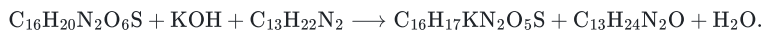


Bir **kenetleme reaktifi** olarak davranır ve **F**'nin yan zincirindeki karboksil grubunu, tiyazolidin azotunun molekül içi saldırısı için etkinleştirir. Bu amit bağının oluşumu, dört üyeli β -laktam halkasını kapatır.

DCC tüketilerek N , N' -disikloheksilüreiy, **DCU**'yu, oluşturur:



Potasyum hidroksit, $[K+].[OH-]$, de hesaba katıldığında atom sayıları bakımından denkleştirilmiş toplam tepkime şöyledir:



Organik reaktanlar **F** ve DCC, organik ürünler ise **Penisilin VK** ve DCU'dur. β -Laktama katılmayan karboksil grubu, potasyum karboksilat olarak kalır.

Dolayısıyla doğru seçenek **c**'dir.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 7: SABIC

Saudi Basic Industries Corporation (SABIC), Suudi Arabistan'ın ekonomisini çeşitlendirme planının bir parçası olarak 1970'lerin ortalarında kuruldu. Günümüzde SABIC, yılda 69 milyon ton ürün üreten küresel bir kimya devidir.

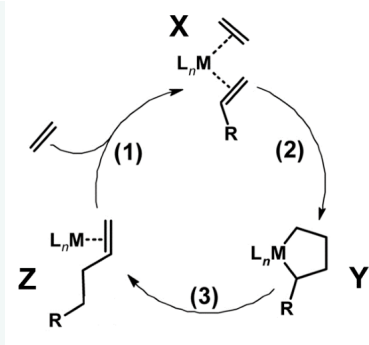
Bölüm A

SABIC'in kendine özgü eten oligomerleştirme teknolojisi (oligomerler, az sayıda monomer birimi içeren polimerlerdir), çok sayıda endüstriyel uygulamada kullanılan doğrusal alfa olefinler (1-alkenler) üretir.

Doğrusal alfa olefinler, etenin katalitik oligomerleştirilmesiyle üretilir; bunun sonucunda, belirli bir dağılıma sahip farklı zincir uzunlukları elde edilir. Farklı katalizörler, farklı ürün dağılımları verebilir.

Geometrik dağılımda veya Schulz–Flory dağılımında, her oligomer fraksiyonu bir önceki fraksiyonla $T_{n+1} = \alpha T_n$ denklemiyle ilişkilidir; burada T_n , n eten birimi içeren oligomerin molar miktarını, α ise zincir ilerleme olasılığı olarak adlandırılan bir sabiti temsil eder. Monomer olan eten, serinin bir üyesi değildir ($n \geq 2$).

Bir katalitik oligomerleştirme süreci, nispeten basit bir mekanizmayla açıklanabilir:



Son ürün döngü içinde oluşmadığı için bu mekanizma klasik bir zincir tepkimesi olmasa da zincir tepkimelerinin alışılmış kinetik yaklaşımı buna uygulanabilir. Gösterilen üç sürecin (1–3) tümü zincir ilerleme basamaklarıdır. R, her döngüde uzar.

Üç tepkimenin tümü, zincir taşıyıcılarına göre birinci derecedendir. Eten için, daha sonra belirlenecek olan bilinmeyen bir ρ derecesi kullanın.

7.1 Karşılık gelen hız sabitleri olarak karbon zincirinin uzunluğundan bağımsız olan k_1 , k_2 ve k_3 'ü kullanarak 1–3 tepkimelerinin hız denklemlerini **yazın. 1 puan**

Oligomerleri oluşturan zincir sonlanma basamağı, 1 tepkimesiyle yarışan birinci dereceden bir tepkimedir.

7.2 Sonlanmanın i) kimyasal denklemini ve ii) hız denklemini **yazın**. Karşılık gelen hız sabiti olarak k_t 'yi kullanın. **2 puan**

7.3 Tepkime kapalı bir sistemde yürütüldüğünde olefin ürün karışımının Schulz–Flory dağılımına uygun olarak gerekli ürün oranını göstermesini sağlayan ρ değerini **bulun**. Bu durum için α 'yı hız sabitlerinin fonksiyonu olarak veren bir formül **türetin. 4 puan**

Alüminyum alkiler, eten oligomerleştirme sürecinde yardımcı katalizör olarak kullanılır. Bunların, oligomerleştirmede kullanılan aromatik çözücülerin Friedel–Crafts alkillmesini de katalizledikleri bulunmuştur.

Tipik bir oligomerleştirme tepkimesinde, çözücü olarak toluen kullanılan eten oligomerleştirmesinin karmaşık tepkime karışımından alkillenmiş bir aromatik bileşik olan **Q** izole edilmiştir. Alkillenmiş aromatik **Q** bileşiğinin molekül formülü $C_{11}H_{16}$ 'dır ve ^1H NMR spektrumu aşağıdaki pikleri içerir.

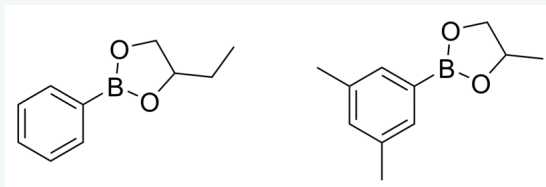
Q'nun ^1H NMR spektrumu: δ 0.9 (t, 3H); 1.35 (m, 2H); 1.59 (m, 2H); 2.34 (s, 3H), 2.60 (t, 2H); 7.18 (d, 2H); 7.22 (d, 2H).

7.4 **Q**'nun yapısını **çizin. 3 puan**

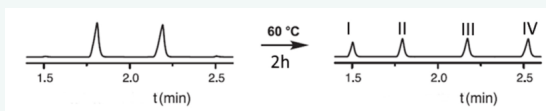
Bölüm B

Vitrimerler, belirli koşullarda şekil değiştirmeye ve kendini onarmaya olanak tanıyan, "tersinir" kovalent bağlara sahip uyarlanabilir polimerlerdir. Bu alt soru, SABIC'in polimer araştırmalarında önemli bir konu olan vitrimer kimyasının ilkelerini ele almaktadır.

Dioksaborolanların yer aldığı, yakın zamanda aydınlatılmış hızlı ve tersinir bir tepkime, böyle uyarlanabilir bir polimer ağının kimyasal temelini oluşturabilir. Aşağıdaki iki dioksaborolan, sırasıyla fenilboronik asidin 1,2-bütandiol ile ve 3,5-dimetilfenilboronik asidin 1,2-propandiol ile tepkimesinden hazırlanmıştır.



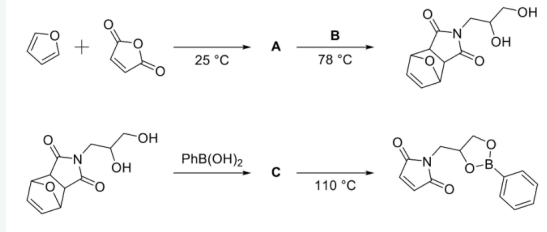
Bu bileşikler, bir model metatez (değişim) tepkimesine katılır. Özenle saflaştırılmış iki bileşik, çözücü olmadan karıştırılmış ve karışım iki saat boyunca $60^\circ C$ 'de tutulmuştur. İlginç bir şekilde, bekleme süresinin başında ve sonunda karışımın gaz kromatogramları, bileşenlerin eşmolar miktarlarına karşılık gelen yalnızca aşağıdaki pikleri göstermiştir. Bu sistemde pikler, molar kütleyle ilişkili olacak şekilde ayrılır: **daha düşük** kütleli bileşikler, **daha erken** elüsyon sürelerinde görülür.



Karışımında katalizör, su, diol veya asit saptanmamıştır.

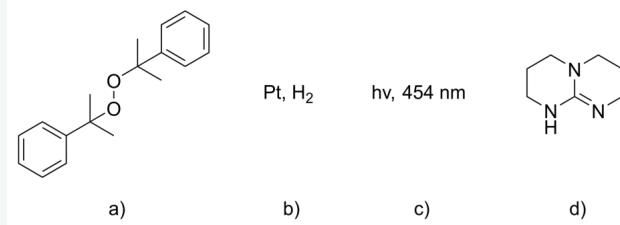
7.5 Kromatogramdaki I–IV piklerine karşılık gelen bileşikler **çizin. 2 puan**

İşlevsel birimlerin bir polimer zincirine bağlanması aşılama olarak bilinir ve bu işlevsel birimler aşılama ajanları olarak adlandırılır. Bu durumda dioksaborolan birimleri, bir maleimid grubunun polimer zincirindeki rastgele bir karbon atomuna bağlandığı radikal bir süreç yoluyla, maleimid grupları üzerinden polimer zincirlerine bağlanır. Aşağıdaki şema, vitrimerlerde kullanılan dioksaborolan maleimid aşılama ajanına yönelik esnek bir sentez yolu sunmaktadır.



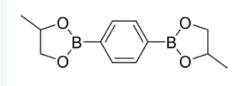
7.6 A–C'nin yapılarını çizin. 3 puan

7.7 Dioksaborolan maleimid birimlerini **polietilene** bağlamak için uygun olan reaktif(ler)i ve/veya koşulu cevap kâğıdında **seçin**. 1 puan



Vitrimer aşağıdaki şekilde hazırlanmıştır:

- Polietilen, dioksaborolan maleimid ile aşılanır. Dioksaborolan maleimid bileşikleri arasında yan tepkime olmadığını varsayın.
- Reaktifler makromoleküllerden uzaklaştırılır.
- Çapraz bağlanmayı sağlamak için propandiol ile işlevselleştirilmiş bis-dioksaborolan eklenir.



- Metatez (değişim) tepkimesinin gerçekleşmesi için karışım dikkatlice ısıtılır.

Vitrimerdeki aşılama ve çapraz bağlanma derecesini belirlemek için, metatez tepkimesinin son derece yavaş olduğu oda sıcaklığında kızılötesi (IR) spektroskopisi kullanılmıştır. Vitrimerin homojen olduğunu varsayın.

- Küçük moleküllerin tümü polimerden uzaklaştırılır.
- İnce bir polimer filmin IR spektrumu ölçülür.
- IR spektrumu, belirli işlevsel gruplara karşılık gelen soğurma pikleri içerir.
- Bu işlevsel grupların derişimlerini nicel olarak belirlemek için Beer–Lambert yasası kullanılabilir.

Verilen veri tablosu, ilgili karakteristik piklerin dalga boylarını ve bunlara karşılık gelen molar (belirtilen işlevsel gruplara ilişkin) soğurma katsayılarını, vitrimer örneğinin absorpsanlarıyla birlikte vermektedir.

İşlevsel grup belirtilerek verilen titreşim dalga sayısı	Molar soğurma katsayısı, ϵ ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \mu\text{m}^{-1}$)	Bu dalga sayısında örneğin absorpsansı, A
1710 cm^{-1} 'deki imid grubu bandı	2.67	0.451
1600 cm^{-1} 'deki monosüstitüe benzen halkası bandı	0.28	0.022
1520 cm^{-1} 'deki disüstitüe benzen halkası bandı	0.68	0.042
Polietilenin CH_2 grupları, 1470 cm^{-1} 'deki bant	0.021	0.904

7.8 Ölçümlere dayanarak polietilenin aşılama yoğunluğunu (X_g) **hesaplayın**. Bu, aşılanmış grupların etilen birimlerine oranıdır. 3 puan

7.9 Aşılanmış grupların bir çapraz bağın parçası **olmayanlarının** yüzdesini (p_{nc}) **hesaplayın**. 4 puan

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 7.1

$$v_1 = k_1[Z][\text{C}_2\text{H}_4]^\rho, \quad v_2 = k_2[X], \quad v_3 = k_3[Y].$$

- 7.2



Serbest kalan ürün, genel SMILES gösterimi $\text{C}=\text{CCC}[*]$ olan doğrusal bir uç alkendir; burada *, R'yi temsil eder.

- 7.3

$$\rho = 0, \quad \alpha = \frac{k_1}{k_1 + k_t}.$$

- 7.4 Q, 1-butil-4-metilbenzendir; *p*-*n*-butiltoluen olarak da adlandırılır: CCCCc1ccc(C)cc1 .

- 7.5 Artan elüsyon süresine göre bileşikler şunlardır:

I: 4-metil-2-fenil-1,3,2-dioksaborolan: CC1COB(c2ccccc2)O1.

II: 4-etil-2-fenil-1,3,2-dioksaborolan: CCC1COB(c2ccccc2)O1.

III: 2-(3,5-dimetilfenil)-4-metil-1,3,2-dioksaborolan: CC1COB(c2cc(C)cc(C)c2)O1.

IV: 2-(3,5-dimetilfenil)-4-etil-1,3,2-dioksaborolan: CCC1COB(c2cc(C)cc(C)c2)O1.

- 7.6

A: ekzo-7-oksabisiklo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dikarboksilik anhidrit olarak gösterilen furan-maleik anhidrit Diels-Alder katılma ürünü:
O=C1OC(=O)[C@H]2[C@@H]1[C@@H]2C=C[C@H]2O1.

B: 3-Aminopropan-1,2-diol: NCC(O)CO.

C: A'nın bisiklik çekirdeğini koruyan furan ile korunmuş N-[(2-fenil-1,3,2-dioksaborolan-4-il)metil]maleimid:
O=C1N(CC2COB(c3ccccc3)O2)C(=O)[C@H]2[C@@H]1[C@@H]2C=C[C@H]2O1.

- 7.7 Yalnızca a'yı, diküml peroksiti seçin: CC(C)(OOC(C)(C)c1ccccc1)c1ccccc1.

- 7.8

$$X_g \approx 7.8 \times 10^{-3} = 0.78\%.$$

- 7.9

$$p_{nc} \approx 66\%$$

(nominal hesaplama 66.2% verir).

Çözüm

7.1 — İlerleme hız denklemleri

SMILES gösterimi C=C olan eten, zincir taşıyıcı Z ile tepkimeye girdiği 1. tepkimede sürece katılır. 2. ve 3. tepkimeler, ilave serbest eten tüketmeden sırasıyla X'i Y'ye ve Y'yi Z'ye dönüştürür.

Dolayısıyla,

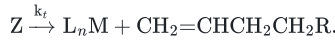
$$v_1 = k_1[Z][C_2H_4]^\rho, \quad v_2 = k_2[X], \quad v_3 = k_3[Y].$$

Hızlar $\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$ cinsinden ifade edildiğinde, k_2 ve k_3 'ün birimi s^{-1} iken k_1 'in birimi şöyledir:

$$(\text{mol dm}^{-3})^{-\rho} \text{s}^{-1}.$$

7.2 — Sonlanma

Sonlanma, Z'nin eteni yakalamasıyla yarışır. Bu nedenle, metale zaten koordine olmuş uç alkeni serbest bırakır:



Bu bir ayrışmadır: hiçbir atom eklenmez veya uzaklaştırılmaz. Serbest kalan doğrusal uç alkenin genel SMILES gösterimi C=CCC[*]'dir; burada *, R'yi temsil eder.

Z'de alken, geleneksel olarak η^2 koordinasyonu şeklinde tanımlanan biçimde, çift bağı üzerinden koordine olur. Sıradan moleküler SMILES gösterimi bu koordinasyonu yeterince göstermez ve ayrıntıları belirtilmemiş metal-ligand parçası L_nM için tek bir moleküler SMILES gösterimi yoktur.

Sonlanma birinci dereceden olduğundan,

$$v_t = k_t[Z],$$

burada k_t 'nin birimi s^{-1} 'dir.

7.3 — Schulz-Flory dağılımı için koşul

Z'ye her gelişinde bir zincir, ya 1. tepkime yoluyla ilerleyebilir ya da sonlanabilir. Bu nedenle ilerleme olasılığı

$$\alpha = \frac{v_1}{v_1 + v_t} = \frac{k_1[C_2H_4]^\rho}{k_1[C_2H_4]^\rho + k_t}.$$

Bu olasılık sabitse, bir fazla eten birimi içeren bir oligomerin oluşması, bir ek başarılı ilerleme gerektirir. Dolayısıyla,

$$T_{n+1} = \alpha T_n,$$

ve $n = 2$ 'deki en küçük oligomerden başlayarak,

$$T_n = T_2 \alpha^{n-2}.$$

Kapalı bir sistemde, tepkime ilerledikçe eten derişimi azalır. İlerleme ve sonlanma hız sabitleri pozitif olduğunda, yukarıdaki yol ayrımındaki olasılık bu değişen derişimden yalnızca şu koşulda bağımsızdır:

$$\rho = 0.$$

Bu durumda olasılık şu hâle gelir:

$$\alpha = \frac{k_1}{k_1 + k_t}.$$

k_2 ve k_3 sabitleri, zincirin X ve Y üzerinden ne kadar hızlı geçtiğini belirler. Verilen mekanizmada bu ara türlerin hiçbirinde yarışan bir sonlanma basamağı bulunmadığı için, ilerleme ile sonlanma arasındaki seçimi etkilemezler.

7.4 — Q'nun belirlenmesi

$C_{11}H_{16}$ için doymamışlık derecesi

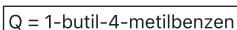
$$DBE = \frac{2(11) + 2 - 16}{2} = 4,$$

olup bir benzen halkasıyla uyumludur.

NMR sinyallerinin atamaları şöyledir:

Sinyal	Atama
$\delta 0.9$, triplet, 3H	Bir <i>n</i> -butil grubunun uç metili
$\delta 1.35$, multiplet, 2H	Butil grubunun uç metile komşu metileni
$\delta 1.59$, multiplet, 2H	Aromatik halkaya daha yakın olan orta metilen
$\delta 2.34$, singlet, 3H	Aromatik halkaya doğrudan bağlı metil
$\delta 2.60$, triplet, 2H	<i>n</i> -Butil grubunun benzilik metileni
$\delta 7.18$ ve 7.22 , her biri 2H olan iki dublet	para-Disübstüüe bir halkadaki iki eşdeğer aromatik hidrojen çifti

Bu nedenle, karşılıklı konumlarda metil ve düz zincirli butil grupları taşıyan bir benzen halkası çizin:



SMILES: CCCCc1ccc(C)cc1.

7.5 — Kromatografik piklerin atanması

Değişim tepkimesi, iki arilbor grubunun ve iki diol kalıntısının dört olası birleşiminin tümünü oluşturur. Her ürün, beş üyeli bir dioksaborolan halkasını korur.

Pik	Bora bağlı aril grubu	Halkadaki diolden türeyen sübstitüent	Molekül formülü
I	Fenil	Metil	$C_9H_{11}BO_2$
II	Fenil	Etil	$C_{10}H_{13}BO_2$
III	3,5-Dimetilfenil	Metil	$C_{11}H_{15}BO_2$
IV	3,5-Dimetilfenil	Etil	$C_{12}H_{17}BO_2$

Bileşiklerin adları ve SMILES gösterimleri **Cevaplar 7.5**'te verilmiştir. Her bir yapıyı çizmek için, belirtilen aril grubunu bora, metil veya etil sübstitüentini ise beş üyeli halkanın bir karbonuna yerleştirin.

Tablodaki ardışık formüller arasında CH_2 farkı vardır; dolayısıyla molar kütleleri tam olarak I–IV sırasıyla artar. Böylece, soruda belirtilen kütle–alıkonma ilişkisi kullanılarak elüsyon sırası belirlenir.

Başlangıç maddeleri II ve III'tür; değişim sonucunda I ve IV oluşur:



Bu net değişim için su, serbest diol veya serbest asit gerekmez.

Diolden türeyen stereomerkezerlerin konfigürasyonları soruda belirtilmemiştir; bu nedenle SMILES gösterimlerinde de belirtilmemiştir.

7.6 — A–C yapıları

A: Diels–Alder ile koruma. Furan, c1ccoc1, dien olarak maleik anhidritle, O=C1OC(=O)C=C1, tepkimeye girer. Siklokatılma, oksijen köprülü bisiklik anhidrit A'yı verir:



Sonraki korunmuş imidde gösterilen bisiklik iskeleti, imid azotu yerine anhidrit oksijeni gelecek şekilde çizin. Oksijen köprüsünü, kalan karbon–karbon çift bağını ve maleik anhidritten gelen cis ilişkisini koruyun.

Burada kullanılan ekzo gösterim şöyledir:



B: Amino diolün yapıya katılması. 78 °C basamağından sonra gösterilen üründe, $-CH_2CH(OH)CH_2OH$ yan zincirini taşıyan bir imid azotu bulunur. Bu nedenle B, **3-aminopropan-1,2-diol**, NCC(O)CO, olmalıdır.

Amino grubu anhidrit halkasını açar; ardından gerçekleşen su ayrılması imidi oluşturur:



Korunmuş hidroksi imid, **furan ile korunmuş N-(2,3-dihidroksipropil)maleimiddir**:



Birlikte oluşan ürün sudur, H_2O .

C: Halkalı boronik esterin oluşumu. Fenilboronik asit, OB(O)c1ccccc1, iki komşu hidroksil grubuyla kondenzasyona girer ve iki su molekülü ayrılır:

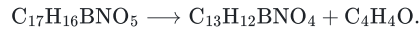


Dolayısıyla C, **furan ile korunmuş N-[(2-fenil-1,3,2-dioksaborolan-4-il)metil]maleimiddir**:



C'yi çizmek için korunmuş imidi değiştirmeden bırakın ve yan zincirindeki iki oksijen atomunu, fenil taşıyan ortak bir bor atomuna bağlayın. Böylece beş üyeli dioksaborolan halkası kapanır.

Son olarak, 110 °C'ye ısıtma bir retro-Diels–Alder tepkimesine yol açar:



Ürünler furan ve gerekli aşılama ajanı olan **N-[(2-fenil-1,3,2-dioksaborolan-4-il)metil]maleimid**dir:



7.7 — Polietilene radikal aşılama

Yalnızca a'yı seçin.

Diküml peroksit, $\text{CC}(\text{C})(\text{OOC}(\text{C})(\text{C})\text{c1ccccc1})\text{c1ccccc1}$, ısıtıldığında peroksit bağında homolitik bağ kopmasına uğrar. Oluşan radikaller, polietilenden hidrojen koparak bir polimer radikali oluşturabilir. Bu radikalin maleimid çift bağına katılması, aşılama ajanını polimere bağlayan bağı oluşturur.

Diğer seçenekler, gerekli aşılama sürecini sağlamaz:

- b:** Dihidrojen, $[\text{H}][\text{H}]$, ile birlikte platin, $[\text{Pt}]$, hidrojenleme koşullarını sağlar.
- c:** Uygun bir fotobaşlatıcı sistem olmadan 454 nm dalga boyundaki ışık, gerekli radikal başlatmayı sağlamaz.
- d:** Bisiklik guanidin bazı **TBD**, 1,5,7-triazabisiklo[4.4.0]dek-5-en, $\text{C1CN2CCCN}=\text{C2NC1}$, bu radikal aşılama için uygun bir başlatıcı değildir.

7.8 — Aşılama yoğunluğu

Beer–Lambert yasası

$$A = \epsilon c \ell,$$

şeklinde; burada c , mol dm^{-3} cinsinden, film kalınlığı ℓ ise μm cinsindedir. Dolayısıyla $A/\epsilon = c\ell$ olur ve ortak kalınlık, derişim oranlarında sadeleşir.

Her aş grubu **bir imid grubu** içerir. Katsayı, imid grubu başına belirtilmiştir; bu nedenle imid grubunun iki karbonil grubu ayrı ayrı sayılmamalıdır.

Aşı grupları için,

$$c_g \ell = \frac{0.451}{2.67} = 0.168914 \text{ mol dm}^{-3} \mu\text{m}.$$

Polietilenin metilen grupları için,

$$c_{\text{CH}_2} \ell = \frac{0.904}{0.021} = 43.0476 \text{ mol dm}^{-3} \mu\text{m}.$$

Her etilen tekrar birimi, polietilen tekrar parçası $[\text{*}]\text{CC}[\text{*}]$ ile gösterilen iki ana zincir karbon atomu içerir. Tekrar birimi başına iki metilen grubu kullanılarak,

$$X_g = \frac{c_g}{c_{\text{CH}_2}/2} = \frac{2(0.451/2.67)}{0.904/0.021} = 0.00784777.$$

Böylece,

$$X_g \approx 7.8 \times 10^{-3} = 0.78\%.$$

Her aş grubu başına ana zincirdeki bir metilenin metine dönüşmesini hesaba katan küçük düzeltme,

$$X_g = \frac{2c_g}{c_{\text{CH}_2} + c_g} = 0.00781709,$$

sonucunu verir; bu değer de yuvarlandığında aynı sonucu verir.

7.9 — Bir çapraz bağın parçası olmayan aş grupları

Eklenen çapraz bağlayıcı, **1,4-bis(4-metil-1,3,2-dioksaborolan-2-il)benzendir**:



Polimerde kalan bir çapraz bağlayıcı, **bir aş grubuna** veya **iki aş grubuna** bağlı olabilir. Yalnızca ikinci durum, aş grupları arasında bir köprü oluşturur.

Hiçbir aş grubuna bağlı olmayan çapraz bağlayıcılar küçük moleküllerdir ve uzaklaştırılmıştır.

Şu tanımları yapalım:

- g : imid grupları üzerinden ölçülen toplam aş grubu derişimi;
- m : monosüstitüe benzen halkalarının derişimi;
- d : disüstitüe benzen halkalarının derişimi;
- s : bir aş grubuna bağlı çapraz bağlayıcı moleküllerinin derişimi;
- b : iki aş grubuna bağlı çapraz bağlayıcı moleküllerinin derişimi.

Kalan her monosüstitüe benzen halkası, bir aş grubuna bağlı başlangıçtaki bir fenilboronata aittir. Polimerde kalan her disüstitüe halka, bir çapraz bağlayıcı molekülüne aittir. Dolayısıyla,

$$g = m + s + 2b, \quad d = s + b.$$

Çözüldüğünde,

$$b = g - m - d, \quad s = 2d - g + m.$$

Çapraz bağlanmamış aş grupları, başlangıçtaki fenilboronatını koruyan gruplar ile yalnızca bir aş grubuna bağlı olan bir çapraz bağlayıcıya bağlı gruplardan oluşur:

$$g_{nc} = m + s = 2m + 2d - g.$$

Ölçülen büyüklükler

$$g\ell = \frac{0.451}{2.67} = 0.168914,$$

$$m\ell = \frac{0.022}{0.28} = 0.0785714,$$

$$d\ell = \frac{0.042}{0.68} = 0.0617647,$$

olup tümü $\text{mol dm}^{-3} \mu\text{m}$ cinsindendir.

Bunlar şu değerleri verir:

$$b\ell = 0.0285777, \quad s\ell = 0.0331870.$$

Buna göre,

$$p_{nc} = 100 \frac{m + s}{g}$$

$$= 100 \left[\frac{2(0.022/0.28) + 2(0.042/0.68)}{0.451/2.67} - 1 \right]$$

$$= 66.16 \dots \%$$

Dolayısıyla,

$$p_{nc} \approx 66\%.$$

Yalnızca monosüstitüe benzen gruplarını saymak, tek bir aşı grubuna bağlı çapraz bağlayıcı moleküllerini taşıyan aşı gruplarını gözden geçirir.

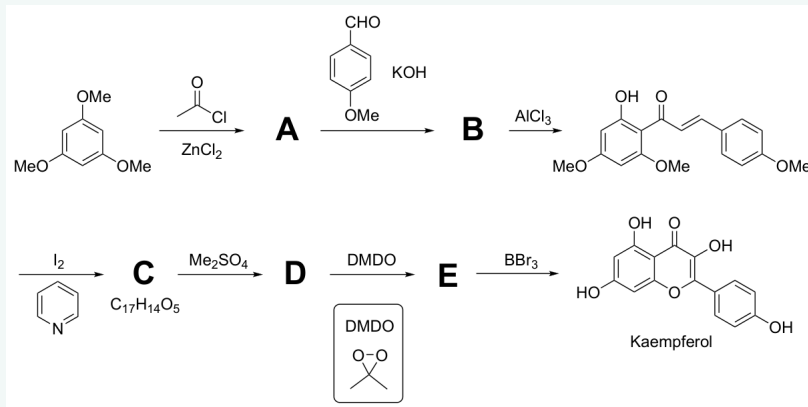
Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 8: Aspir

Suudi kültüründe aspir içeceği, sakinleştirici etkileri nedeniyle kullanılan geleneksel bir şifa kaynağıdır.



Sağlığa yararlı bileşenlerinden biri kemferoldür. Aşağıdaki şema, bu bileşiğin total sentezini göstermektedir.

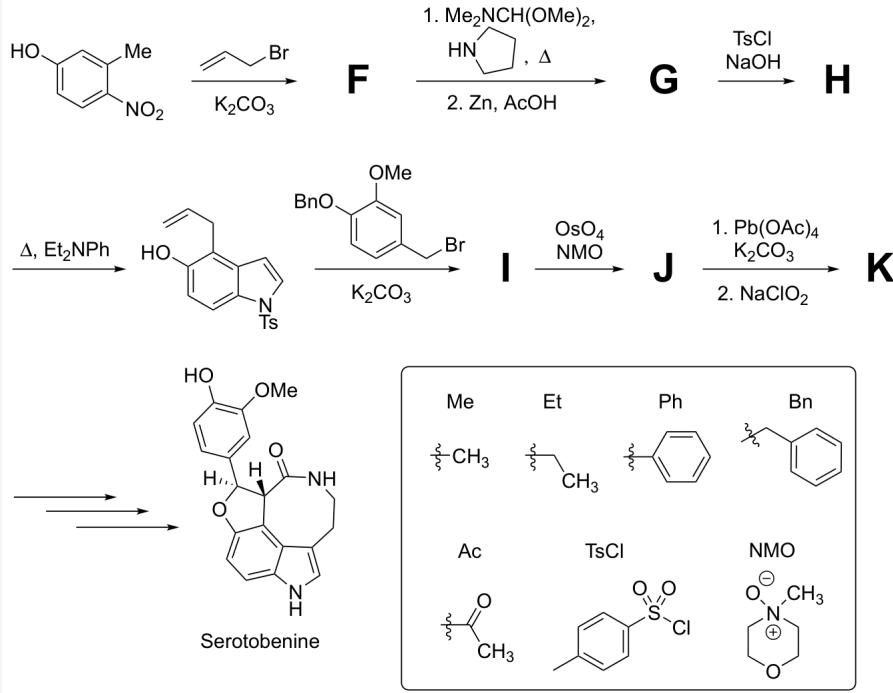


İpuçları:

- **C**, üç halkalı bir sisteme sahiptir. Ayrıca, kendisinden önceki bileşikle aynı sayıda hidroksil grubuna sahiptir.
- **C**'den **D**'ye geçiş basamağı, DMDO ile istenmeyen herhangi bir tepkimeyi önlemek için gereklidir.
- DMDO bir hidroksilleme reaktifidir.

8.1. A–E bileşiklerinin yapılarını çiziniz. 15 puan

Aspirde bulunan, kendine özgü beş halkalı bir indol alkaloidi olan serotobenin, antimikrobiyal özelliklere sahiptir. Total sentezi aşağıda gösterilmiştir:

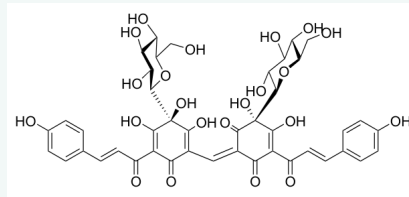


İpuçları:

- **G**, halkalarından biri heterohalka olan iki halkalı bir bileşiktir.
- **H**, amin bazı varlığında ısıtıldığında izomerleşir.
- **K**, **J**'de yeni oluşan fonksiyonel grubun yükseltgenerek parçalanmasının bir ürünüdür. **K**, 12 ppm'de bir ^1H NMR sinyali verir.

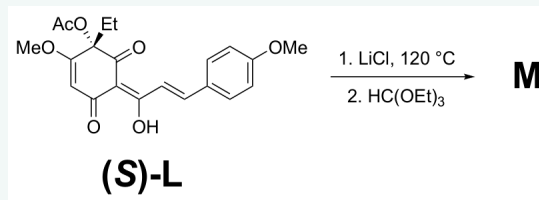
8.2. F–K bileşiklerinin yapılarını çiziniz. 18 puan

Kartamin, aspire kırmızı rengini verir.



Kartamin

Kartaminin total sentezinde, yapının birleştirilmesi bir model substrat olan **L** üzerinde denenmiştir. **M**'nin kartaminin çekirdek yapısına benzediğine dikkat ediniz.



8.3. M bileşiğinin yapısını stereokimyasını da içerecek şekilde çiziniz. (İpucu: Metanol- d_4 içinde alınan ^1H NMR spektrumlarında **L** 11, **M** ise 10 farklı proton sinyali verir). 5 puan

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

8.1.

- **A** — 1-(2,4,6-Trimetoksifenil)etan-1-on veya 2,4,6-trimetoksiasetofenon.
SMILES: CC(=O)c1c(OC)cc(OC)cc1OC
- **B** — (2E)-3-(4-Metoksifenil)-1-(2,4,6-trimetoksifenil)prop-2-en-1-on.
SMILES: COc1ccc(/C=C/C(=O)c2c(OC)cc(OC)cc2OC)cc1
- **C** — 5-Hidroksi-7,4'-dimetoksiflavan.
SMILES: O=c1cc(-c2ccc(OC)cc2)oc2cc(OC)cc(O)c12

- **D — 5,7,4'-Trimetoksiflavon.**

SMILES: O=c1cc(-c2ccc(OC)cc2)oc2cc(OC)cc(OC)c12

- **E — 3-Hidroksi-5,7,4'-trimetoksiflavon** veya kemferol 5,7,4'-trimetil eter.

SMILES: O=c1c(O)c(-c2ccc(OC)cc2)oc2cc(OC)cc(OC)c12

8.2.

- **F — Allil 3-metil-4-nitrofenil eter.**

SMILES: C=CCOc1cc(C)c([N+](=O)[O-])cc1

- **G — 5-(Alliloksi)-1H-indol.**

SMILES: C=CCOc1ccc2[nH]ccc2c1

- **H — 5-(Alliloksi)-1-tosil-1H-indol.**

SMILES: C=CCOc1ccc2n(S(=O)(=O)c3ccc(C)cc3)ccc2c1

- **I — 4-Allil-5-[(4-benziloksi-3-metoksibenzil)oksi]-1-tosil-1H-indol.**

SMILES: C=CCc1c(OCc2cc(OC)c(OCc3ccccc3)cc2)ccc2n(S(=O)(=O)c3ccc(C)cc3)ccc12

- **J — Rasemik 3-{5-[(4-benziloksi-3-metoksibenzil)oksi]-1-tosil-1H-indol-4-il}propan-1,2-diol.**

SMILES: OCC(O)Cc1c(OCc2cc(OC)c(OCc3ccccc3)cc2)ccc2n(S(=O)(=O)c3ccc(C)cc3)ccc12

Alkol grubunu taşıyan stereomerkezin konfigürasyonunun belirtilmemiş olması, rasemik ürünü temsil eder.

- **K — 2-{5-[(4-Benziloksi-3-metoksibenzil)oksi]-1-tosil-1H-indol-4-il}asetik asit.**

SMILES: O=C(O)Cc1c(OCc2cc(OC)c(OCc3ccccc3)cc2)ccc2n(S(=O)(=O)c3ccc(C)cc3)ccc12

8.3.

- **M — Enol-O-demetillemiş (S)-L'nin homokiral, metin köprüsüyle bağlanmış kartamin modeli dimeri** olup molekül formülü $C_{41}H_{38}O_{14}$ 'tür. Başlangıçtaki her iki stereomerkez de konfigürasyonunu korur.

Bu gösterimde her iki stereomerkezi de **S** olan nötr bir keto-enol tautomeri şu şekilde belirtilir:

CC[C@@]1(OC(C)=O)C(=O)/C(=C(/O)\C=C\c2ccc(OC)cc2)C(=O)/C(=C/C2=C(O)[C@](CC)(OC(C)=O)C(=O)/C(=C(/O)\C=C\c3ccc(OC)cc3)C2=O)C1=O

Yapıyı çizmek için iki **L** molekülünün her birindeki **halka enol eterini** demetilleyin; ardından başlangıçta proton taşıyan halka alken karbonlarını tek bir metin karbonu üzerinden bağlayınız. Merkezdeki konjuge bölümü, komşu karbonil/enol düzeni yukarıda kodlandığı şekilde olacak biçimde

$C_{ring} = CH - C_{ring}$ olarak gösteriniz. Her iki asetoksi grubunu, her iki etil grubunu ve her iki aril metoksi grubunu koruyunuz.

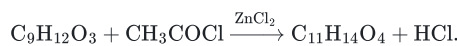
Çözüm

8.1. A-E'nin belirlenmesi

A: Friedel-Crafts açılması.

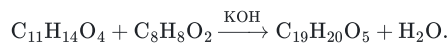
Başlangıç maddesi olan 1,3,5-trimetoksibenzenin süstitüe olmamış üç konumu eşdeğerdir. Asetilleme ile bunlardan birine bir asetil grubu bağlanır ve **A**, yani 2,4,6-trimetoksiasetofenon oluşur.

Denkleştirilmiş organik dönüşüm şöyledir:



B: Claisen-Schmidt kondenzasyonu.

Baz, **A**'nin enolatını oluşturur; bu enolat aldehit karboniline katılır. Su ayrılması sonucunda, ağırlıklı olarak *E* konfigürasyonuna sahip konjuge kalkon **B** oluşur:



Karbonil, trimetoksifenil halkasına bağlı kalır.

C: Ek bir demetillenmenin eşlik ettiği halkalaşma.

$AlCl_3$ basamağında gösterilen ürün (**2E**)-1-(2-hidroksi-4,6-dimetoksifenil)-3-(4-metoksifenil)prop-2-en-1-on'dur:

COc1ccc(/C=C/C(=O)c2c(O)cc(OC)cc2OC)cc1

Bu bileşiğin orto konumundaki fenolik oksijeni, yükseltgen halkalaşma sırasında heterohalkanın oksijeni hâline gelir. Kalkonun karbonil karbonu, α-karbonu ve β-karbonu, sırasıyla flavonun C4, C3 ve C2 karbonları olur.

Yalnızca halkalaşma gerçekleşseydi, $C_{18}H_{16}O_5$ formüllü ve **serbest hidroksil grubu içermeyen** bir trimetoksiflavon oluşurdu. Ancak **C**'nin formülü $C_{17}H_{14}O_5$ olmalı ve bir hidroksil grubu içermelidir. Bu nedenle, bir metoksi grubu daha demetillenmelidir.

Karbonile göre orto konumunda kalan metoksi grubu, flavonun **5-hidroksil grubuna** dönüşür. Dolayısıyla **C**, 5-hidroksi-7,4'-dimetoksiflavondur. Bu yapı, bileşiğin formülünü ve üç halkasının tümünü açıklar.

D: Fenolik hidroksil grubunun korunması.

Dimetil sülfat, 5-hidroksil grubunu metilleyerek **D**'yi, yani 5,7,4'-trimetoksiflavonu verir. Koruma, bir sonraki basamakta serbest fenolün istenmeyen yükseltgenmesini önler.

E: C3'te hidroksilleme.

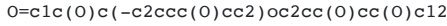
DMDO, flavonun C3 konumuna hidroksil grubunu ekleyerek **E**'yi, yani 3-hidroksi-5,7,4'-trimetoksiflavonu verir.

Denkleştirilmiş oksijen aktarımı denklemi şöyledir:



Burada oksijen vericisi **dimetildioksiran**, CC1(C)OO1, indirgenme ürünü ise **aseton**, CC(=O)C'dir.

Son olarak, BBr₃ üç metil eterini parçalar. Mevcut 3-hidroksil grubu korunur ve **kemferol**, yani 3,5,7,4'-tetrahidroksiflavon oluşur:



8.2. F–K'nin belirlenmesi

F: Fenolik O-allilleme.

Potasyum karbonat fenoksiti oluşturur; fenoksit, allil bromürdeki bromürün yerini alır. Böylece allil eteri **F** elde edilir. Metil ve nitro grupları değişmeden kalır.

G: Leimgruber–Batcho indol sentezi.

Komşu metil ve nitro grupları, gerekli orto-nitrotoluen düzenini sağlar.

Asetal/pirolidin ile işlem, metil sübstituentini enamin içeren iki karbonlu bir yan zincire dönüştürür. Ardından asetik asit içindeki çinko nitro grubunu indirger; bu da molekül içi halka kapanmasını ve aromatik indolün oluşmasını sağlar.

Başlangıçta nitro grubunu taşıyan aromatik karbon, indolün C7a karbonu olurken, başlangıçta metil grubunu taşıyan aromatik karbon C3a olur. Sonuç olarak, alliloksi sübstitüenti **C5** konumundadır ve **G**'nin 5-(alliloksi)-1H-indol olduğu belirlenir.

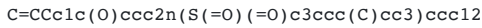
H: İndolün N atomunun korunması.

Tosil klorür, indolün N–H hidrojeninin yerine bir tosil grubu sağlar. Oksijen zaten allil eteri olarak korunmuş olduğundan **H**, **G**'nin N-tosil türevidir.

I'nın oluşumu: Claisen çevrilmesi ve ardından O-benzilleme.

H'nin ısıtılması aromatik Claisen çevrilmesine yol açar: oksijene bağlı allil grubu komşu **C4** konumuna göç eder ve fenolik hidroksil grubu yeniden oluşur.

Gösterilen çevrilme ürünü **4-allil-5-hidroksi-1-tosil-1H-indol**'dür:



Ardından bu bileşiğin fenolik oksijeni, verilen sübstitüe benzil bromürdeki bromürün yerini alır. Benzil halkası 3 konumunda metoksi, 4 konumunda ise benziloksi grubu taşır ve böylece **I** oluşur.

J: Alkenin dihidroksillenmesi.

OsO₄/NMO sistemi, allil grubunun uç çift bağını bir visinal diol dönüştürür. Böylece sübstituent, allil grubundan 2,3-dihidroksipropil grubuna dönüşür:

- I**'da yan zincir halka–CH₂CH=CH₂ şeklindedir.
- J**'de ise halka–CH₂CH(OH)CH₂OH şeklindedir.

Katılma syn biçimindedir. Substrat ve reaktifler akiral olduğundan ve yalnızca bir stereomerkez olduğundan **J** rasemiktir.

K: Yükseltgen parçalanma ve ardından aldehidin yükseltgenmesi.

Kurşun tetraasetat, **J**'nin hidroksil taşıyan iki karbonu arasındaki bağı parçalar. Uç karbon, yapıda kalan yan zincirden ayrılır ve başlangıçtaki benzilik metilen üzerinden bağlı bir aldehit geride kalır.

Sodyum klorit bu aldehidi yükseltgeyerek karboksilik asit **K**'ye dönüştürür. Dolayısıyla **K**'deki sübstituent, halkaya doğrudan bağlı bir karboksil grubu değil, halka–CH₂CO₂H grubudur.

12 ppm'deki sinyal, bir karboksilik asit protonuyla uyumludur.

8.3. M'nin yapısı ve stereokimyası

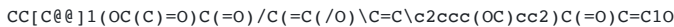
Bu açıklama için **L**'nin her bir halkasını, etil/asetoksi taşıyan stereomerkezi **C1** olarak alıp verilen çizimde saat yönünde ilerleyerek kendi içinde numaralandırınız. Buna göre:

- C2 ve C4 karbonil karbonlarıdır.
- C3, halka dışı enol yan zincirini taşır.
- Halkanın sol tarafındaki çift bağ C5=C6'dır ve metoksi grubu C6'dadır.

Demetillenme.

LiCl ile ısıtma, etkinleştirilmiş **C6 enol eterinden** metil grubunu koparır. Aril metoksi grubu ve asetoksi grubu korunur.

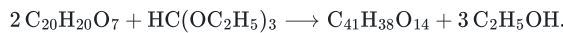
Protonlanma sonrasında oluşan (**S**)-**L**'nin **6-hidroksi analogu** şu SMILES gösterimine sahiptir:



Formülü C₂₀H₂₀O₇'dir.

Metin köprüsünün oluşumu.

Trietil ortoformat, bu tür iki birimin C5 karbonlarını birbirine bağlayan tek bir karbon sağlar. Etanol ayrılması, metin köprüsüyle bağlanmış konjuge dimeri oluşturur:



Cevapta belirtilen tautomerde:

- Birinci halka, köprüye uzanan bir C5=CH bağına ve bir C6 karboniline sahiptir.
- İkinci halka, C5' üzerinden köprüye tek bağla bağlanır ve C5'=C6'–OH yapısını korur.
- Başlangıçtaki her iki halka dışı enol yan zinciri de **L**'deki gibi gösterilmeye devam eder.
- Merkezdeki çift bağ, SMILES gösteriminde kodlanan *Z* düzenine sahiptir.

Böylece kartaminde bulunan, metin köprüsüyle bağlanmış aynı konjuge halka iskeleti oluşur.

Stereokimya.

Her iki dönüşümde de asetoksi/etil taşıyan stereomerkezlerden herhangi birindeki bir bağ kopmaz. Dolayısıyla her iki merkez de mutlak konfigürasyonunu korur. Cevapta kullanılan belirli tautomerde her ikisi de **S**'dir. Başlangıçtaki yan zincir alkenlerinin **E** geometrileri de korunur.

NMR ipucuyla karşılaştırma.

Metanol- d_4 içinde değişebilir hidroksil protonları sayılmaz. Etil grubunun metilen hidrojenleri, komşu stereomerkez nedeniyle diastereotopiktir.

M için hızlı keto-enol değişimi, iki yarısındaki karşılık gelen çevreleri NMR zaman ölçeğinde eşdeğer hâle getirir.

Proton çevresi	L'deki sinyaller	M'deki sinyaller
Para-disüstitüe fenil halkası	2	2
Yan zincir alken hidrojenleri	2	2
Aril metoksi grubu	1	1
Halka enol eterinin metoksi grubu	1	0
Asetoksi metil grubu	1	1
Etil grubunun metil grubu	1	1
Etil grubunun diastereotopik metilen hidrojenleri	2	2
Başlangıçtaki halka C5-H	1	0
Yeni köprü metin hidrojeni	0	1
Toplam	11	10

Öngörülen sayılar, soruda verilen her iki değerle de uyumludur.

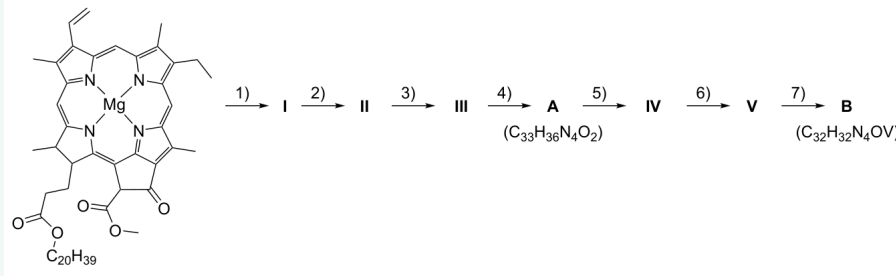
Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 9: Porfirin kompleksleri

Bölüm A. Petroldeki metaller

Başlıca hidrokarbonlardan oluşan Suudi Arabistan petrolü, porfirin kompleksleri içinde vanadyum gibi elementler içerir; bu da petrolün biyolojik kökenine işaret eder.

Vanadyum kompleksi **B**'nin petrolde klorofilden aşağıdaki şemaya göre oluştuğu düşünülmektedir:

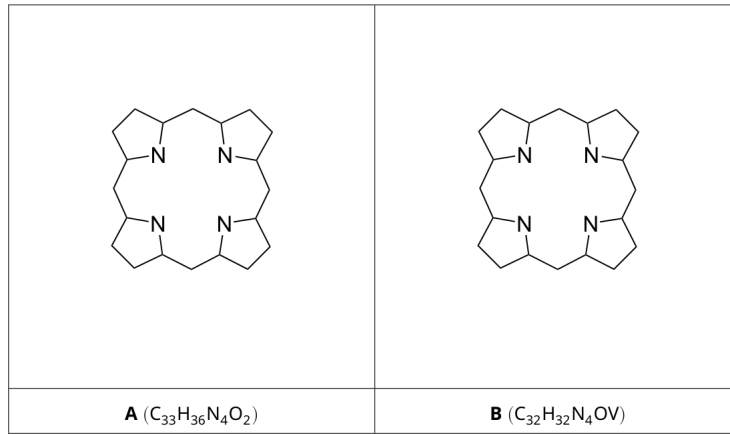


Basamak	Adı
1)	Demetalasyon
2)	Hidroliz
3)	Dekarbometoksilasyon
4)	İndirgenme
5)	Aromatizasyon
6)	Dekarboksilasyon
7)	Metal şelasyonu

9.1 a–e molekül formüllerini (cevap kâğıdında verilmiştir) **I–V** ara ürünleriyle eşleştiriniz. **4.0 puan**

a	b	c	d	e
$C_{32}H_{34}N_4$	$C_{55}H_{74}N_4O_5$	$C_{33}H_{34}N_4O_3$	$C_{33}H_{34}N_4O_2$	$C_{35}H_{36}N_4O_5$

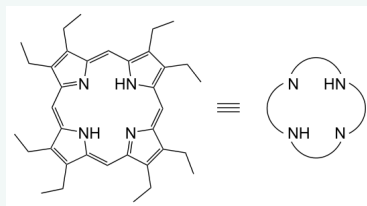
9.2 Önceden çizilmiş porfirin iskeletini kullanarak **A** ara ürününün ve vanadyum kompleksi **B**'nin yapılarını çiziniz. (Yapınızı/yapılarınızı yeniden çizmek için yeni bir şablona ihtiyacınız olursa lütfen gözetmenden isteyiniz.) **7.0 puan**



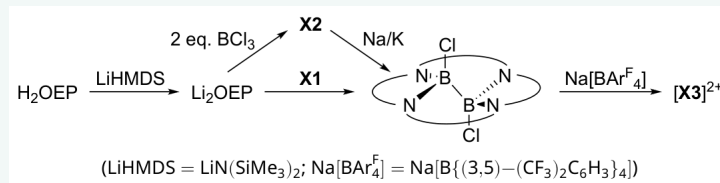
9.3 B'deki vanadyumun yükseltgenme basamağını belirtiniz. 1.0 puan

Bölüm B. Porfirinin ametal kompleksleri

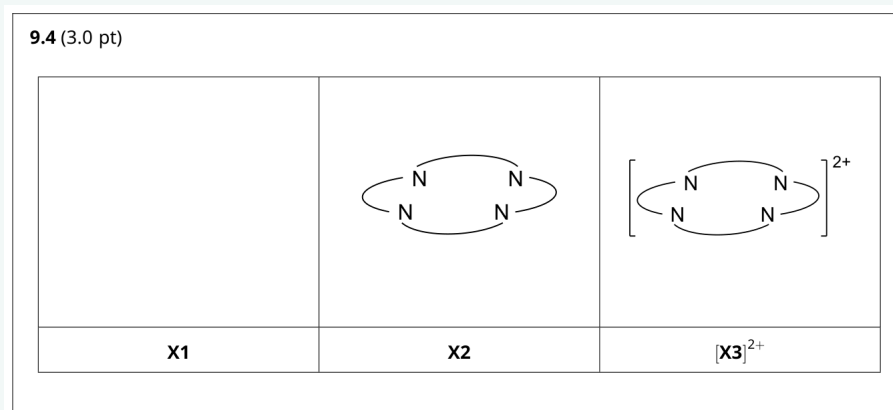
Porfirinlerin yalnızca metallerle değil, bor ve fosfor gibi bazı ametallerle de şelat tipi kompleksler oluşturduğu bilinmektedir. Oktaetilporfirin (H_2OEP), doğal porfirinleri modellemek ve porfirin komplekslerini incelemek için sıklıkla kullanılır. Aşağıdaki yapıya sahiptir ve şu şekilde gösterilebilir:



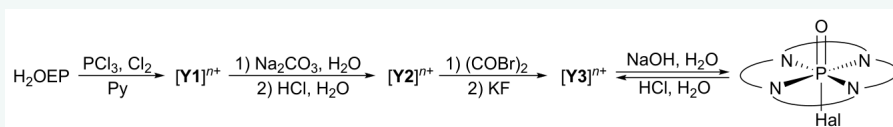
İki pozitif yüklü düzlemsel bor porfirin kompleksi $[X_3]^{2+}$ 'yi elde etmek için öncül olarak ya BCl_3 ya da başka bir ikili bileşik olan **X1** kullanılabilir:



9.4 X1'in, ara kompleks X2'nin ve ürün $[X_3]^{2+}$ 'nin yapılarını çiziniz. 3.0 puan



Fosfor, $[Y_1]^{n+}$, $[Y_2]^{n+}$ ve $[Y_3]^{n+}$ katyonik porfirin komplekslerini oluşturur. $[Y_3]^{n+}$ kompleksinin simetri düzlemi sayısı, $[Y_1]^{n+}$ ve $[Y_2]^{n+}$ komplekslerininkinden bir eksiktir (simetriyi değerlendirirken OEP ligandındaki etil sübstituentlerini göz ardı ediniz). Burada piridin (Py) bazık çözücü olarak kullanılır; "Hal", F, Cl veya Br halojenlerinden biridir:



9.5 Şunları belirtiniz: a) fosfor porfirin komplekslerinin " $n+$ " yükü; b) $[Y_1]^{n+}$ kompleksinin sahip olduğu simetri düzlemlerinin sayısı $N(\sigma)$. 2.0 puan

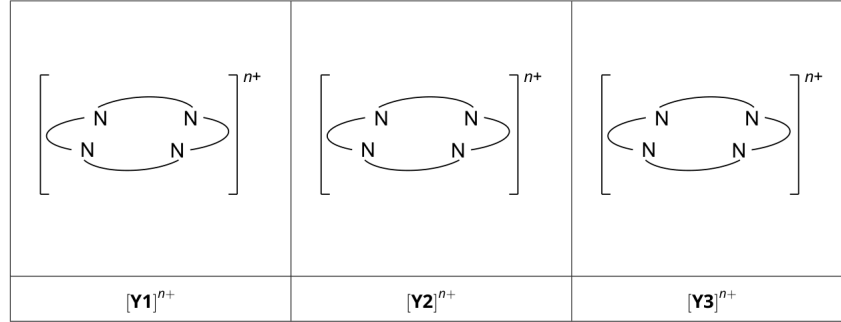
9.5 (2.0 pt)

a) $n+ =$

b) $N(\sigma) =$

9.6 $[Y_1]^{n+}$, $[Y_2]^{n+}$ ve $[Y_3]^{n+}$ 'nin yapılarını çiziniz. 4.0 puan

9.6 (4.0 pt)

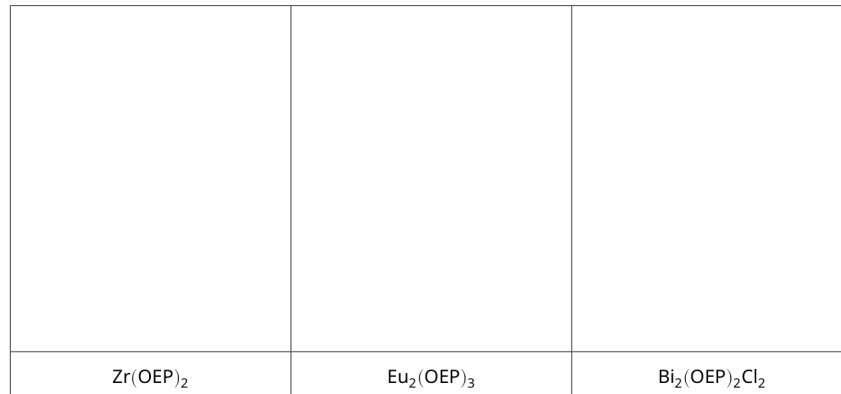


Bölüm C. Porphirin sandviçleri

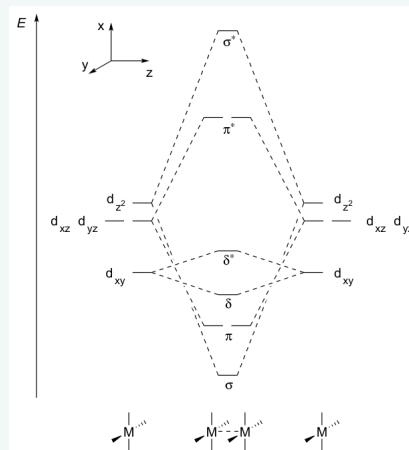
Porfirin sandviç tipi kompleksler, birden fazla porfirin halkasının birbirine göre hizalanmasıyla oluşur. Her biri en az 3 simetri düzlemine sahip olan $Zr(OEP)_2$, $Eu_2(OEP)_3$ ve $Bi_2(OEP)_2Cl_2$ bunlara örnektir. OEP ligandındaki boşluğun boyutunun yaklaşık 4.0 Å ve bu komplekslerdeki ortalama metal-N uzaklıklarının sırasıyla 2.4, 2.5, 2.3 Å olduğunu dikkate alınız.

9.7 $Zr(OEP)_2$, $Eu_2(OEP)_3$ ve $Bi_2(OEP)_2Cl_2$ için yapılar öneriniz. OEP ligandının basitleştirilmiş bir gösterimini kullanabilirsiniz. 3.0 puan

9.7 (3.0 pt)

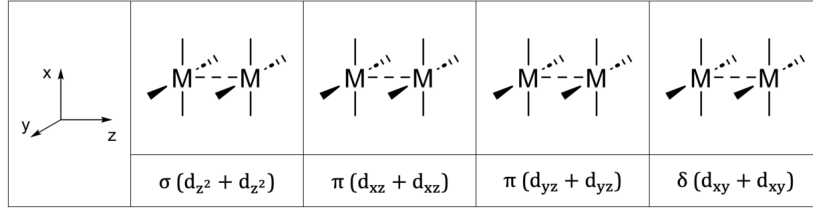


Porfirin sandviç tipi komplekslerin bir başka türü, tekli veya çoklu metal-metal bağları içeren metal-porfirin dimerleridir. Örneğin $[Ru(OEP)]_2$, bir Ru-Ru çift başına sahiptir (yalnızca d elektronları dikkate alındığında). Aşağıda $[M(\text{porphyrin})]_2$ tipindeki örtüşük bir dimerin moleküler orbital diyagramı verilmiştir ($d_{x^2-y^2}$ orbitalleri yüksek enerjili olduğundan bunlar arasındaki etkileşim dikkate alınmamıştır):



9.8 $\sigma(d_{z^2} + d_{z^2})$, $\pi(d_{xz} + d_{xz})$, $\pi(d_{yz} + d_{yz})$ ve $\delta(d_{xy} + d_{xy})$ bağ orbitallerini belirtilen koordinat sistemine göre çiziniz. **4.0 puan**

9.8 (4.0 pt)



9.9 Örtüşük konformasyondaki şu komplekslerin metal–metal bağ mertebelerini hesaplayınız: $[\text{Mo}(\text{OEP})]_2$, $[\text{Ir}(\text{OEP})]_2$, $[\text{Re}(\text{OEP})]_2^+$. **3.0 puan**

$[\text{Mo}(\text{OEP})]_2$	$[\text{Ir}(\text{OEP})]_2$	$[\text{Re}(\text{OEP})]_2^+$

7, 8 ve 9 d elektronu içeren metal–porfirin dimerlerinde genellikle örtüşük konformasyon tercih edilir. Diğer durumlarda bu kompleksler, porfirin halkalarının birbirine göre 45° döndüğü çapraz konformasyonda daha karardır.

9.10 Örtüşük konformasyonun çapraz konformasyona dönüşümü sırasında her bir orbital etkileşimi türü için yarılmının (yani karşı bağ ve bağ orbitalleri arasındaki enerji farkının) nasıl değiştiğini seçiniz:

- a) artar;
- b) değişmez;
- c) azalır (sıfıra inmez);
- d) sıfıra iner.

4.0 puan

9.10 (4.0 pt)

σ/σ^*	π/π^*	δ/δ^*
☐ a ☐ b ☐ c ☐ d	☐ a ☐ b ☐ c ☐ d	☐ a ☐ b ☐ c ☐ d

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

Burada L^{2-} , oktaetilporfirinato ligandı OEP^{2-} 'yi belirtir. Ayrıntılı yapı açıklamaları ve SMILES gösterimleri Çözüm bölümünde verilmiştir.

- 9.1: I = b, II = e, III = c, IV = d, V = a.
- 9.2: A, 13^1 -deoksipirofeoforbit a'dır: fitil esteri hidroliz edilir, metoksikarbonil sübstitüenti uzaklaştırılır ve halka ketonu bir metilen grubuna dönüşür. B, bunun aromatize olmuş, dekarboksile olmuş oksovanadyum(IV) kompleksidir; vinil grubu değişmeden kalır.
- 9.3: +4.
- 9.4: X1, dibor tetraklorür, $\text{Cl}_2\text{B}-\text{BCl}_2$ 'dir. X2, her B başına iki komşu N donörü içeren ve B-B bağı bulunmayan $\text{L}(\text{BCl}_2)_2$ 'dir. $[\text{X}_3]^{2+}$, B-B tek bağını koruyan düzlemsel $[\text{LB}_2]^{2+}$ 'dir.
- 9.5: a) $n+ = 1+$; b) $N(\sigma) = 5$.
- 9.6: $[\text{Y}_1]^+ = [\text{P}(\text{L})\text{Cl}_2]^+$, $[\text{Y}_2]^+ = [\text{P}(\text{L})(\text{OH})_2]^+$ ve $[\text{Y}_3]^+ = [\text{P}(\text{L})(\text{OH})\text{F}]^+$. Her birinde birbirine trans konumda iki aksel ligand bulunur.
- 9.7: ZrL_2 : koordinasyon sayısı sekiz olan iki katlı bir sandviç. Eu_2L_3 : her komşu kat çifti arasında koordinasyon sayısı sekiz olan bir Eu bulunan üç katlı bir sandviç. $\text{Bi}_2\text{L}_2\text{Cl}_2$: iki köprü klorür içeren $\text{LBi}(\mu\text{-Cl})_2\text{BiL}$.
- 9.8: Yapıcı uç uca d_{z^2} örtüşmesi σ 'yı; xz ve yz düzlemlerindeki yapıcı yanal örtüşme iki π orbitalini; dört loblu yüz yüze d_{xy} örtüşmesi ise δ 'yı verir.
- 9.9: Sırasıyla 4, 1, 3.5.
- 9.10: $\sigma/\sigma^* : b$; $\pi/\pi^* : b$; $\delta/\delta^* : d$.

Çözüm

Aşağıdaki SMILES gösterimleri bağlanma düzenini belirtir. Koordinatif bağlar $\rightarrow$ kullanılarak yazılmıştır; koordinasyon geometrileri ayrıca açıklanmıştır. Bir SMILES gösteriminde yer alan formal yükler, mutlaka yükseltgenme basamakları anlamına gelmez. Verilen çizimlerde belirtilmeyen stereokimya burada da belirtilmemiştir.

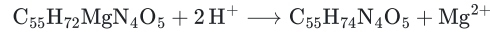
9.1 — Molekül formüllerinin eşleştirilmesi

Başlangıçtaki klorofilin formülü $C_{55}H_{72}MgN_4O_5$ 'tir.

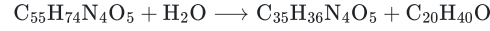
Ara ürün	Formül	Seçenek	Tanımlama
I	$C_{55}H_{74}N_4O_5$	b	Feofitin a
II	$C_{35}H_{36}N_4O_5$	e	Feoforbit a
III	$C_{33}H_{34}N_4O_3$	c	Pirofeoforbit a
IV	$C_{33}H_{34}N_4O_2$	d	Aromatize olmuş A
V	$C_{32}H_{34}N_4$	a	Dekarboksile olmuş IV, B'nin metal içermeyen ligandı

Atom denklikleri her eşleştirmeyi açıklar:

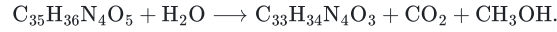
1. **Demetalasyon:** merkezdeki Mg^{2+} yerine N'ye bağlı iki hidrojen yerleştirilir.



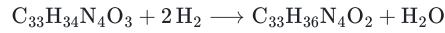
2. **Hidroliz:** fitil esterini parçalanarak $-OC_{20}H_{39}$ yerine $-OH$ geçirilir.



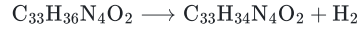
3. **Dekarbometoksilasyon:** halkanın $-CO_2CH_3$ sübstitüenti yerine H geçirilir. Atom denklığı sağlanmış bir hidroliz/dekarboksilasyon gösterimi şöyledir:



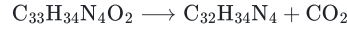
4. **İndirgenme:** geriye kalan halka ketonu bir metilen grubuna dönüştürülür.



5. **Aromatizasyon:** indirgenmiş pirol halkasından iki hidrojen uzaklaştırılır.



6. **Dekarboksilasyon:**



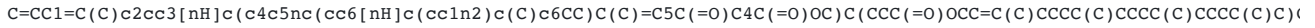
7. **Vanadil şelasyonu:**



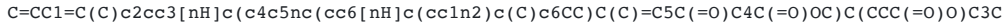
4–5. basamaklardaki H_2 terimleri net redoks denkliklerini ifade eder; gerçekte kullanılan indirgen ve yükseltgen reaktifler belirtilmemiştir.

Bunlara karşılık gelen yapısal SMILES gösterimleri şöyledir:

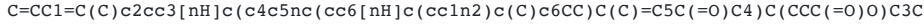
- **I, feofitin a,** geleneksel fitil bağlanma düzeni kullanılarak:



- **II, feoforbit a:**



- **III, pirofeoforbit a:**



- **IV, A'nın aromatize olmuş türevi:**



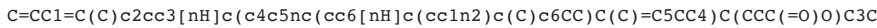
- **V, IV'ün dekarboksile olmuş türevi:**



9.2 — A ve B'nin yapıları

A: 13^1 -deoksipirofeoforbit a, $C_{33}H_{36}N_4O_2$.

SMILES:



A'yı çizmek için başlangıçtaki klorofilin yönelimini ve çevresel sübstitüsyon düzenini koruyarak şu değişiklikleri yapınız:

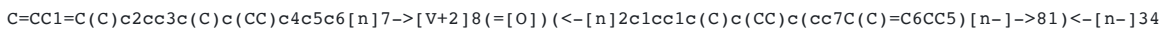
- Mg'yi uzaklaştırıp sağ üst ve sol alt azotlara H yerleştirerek serbest baz biçiminde bir klorin elde ediniz.
- Sol alttaki propiyonat esterini $-CH_2CH_2COOH$ 'ye dönüştürünüz.
- Kaynaşmış beş üyeli halkadaki metoksikarbonil sübstitüentini uzaklaştırıp yerine H yerleştiriniz.
- Bu halkanın $C=O$ grubunu CH_2 ile değiştiriniz.
- Sol üstteki vinil grubunu, sağ üstteki etil grubunu, dört metil grubunun tamamını ve sol alttaki pirol halkasının iki çevresel karbonu arasındaki doymuş bağı koruyunuz.

Böylece kaynaşmış beş üyeli halka, makrohalkanın başlangıç yapısındaki aynı iki konumunu birbirine bağlayan bir $-CH_2-CH_2-$ köprüsü içerir.

Formül, indirgenmenin kapsamını belirler: $C=O$ 'nun CH_2 ile değiştirilmesi, $C_{33}H_{34}N_4O_3$ 'ten $C_{33}H_{36}N_4O_2$ 'ye geçişi tam olarak açıklar. Vinil grubunun ayrıca hidrojenlenmesi, hidrojen sayısının gereğinden fazla olmasına yol açardı.

B: V'nin oksovanadyum(IV) kompleksi, $C_{32}H_{32}N_4OV$.

SMILES:



Çizimini A'dan elde etmek için:

1. Sol alttaki pirol halkasının iki doymuş çevresel karbonu arasına bir çift bağ ekleyerek porfirinin konjugasyon düzenini oluşturunuz.
2. $-CH_2CH_2COOH$ yerine $-CH_2CH_3$ geçiriniz.

3. İçteki iki N–H hidrojenini de uzaklaştırınız ve dört azotun tamamını V'ye koordine ediniz.
 4. V=O şeklinde çizilen uç konumlu bir eksenel okso ligandı ekleyiniz.

Koordinasyon geometrisi yaklaşık olarak **kare piramidal**dir: dört porfirin azotu tabandaki donör kümesini oluşturur ve oksijen eksenel konumu işgal eder. Çevresel vinil grubu değişmeden kalır.

9.3 — Vanadyumun yükseltgenme basamağı

Porfirinato ligandının yükü -2 , okso ligandının yükü de -2 'dir. **B** nötr olduğundan,

$$x - 2 - 2 = 0, \quad \boxed{x = +4}.$$

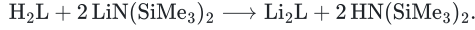
Dolayısıyla metal vanadyum(IV)'tür.

9.4 — Bor kompleksleri

L^{2-} , SMILES gösterimi aşağıda verilen **oktaetilporfirinato** ligandını belirtsin:

CCC1=C(CC)c2cc3[n-]c(cc4nc(cc5[n-]c(cc1n2)c(CC)c5CC)C(CC)=C4CC)c(CC)c3CC

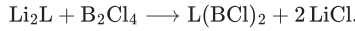
Önce içteki iki N–H grubunun protonları uzaklaştırılır:



X1, dibor tetraklorürdür, B_2Cl_4 .

SMILES: C1B(C1)B(C1)C1

Her B üzerinde iki uç konumlu klorür olacak şekilde bir B–B tek bağı çiziniz. Ligandın dilityum tuzuyla tepkimesi şöyledir:



Bu tepkime, soruda gösterilen B–B bağılı dikloro kompleksini doğrudan verir.

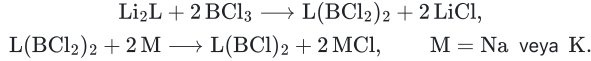
X2, bis(diklorobor) oktaetilporfirin kompleksidir, $L(BCl_2)_2$.

SMILES:

CCC1=C(CC)C2=[N+]3C1=Cc1c(CC)c(CC)c(n1[B-]3(C1)C1)C=C1C(CC)=C(CC)C3=[N+]1[B-](C1)(C1)n1c(c(CC)c(CC)c1=C3)=C2

Makrohalkanın içine iki B merkezi çiziniz. Biri soldaki iki komşu azota, diğeri sağdaki iki komşu azota bağlanır. Her B ayrıca **iki klorür** taşır; böylece yaklaşık tetrahedral koordinasyon oluşur. **X2'de B–B bağı yoktur**.

Oluşum ve indirgenme tepkimeleri şu şekilde denkleştirilir:



İkinci tepkime, her B'yi $+3$ yükseltgenme basamağından $+2$ 'ye indirger, her birinden bir klorür uzaklaştırır ve B–B bağı oluşturur.

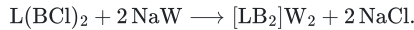
$[X_3]^{2+}$, **B–B bağılı dibor oktaetilporfirin dikatyonudur**, $[LB_2]^{2+}$.

SMILES:

CCC1=C(CC)C2=[N+]3B4B5n6c(c(CC)c(CC)c6=CC6=[N+]5C(=Cc5c(CC)c(CC)c(n54)C=C13)C(CC)=C6CC)=C2

Aynı komşu N çifti şelasyonunu çiziniz, kalan iki klorürü de uzaklaştırınız ve **B–B tek bağı**nı koruyunuz. İki B merkezi ve dört N donörü aynı düzlemde; her B'nin koordinasyon sayısı üçtür.

Soruda verilen zayıf koordine olan borat anyonunu W^- ile gösterirsek,



Klorür uzaklaştırılması ek bir indirgenme değildir; bu nedenle B–B bağ mertebesi artırmaz. Dibor porfirin dikatyonu için yük denkliği de

$$2(+2) + (-2) = +2$$

sonucunu verir.

9.5 — Fosfor komplekslerinin yükü ve simetrisi

Fosfor $+5$ yükseltgenme basamağındadır. Dianyonik bir porfirinato ligandı ve tek yüklü iki eksenel ligandla,

$$q = +5 - 2 - 1 - 1 = +1.$$

Dolayısıyla,

$$\boxed{n+ = 1+}.$$

Y1 için, birbirinin aynı iki eksenel klorür ve idealleştirilmiş süstitüe olmamış porfirin iskeleti D_{4h} simetrisi verir. Ayna düzlemleri şunlardır:

- porfirin düzlemi, σ_h ;
- karşılıklı N donörlerinden geçen iki düşey düzlem;
- bu N–P–N doğrultuları arasındaki açılar ikiye bölün iki ek düşey düzlem.

Böylece

$$\boxed{N(\sigma) = 1 + 2 + 2 = 5}.$$

9.6 — Fosfor yapıları

Üç katyonun tamamında P, dört porfirin azotuna koordine olmuştur; porfirin düzleminin karşılıklı iki tarafında iki ek ligand bulunur.

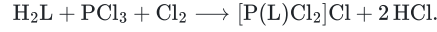
Tür	Tanımlama	Eksenel ligandlar
$[Y_1]^+$	Diklorido(oktaetilporfirinato)fosfor(V)	Cl ve Cl

Tür	Tanımlama	Eksenel ligandlar
[Y ₂] ⁺	Dihidroksido(oktaetilporfirinato)fosfor(V)	OH ve OH
[Y ₃] ⁺	Florido(hidroksido)(oktaetilporfirinato)fosfor(V)	F ve OH

P–N bağlarının kovalent, yük ayrışmalı gösterimleri kullanılarak yazılan SMILES gösterimleri şöyledir:

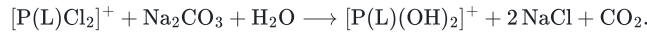
- [Y₁]⁺:
CCC1=C(CC)C2=[N+]3C1=Cc1c(CC)c(CC)c4n1[P-]31(Cl)(Cl)n3c(c(CC)c(CC)c3=CC3=[N+]1C(=C4)C(CC)=C3CC)=C2
- [Y₂]⁺:
CCC1=C(CC)C2=[N+]3C1=Cc1c(CC)c(CC)c4n1[P-]31(O)(O)n3c(c(CC)c(CC)c3=CC3=[N+]1C(=C4)C(CC)=C3CC)=C2
- [Y₃]⁺:
CCC1=C(CC)C2=[N+]3C1=Cc1c(CC)c(CC)c4n1[P-]31(O)(F)n3c(c(CC)c(CC)c3=CC3=[N+]1C(=C4)C(CC)=C3CC)=C2

Başlangıçtaki yükseltgenmeli yerleşme şu şekilde denkleştirilebilir:



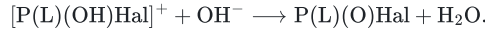
Piridin baz olarak davranır ve asidi tutar.

Hidroliz, eksenel klorürlerin yerine hidroksido ligandlarını geçirir. Karbonatı da içeren net denklem şöyledir:

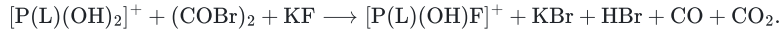


Asitle yapılan son işlem, **Y2** olarak gösterilen protonlanmış hidroksido biçimini oluşturur.

Y3 için belirleyici bilgi, baz etkisi altında nötr okso–halido kompleksine tersinir olarak dönüşmesidir. Bu nedenle **Y3**, bir **OH grubunu** korumalıdır:

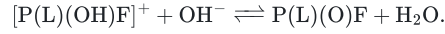


Son yer değiştirme reaktifi KF olduğundan, Hal = F'tir. Oksalil bromür/fluorür dizisinin atom denkliği sağlanmış toplam gösterimi şöyledir:



Bu, net bir denklittir; her bir elementer basamağa ilişkin bir iddia değildir.

Dolayısıyla son asit–baz karşılıklı dönüşümü şöyledir:



Nötr ürün **florido(okso)(oktaetilporfirinato)fosfor(V)**'tir. Yük ayrışmalı SMILES gösterimi şöyledir:



İstenen çizimde eksenel oksijeni P=O olarak gösteriniz.

Son olarak, **Y3**'teki farklı eksenel gruplar, bu grupların yerlerini birbirleriyle değiştirecek yatay ayna düzlemini ortadan kaldırır. İdealleştirilmiş geometride dört düşey ayna düzlemi korunur; bu da belirtilen tam bir düzlemsellik kaybı açıklar.

9.7 — Sandviç yapıları

Boşluğun yaklaşık yarıçapı şöyledir:

$$r \approx \frac{4.0}{2} = 2.0 \text{ Å}.$$

Verilen üç metal–N uzaklığının tamamı bu yarıçapı aştığından, önerilen yapılarda metaller tek tek N donör düzlemlerinin dışında yer almalıdır. Metalin merkez üzerinde bulunduğu ideal düzlemsel bir N donör karesi için,

$$h = \sqrt{d_{\text{M-N}}^2 - r^2}.$$

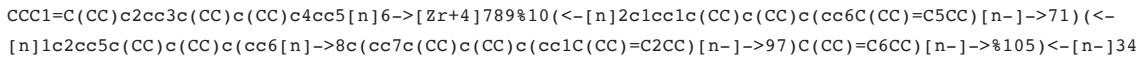
Metal	$d_{\text{M-N}}$	N donör düzleminin üzerindeki yaklaşık yükseklik h
Zr	2.4 Å	1.3 Å
Eu	2.5 Å	1.5 Å
Bi	2.3 Å	1.1 Å

Bunlar, yaklaşık boşluk boyutu kullanılarak yapılan geometrik tahminlerdir.

Zr(OEP)₂: bis(oktaetilporfirinato)zirkonyum(IV).

Zr, iki katın merkezleri arasında olacak şekilde, birbirine paralel ve yüz yüze iki porfirin katı çiziniz. Zr, her kattaki dört N donörünün tamamına bağlanır; böylece koordinasyon sayısı sekiz olur. N donör kareleri arasındaki 45°'lik dönme farkı, dört düşey ayna düzlemi içeren kare antiprizmatik bir düzen verir.

SMILES:



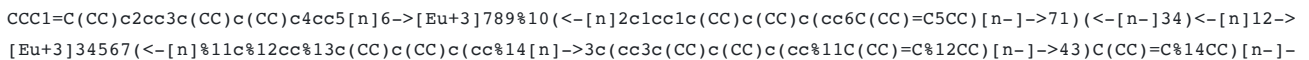
Eu₂(OEP)₃: tris(oktaetilporfirinato)diöropyum(III).

Şu sırayla üç paralel kat çiziniz:



Her Eu, komşu katların her birindeki dört azota bağlanır. Ortadaki porfirin, her yüzünde bir metal olacak şekilde iki metale de koordine olur. Dış katların hizalı olduğu ve orta katın 45° döndürüldüğü bir düzen, gerekli simetriyi sağlar.

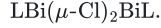
SMILES:



>5%13)<-[n]->83c4cc5c(CC)c(CC)c(cc1C(CC)=C(CC)c2cc1c(CC)c(CC)c(cc3C(CC)=C4CC)[n-]->9->61)[n-]->%10->75

$\text{Bi}_2(\text{OEP})_2\text{Cl}_2$: di- μ -klorido-bis[(oktaetilporfirinato)bismut(III)].

Her biri katlar arasındaki boşluğa doğru kaymış bir Bi'ye bağlanan iki paralel porfirin çiziniz. İki Bi atomunu **iki köprü klorür** aracılığıyla birleştirerek merkezde dört üyeli bir Bi_2Cl_2 halkası oluşturunuz:



Her Bi'nin dört N donörü ve iki klorür teması vardır. Katların örtüşük olduğu simetrik bir düzenin üç ayna düzlemi bulunur: Bi_2Cl_2 halkasının düzlemi, Bi-Bi ekseninden geçen ve bu düzleme dik olan bir düzlem ve porfirin katlarının tam ortasındaki düzlem. Bi-Bi bağı gerekli değildir.

SMILES:

CCC1=C(CC)c2cc3c(CC)c(CC)c4cc5[n]6->[Bi+3]78(<-[Cl-]->[Bi+3]9%10%11(<-[Cl-]->7)<-[n]7c%12cc%13c(CC)c(CC)c(cc%14[n]->9c(cc9c(CC)c(CC)c(cc7C(CC)=C%12CC)[n-]->%109)C(CC)=C%14CC)[n-]->%11%13)<-[n]2c1cc1c(CC)c(CC)c(cc6C(CC)=C5CC)[n-]->81)<-[n-]34

Yükseltgenme basamağı denlikleri sırasıyla şöyledir:

$$+4 + 2(-2) = 0, \quad 2(+3) + 3(-2) = 0, \quad 2(+3) + 2(-2) + 2(-1) = 0.$$

SMILES gösterimleri koordinasyon bağlanma düzenini kodlar; az önce açıklanan kat dönmelerini kodlamaz.

9.8 — Bağ orbitalleri

Metal-metal eksenini, basılı koordinat sisteminde sağa yönelen z eksenini olarak alınız. Orbital fazını belirtmek için iki renk veya $+/-$ işaretleri kullanınız. Her bağ yapan birleşimde **çekirdekler arası bölgede örtüşen loblar aynı fazda olmalıdır**.

Orbital	Ayrıntılı çizim açıklaması	M-M eksenini içeren düğüm düzlemleri
$\sigma(d_{z^2} + d_{z^2})$	Her metal üzerinde z boyunca iki lob ve xy düzleminde metalin çevresinde ters fazlı bir torus çiziniz. Birbirine bakan iki eksenel lob aynı fazdadır ve uç uca örtüşür.	Yok
$\pi(d_{xz} + d_{xz})$	Her metal üzerinde xz düzleminde, x ve z eksenleri arasına dört lob çiziniz. Çekirdekler arası bölgede, z ekseninin hem üstünde hem altında karşılıklı fazları eşleştiriniz; üst ve alt örtüşme bölgeleri ters fazlıdır.	yz
$\pi(d_{yz} + d_{yz})$	Benzer dört loblu orbitalleri yz düzleminde çiziniz. Çekirdekler arası bölgede y boyunca her iki tarafa karşılıklı fazları eşleştiriniz.	xz
$\delta(d_{xy} + d_{xy})$	Her metalin çevresinde, kendi xy düzleminde x ve y eksenleri arasına dört lob çiziniz. İki metaldeki karşılık gelen loblar, fazları eşleşecek şekilde yüz yüze örtüşür. Komşu çeyrek bölgeler ters fazlıdır.	xz ve yz

Bir atom orbitalinin genel işareti keyfidir. π birleşimleri için atom orbitallerinin bağlı fazlarını, soruda basılı olan "+" birleşimleri yapıcı olacak şekilde seçiniz.

9.9 — Metal-metal bağ mertebeleri

Her porfirinato ligandı -2 yük katkısı yapar. Verilen MO sıralaması şöyledir:

$$\sigma < \pi < \delta < \delta^* < \pi^* < \sigma^*,$$

burada her π düzeyi iki orbital içerir. Bağ mertebesi şöyledir:

$$\text{BO} = \frac{N_{\text{bonding}} - N_{\text{antibonding}}}{2}.$$

Kompleks	Metallerin yükseltgenme basamakları	Toplam d elektronu sayısı	Elektron yerleşimi	Bağ mertebesi
$[\text{Mo}(\text{OEP})]_2$	İki Mo(II)	$2(6 - 2) = 8$	$\sigma^2\pi^4\delta^2$	$(8 - 0)/2 = \boxed{4}$
$[\text{Ir}(\text{OEP})]_2$	İki Ir(II)	$2(9 - 2) = 14$	$\sigma^2\pi^4\delta^2(\delta^*)^2(\pi^*)^4$	$(8 - 6)/2 = \boxed{1}$
$[\text{Re}(\text{OEP})]_2^+$	Yükseltgenme basamakları toplamı +5	$2(7) - 5 = 9$	$\sigma^2\pi^4\delta^2(\delta^*)^1$	$(8 - 1)/2 = \boxed{3.5}$

Re katyonu için ortalama yükseltgenme basamağı $+2.5$ 'tir; pozitif yükü belirli bir metale atamak gerekli değildir.

9.10 — 45° 'lik dönmenin etkisi

σ/σ^* : **b, değişmez.**

d_{z^2} orbitali, metal-metal eksenini etrafında dönele simetriye sahiptir. Bu nedenle bir porfirinin z etrafında döndürülmesi σ etkileşimini değiştirmez.

π/π^* : **b, değişmez.**

Eş enerjili $\{d_{xz}, d_{yz}\}$ çiftinin her iki üyesi de dikkate alınmalıdır. Dönme, bu orbitallerin bazını şu şekilde değiştirir:

$$\begin{pmatrix} d'_{xz} \\ d'_{yz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_{xz} \\ d_{yz} \end{pmatrix}.$$

Bu işlem, mevcut π altuzayını veya onun bağ-karşı bağ yanılmasını değiştirmeden iki orbitali karıştırır. Aynı etiketli orbitaller arasındaki tek bir örtüşme azalsa da diğer π orbitaliyle çapraz örtüşme bunu telafi eder.

δ/δ^* : **d, sıfıra iner.**

Modelde tutulan d_{xy} temelli etkileşim için örtüşme şu şekilde değişir:

$$S_\delta(\theta) \propto \cos(2\theta).$$

Dolayısıyla 45° 'de,

$$S_\delta(45^\circ) \propto \cos 90^\circ = 0.$$

Pozitif ve negatif örtüşme katkıları birbirini götürür; dolayısıyla belirtilen modelde δ ve δ^* düzeyleri bağ yapmayan ve eş enerjili düzeylere dönüşür.

Bu, 7, 8 veya 9 d elektronunun neden örtüşük düzeni tercih ettirdiğini de açıklar: bu elektron yerleşimleri net bir δ bağı katkısı verir ve bu katkı çapraz düzene geçildiğinde kaybolur.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.