

IChO 2025

Teorik sorular ve çözümler · Dubai, Birleşik Arap Emirlikleri · 9 teori sorusu, tam çözümleriyle

eulersolve.org/icho/2025/

Soru 1: İzokaryofilen, kloven ve humulen

Toplam puanın %6'sı

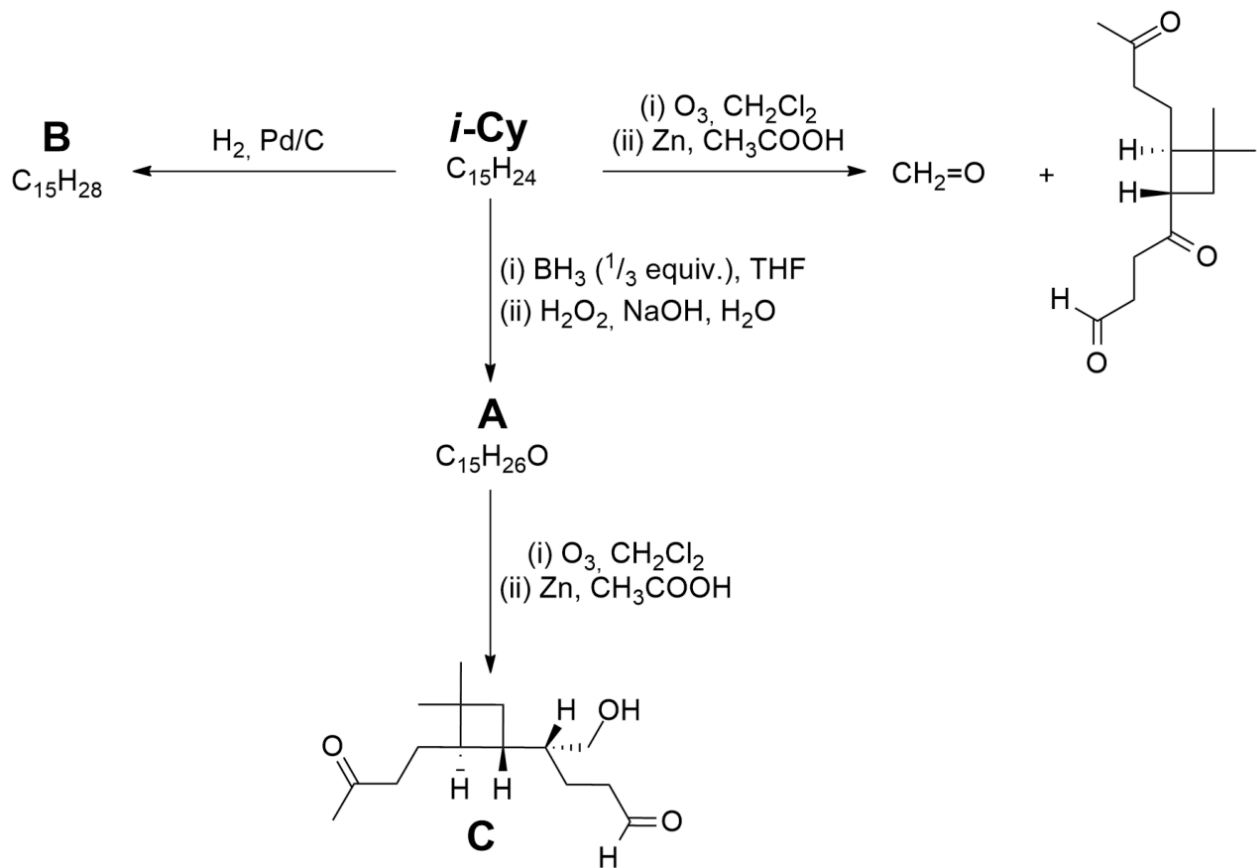
1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	Toplam
7	3	6	2	2	8	2	2	2	34



Seskiterpenlerin formülü $C_{15}H_{24}$ 'tür. Bitkilerde bulunan ikincil metabolitlerdir; hem bitkilerle beslenen böcekleri uzaklaştırır hem de bu böceklerle beslenen hayvanları çekerler.

İzokaryofilen (**i-Cy**), kekik, biberiye, karabiber ve karanfilde bulunan bir seskiterpendir.

i-Cy'nin yapı formülü, şekilde gösterildiği gibi çeşitli tepkimeler gerçekleştirilip ürünler analiz edilerek belirlenebilir.

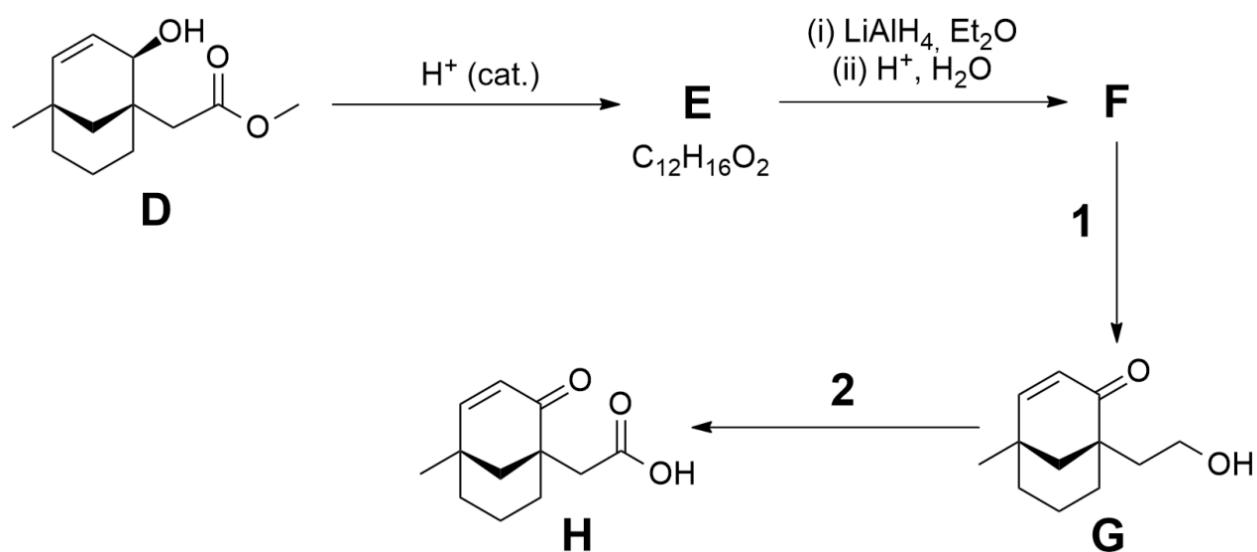


eşd. = 'equiv.' ifadesinin çevirisi

1.1 *i*-Cy, A ve B'nin yapılarını çiziniz. Stereokimyanın gösterilmesi gerekli değildir.

1.2 C bileşiğindeki stereomerkezleri daire içine alınız ve bunların konfigürasyonlarını *R* veya *S* olarak belirtiniz.

Kloven (**Cv**), asit katalizi altında *i*-Cy'den sentezlenebilir. **Cv** sentezi **D** bileşiğiyle başlar.

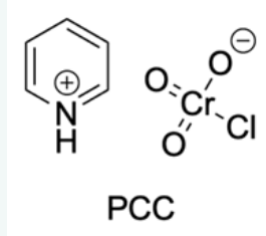


H^+ (kat.)="H⁺ (cat.) ifadesinin çevirisi"

1.3 E ve F bileşiklerinin yapılarını çiziniz. Stereokimyanın gösterilmesi gerekli değildir.

'1' ve '2' basamakları için çeşitli reaktifler düşünülebilir. Örneğin:

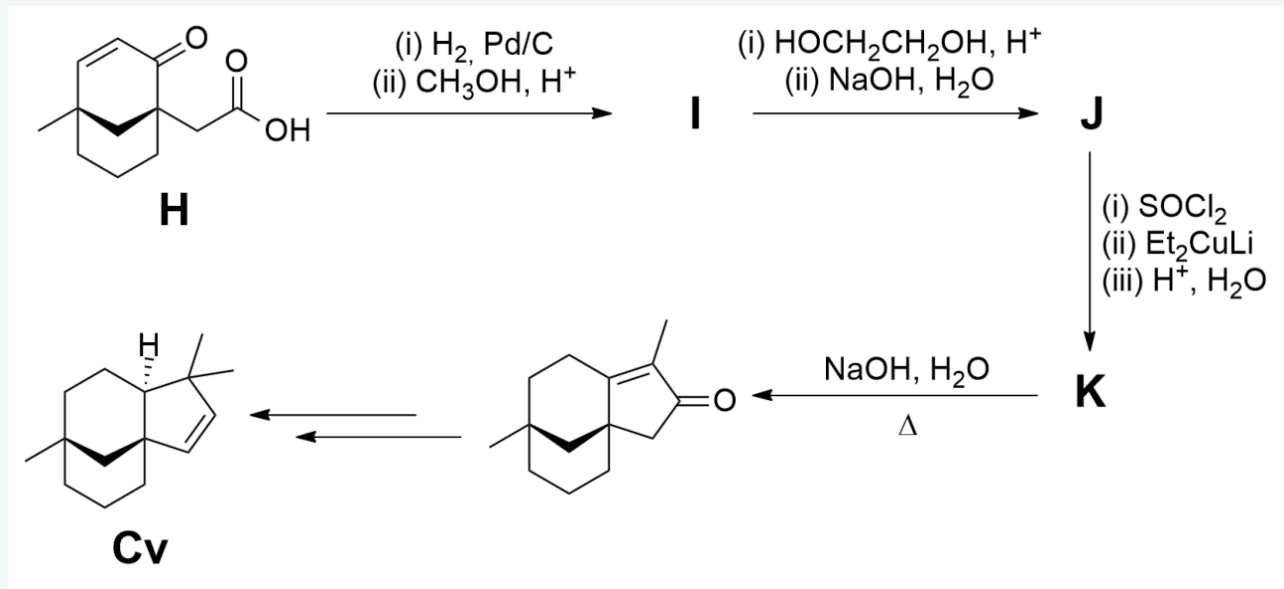
- ☐ PCC
- ☐ $K_2Cr_2O_7$, H_2SO_4 , H_2O
- ☐ MnO_2
- ☐ (i) OsO_4 , (ii) $KHSO_3$



1.4 Yukarıdaki reaktiflerden '1' basamağı için uygun olanı veya olanları **işaretleyiniz**.

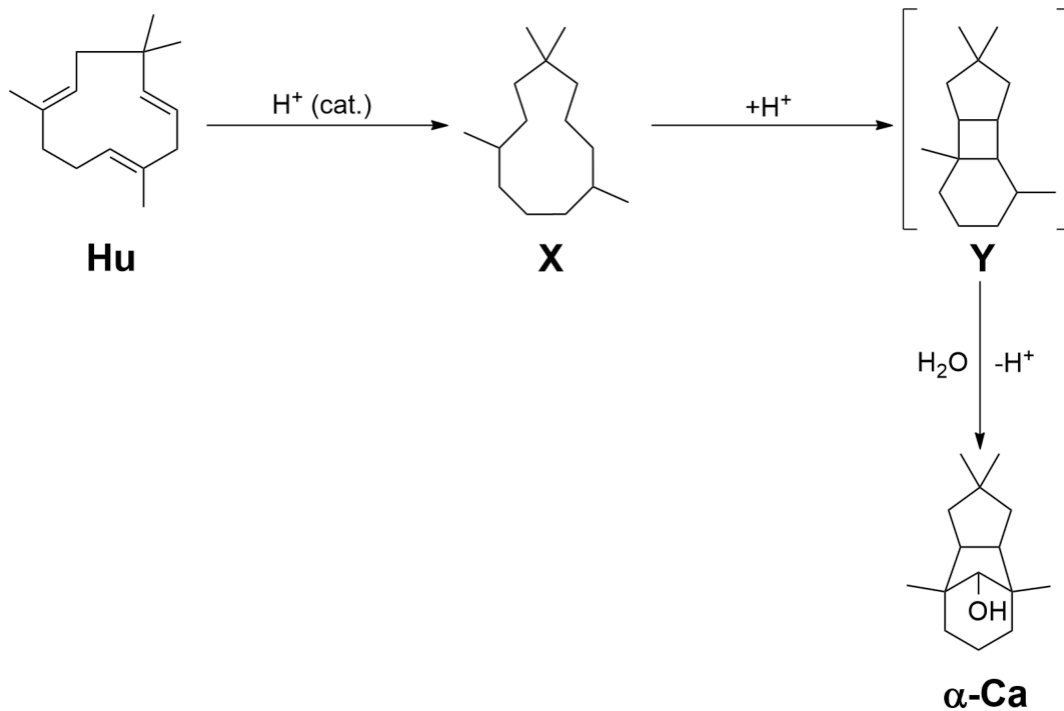
1.5 Yukarıdaki reaktiflerden '2' basamağı için uygun olanı veya olanları **işaretleyiniz**.

Sentezin son kısmı aşağıda gösterilmiştir.



1.6 I, J ve K bileşiklerinin yapılarını **çiziniz**. Stereokimyanın gösterilmesi gerekli değildir.

Humulen (**Hu**) başka bir seskiterpendir. Yapısı **Cv**'ye benzeyen α -karyofilen alkolüne (**α -Ca**) dönüştürülebilir. Bu dönüşüm, birden fazla ara yapı üzerinden gerçekleşen, asit katalizli bir hidratasyon tepkimesidir. Bazı ara ürünlerin, **X** ve **Y**'nin, tamamlanmamış yapıları gösterilmiştir.



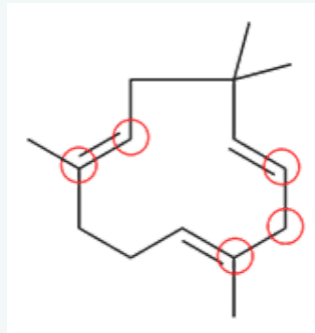
H^+ (kat.)="H⁺ (cat.) ifadesinin çevirisi"

Hu'dan **X**'e dönüşüm, asit katalizli bir izomerleşme tepkimesidir. **Y** ara ürünü yüklüdür.

1.7 Doğru yerlere çift bağlar ekleyerek **X** ara ürününün yapısını **tamamlayınız**.

1.8 Doğru yere pozitif yük ekleyerek **Y** ara ürününün yapısını **tamamlayınız**.

Hu'da beş karbon atomu daire içine alınmıştır. Mekanizmayı anlayarak bu beş karbon atomunun **α-Ca**'da hangi konumlara geldiğini belirleyebiliriz.



1.9 **Hu**'da daire içine alınmış olanlara karşılık gelen beş karbon atomunu **α-Ca**'da **daire içine alınız**.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

• 1.1

i-Cy — izokaryofilen, 4,11,11-trimetil-8-metilidenbisiklo[7.2.0]undek-4-en:

CC1=CCCC(=C)C2CC(C)(C)C2CC1

A — 8-(hidroksimetil)-4,11,11-trimetilbisiklo[7.2.0]undek-4-en:

CC1=CCCC(CO)C2CC(C)(C)C2CC1

B — tetrahidroizokaryofilen, 2,6,10,10-tetrametilbisiklo[7.2.0]undekan:

CC1CCCC(C)C2CC(C)(C)C2CC1

- **1.2 Siklobütanın alt kenarı boyunca soldan sağa ilerleyip yan zincire uzanan ardışık üç stereomerkezi** daire içine alınız. Konfigürasyonları *R*, *S*, *R'* dir.

C — (4R)-5-hidroksi-4-[(1S,2R)-3,3-dimetil-2-(3-oksobütil)siklobütil]pentanal:

CC(=O)CC[C@H]1C(C)(C)C[C@@H]1[C@H](CO)CCC=O

- **1.3**

E — 2-(2-hidroksi-5-metilbisiklo[3.3.1]non-3-en-1-il)asetik asidin beş üyeli laktonu:

O=C1CC23C(O1)C=CC(C)(CCC2)C3

F — 1-(2-hidroksietil)-5-metilbisiklo[3.3.1]non-3-en-2-ol:

OCCC12C(O)C=CC(C)(CCC1)C2

- **1.4 Yalnızca MnO_2 'yi işaretleyiniz** — mangan(IV) oksit, biçimsel iyonik SMILES gösterimi $[Mn+4] \cdot [O-2] \cdot [O-2]$. Bu gösterim bileşimini ifade eder; katı hâlde uzanan bir örgü yapısına sahiptir.
- **1.5 Yalnızca $K_2Cr_2O_7$, H_2SO_4 , H_2O 'yu işaretleyiniz:**

Potasyum dikromat $[K+] \cdot [K+] \cdot [O-] [Cr] (=O) (=O) O [Cr] (=O) (=O) [O-]$; sülfürik asit $OS (=O) (=O) O$; su O .

- **1.6**

I — metil 2-(5-metil-2-oksobisiklo[3.3.1]nonan-1-il)asetat:

COC(=O)CC12C(=O)CCC(C)(CCC1)C2

J — 2-(5-metil-2-oksobisiklo[3.3.1]nonan-1-il)asetik asidin etilen ketali:

O=C(O)CC12C3(OCCO3)CCC(C)(CCC1)C2

Belirtilen bazik hidroliz koşullarında J, karboksilat hâlinde bulunur; sodyum tuzu şöyledir:

[Na+] \cdot O=C([O-])CC12C3(OCCO3)CCC(C)(CCC1)C2

K — 5-metil-1-(2-oksobütil)bisiklo[3.3.1]nonan-2-on:

CCC(=O)CC12C(=O)CCC(C)(CCC1)C2

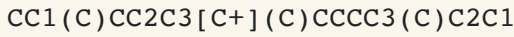
- **1.7 X — (1Z,3E,7E)-1,5,5,8-tetrametilsikloundeka-1,3,7-trien:**
CC1(C)/C=C/C=C(C)\CCC/C(C)=C/C1

Verilen X çiziminde şu bağları çift bağa dönüştürünüz:

1. Sağ üstteki eğik bağ; gem-dimetil karbonundan itibaren ikinci bağ.
2. Metil taşıyan karbondan sonlanan sağdaki düşey bağ.
3. Solda metil taşıyan karbondan, onun sağ üstündeki bir sonraki karbona uzanan bağ.

- **1.8 Altı üyeli halkanın sağ altında metil taşıyan karbonun üzerine + koyunuz.**

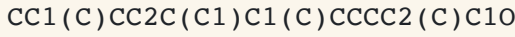
Y — trisiklik tersiyer siklobütillkarbinil karbokasyonu:



- **1.9 α-Karyofilen alkolünde** şunları daire içine alınız:

1. Üstteki beş üyeli halkanın alt kenarını oluşturan iki karbon.
2. Solda ve sağda metil taşıyan iki köprübaşı karbonu.
3. OH taşıyan ortadaki köprü karbonu.

α-Karyofilen alkolü:



Çözüm

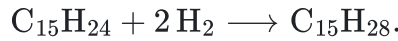
1.1 — i-Cy, A ve B'nin yapılarının belirlenmesi

$C_{15}H_{24}$ 'ün doymamışlık derecesi şöyledir:

$$DBE = \frac{2(15) + 2 - 24}{2} = 4.$$

Hidrojenleme sonucunda DBE değeri 2 olan $C_{15}H_{28}$ elde edilir. Dolayısıyla hidrojenleme iki doymamışlık birimini ortadan kaldırır. Ozonoliz ürünleri bunların **iki karbon–karbon çift bağı** olduğunu gösterir; geriye **iki halka** kalır.

Hidrojenlemenin denkleştirilmiş tepkimesi şöyledir:

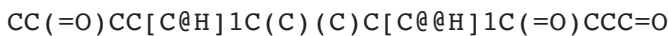


Dolayısıyla bir mol i-Cy başına 2 mol hidrojen tüketilir.

Ozonoliz ürünleri, karbon iskeletinin nasıl yeniden birleştirileceğini belirler:

- Metanal, $C=O$, uçta bir $=CH_2$ grubunun bulunduğunu gösterir.
- Önceden bu gruba çift bağla bağlı olan atom, siklobütana doğrudan bağlı karbonil karbonudur.
- Geriye kalan aldehit ve metil keton, bir çift bağla yeniden birleştirilmelidir. Böylece siklobütanla bir bağı ortak olan dokuz üyeli bir halka kapanır.

Verilen daha büyük ozonoliz ürünü **4-[(1S,2R)-3,3-dimetil-2-(3-oksobütil)siklobütil]-4-oksobütanal**'dir:

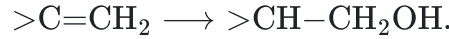


Formülü $C_{14}H_{22}O_3$ 'tür. İndirgen ozonolizin atomlar bakımından denkleştirilmiş gösterimi şöyledir:

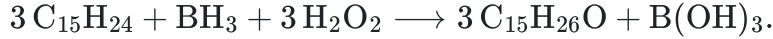


Böylece cevaplarda verilen i-Cy yapısı elde edilir: bir iç alken ve bir ekzosiklik metilen içeren, dört ve dokuz üyeli halkalardan oluşan kaynaşmış bisiklik bir sistem.

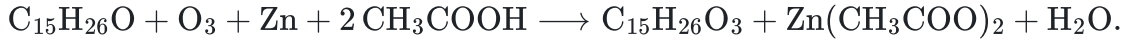
Boran, $[BH_3]$, sterik engeli daha az olan ekzosiklik çift bağı tercihi olarak hidroborasyona uğratır. Anti-Markovnikov katılması boru uç karbona yerleştirir; hidrojen peroksit, OO , ile yükseltgeme ise karbon–bor bağı karbon–oksijen bağına dönüştürür. Sonuç olarak,



İç alken değişmeden kalır. Her boran molekülü üç B–H bağı içerdiğinden, 1/3 eşdeğer boran, substrat molekülü başına bir çift bağı hidroborasyona uğratmaya yetecek kadar B–H bağı sağlar. Nötr koşullardaki son işlem için madde denkliği borik asit, $OB(O)O$, üzerinden yazılırsa,



Bu, A'nın yapısını belirler. Geriye kalan iç çift bağı ozonolize uğrayarak C'yi verir:



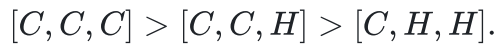
Bunun yerine her iki çift bağı da tamamen hidrojenlenmesi B'yi verir: ekzosiklik metilen bir metil grubuna, iç çift bağı ise tek bağı dönüşür.

1.2 — C'deki mutlak konfigürasyonlar

Verilen çizimdeki üç stereomerkezi soldan sağa *L*, *M* ve *R* olarak etiketleyiniz.

Merkez	En yüksekte en düşüğe CIP öncelikleri	Konfigürasyon
<i>L</i> : siklobütanın sol alt karbonu	Gem-dimetil halka karbonu $> M >$ metil keton yan zinciri $> H$	<i>R</i>
<i>M</i> : siklobütanın sağ alt karbonu	$R > L >$ halka metileni $> H$	<i>S</i>
<i>R</i> : bitişik yan zincir karbonu	$CH_2OH > M > CH_2CH_2CHO > H$	<i>R</i>

L'de, üç karbon ligandı ilk karşılaştırmada şu listeleri verir:



Hidrojen gözlemciden uzağa yöneldiği için saat yönündeki $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ sıralaması *R* konfigürasyonunu verir.

M'de, en yüksek öncelikli iki ligand ilk karşılaştırmada eşittir. Sağdaki ligandın hidroksimetil dalı oksijene ulaştığı için bu ligand bir sonraki karşılaştırmada üstün gelir. Hidrojen gözlemciye doğru yöneldiğinden görünen yön tersine çevrilmelidir; böylece *S* elde edilir.

R'de, hidroksimetil karbonunun karşılaştırma listesi $[O, H, H]$ 'dir; bu liste yalnızca karbon içeren diğer iki seçeneğin de önüne geçer. Hidrojen gözlemciye doğru yöneldiği için görünen yönün tersine çevrilmesi *R* sonucunu verir.

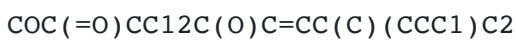
Dolayısıyla istenen konfigürasyonlar şöyledir:



Gem-dimetil karbonu, iki metil sübstitüenti özdeş olduğundan stereojenik değildir.

1.3 — Laktonlaşma ve indirgenme

D, **metil 2-(2-hidroksi-5-metilbisiklo[3.3.1]non-3-en-1-il)asetat**'tır:

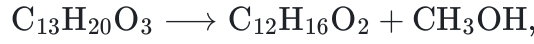


Allilik hidroksil grubu, estere molekül içi saldırı yapabilecek bir konumdadır. Asit katalizi ester karbonilini etkinleştirir ve metanolün, CO, ayrılmasıyla **beş üyeli bir lakton** oluşur.

Yeni lakton halkası şu sırayı izler:

alkol grubunu taşıyan karbon — O — C(=O) — CH₂ — bitişik köprübaşı.

Formüller üzerinden denkleştirilmiş tepkime şöyledir:



bu da E için belirtilen formülle tam olarak uyuşur.

Lityum alüminyum hidrür, [Li⁺] . [AlH₄⁻], lakton karbonilini indirger ve açıl-oksijen bağı kopararak halkayı açar. Son işlemlerden sonra:

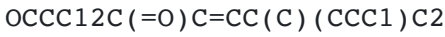
- Başlangıçtaki alkol oksijeni yeniden sekonder allilik hidroksil grubunu oluşturur.
- Önceden ester karbonili olan karbon, bir —CH₂CH₂OH süstitüentinin uç karbonuna dönüşür.
- Karbon-karbon çift bağı değişmeden kalır.

Dolayısıyla F, cevaplarda belirtilen, formülü C₁₂H₂₀O₂ olan dioldür. Seyirci lityum iyonları gösterilmeden, indirgenme ve son işlemlerin denkleştirilmiş tepkimesi şöyledir:



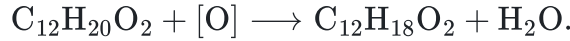
1.4 — F'nin G'ye seçici yükseltgenmesi

G, **1-(2-hidroksietil)-5-metilbisiklo[3.3.1]non-3-en-2-on**'dur:



İstenen dönüşüm, **allilik olmayan primer alkolü** korurken **sekonder allilik alkolü** yükseltger.

Mangan(IV) oksit bu seçici yükseltgemeyi gerçekleştirir. [O]'nun biçimsel olarak bir oksijen atomuna karşılık gelen yükseltgeyici eşdeğerini gösterdiği oksijen eşdeğeri gösterimiyle,



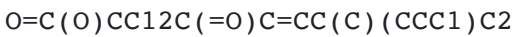
Diğer seçenekler uygun değildir:

- **PCC**, primer alkolü de aldehide yükseltger.
- **Asitlendirilmiş dikromat**, primer alkolü de yükseltgeyerek sonunda karboksilik aside dönüştürür.
- **Osmiyum tetroksit ve ardından bisüfit ile son işlem**, alkeni dihidroksilasyona uğratır.

Bu nedenle **yalnızca** MnO₂'yi işaretleyiniz.

1.5 — G'nin H'ye yükseltgenmesi

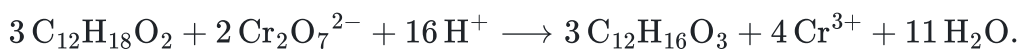
H, **2-(5-metil-2-oksobisiklo[3.3.1]non-3-en-1-il)asetik asit**'tir:



Primer alkol şu dört elektronlu yükseltgenmeye uğramalıdır:



Sulu ortamda asitlendirilmiş dikromat bu dönüşümü sağlar. Denkleştirilmiş iyonik denklem şöyledir:



PCC, standart susuz koşullarında normal olarak aldehit aşamasında durur. Mangan dioksit, allilik olmayan bu primer alkolün gerekli yükseltgenmesini sağlamaz; osmiyum tetroksit ise alkeni hedef alır.

Bu nedenle **yalnızca** K₂Cr₂O₇, H₂SO₄, H₂O'yu işaretleyiniz.

1.6 — I, J ve K'nin belirlenmesi

Açıklık sağlamak için bisiklo[3.3.1]nonan iskeletini, yan zinciri taşıyan köprübaşı C1, bitişik keton karbonu C2 ve karşı tarafta metil taşıyan köprübaşı C5 olacak şekilde numaralandırınız.

I'nin oluşumu. Hidrojenleme, ketonu korurken H'deki alkeni ortadan kaldırır. Ardından asit katalizi altında metanol, karboksilik asidi esterleştirir.

Organik bileşikler için toplam denkleştirilmiş tepkime şöyledir:



Dolayısıyla I, doymuş bisiklik ketonu ve C1'de bir $-CH_2COOCH_3$ sübstitüentini içerir.

J'nin oluşumu. Etilen glikol, **etan-1,2-diol** OCCO, halka ketonunu beş üyeli bir halkalı ketal olarak korur. Ardından sulu sodyum hidroksit, bu ketali uzaklaştırmadan metil esteri hidroliz eder.

Belirtilen bazik koşullar altında birleşik denkleştirilmiş tepkime şöyledir:



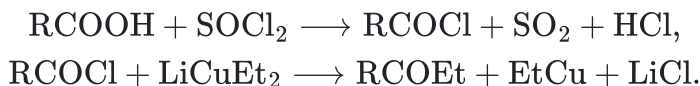
Asitlendirme, ana cevapta gösterilen nötr asidi verir:



Dolayısıyla J, C2'deki etilen ketalini korur ve C1'de bir $-CH_2COOH$ grubu veya bunun karboksilatını taşır.

K'nin oluşumu. Tiyonil klorür, karboksilik asit grubunu açıl klorüre dönüştürür. Ardından lityum dietilkuprat, açıl klorürün klorunu **bir etil grubuyla** değiştirerek bir keton oluşturur.

J'nin ketal ile korunmuş geri kalanı *R* ile gösterilir ve $Et = C_2H_5$ yazılırsa,



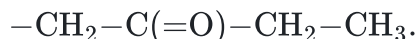
Bunlara karşılık gelen korunmuş yapılar şöyledir:

Ara ürün	SMILES
J'den türetilen, ketal ile korunmuş açıl klorür	<chem>O=C(C1)CC12C3(OCCO3)CCC(C)(CCC1)C2</chem>
Etilen ketali ile korunmuş K	<chem>CCC(=O)CC12C3(OCCO3)CCC(C)(CCC1)C2</chem>

Son olarak sulu asit, ketali hidroliz ederek başlangıçtaki halka ketonunu yeniden oluşturur:



Böylece K iki keton içerir: halka ketonu ve şu yan zincir:



Sonraki aldol kondenzasyonu bu yapı tespitini bağımsız olarak doğrular. Yan zincir ketonunun **etil tarafında** oluşan enolat, halka ketonuna saldırarak beş üyeli bir halka kapatır. Dehidratasyon, gösterilen trisiklik enonu verir:



Formüller üzerinden denkleştirilmiş tepkimesi şöyledir:



Sonuç olarak etil grubunun uç metili, yeni enon çift bağındaki metil sübstitüentine dönüşür.

1.7 — X'teki çift bağlar

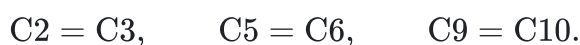
Sistematik adlandırmadan bağımsız olan aşağıdaki **atom izleme etiketlerini** kullanınız:

- Hu'nun gem-dimetil halka karbonunu **C1** olarak etiketleyiniz.
- Hu çiziminde halka çevresinde saat yönünde ilerleyerek diğer halka atomlarını **C2–C11** olarak etiketleyiniz.
- Metil taşıyan diğer halka karbonları **C5** ve **C9**'dur.

Humulen, **(1E,4E,8E)-2,6,6,9-tetrametilsikloundeka-1,4,8-trien**'dir. Bu izleme düzenine göre atomları eşlenmiş SMILES gösterimi şöyledir:

C[C:1]1(C)/[CH:2]=[CH:3]/[CH2:4]/[C:5](C)=[CH:6]/[CH2:7][CH2:8]/[C:9](C)=[CH:10]/[CH2:11]1

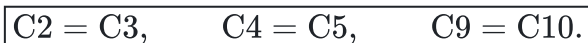
Dolayısıyla çift bağları şunlardır:



Asit katalizli izomerleşme, C5=C6 bağı C4=C5 konumuna taşır:

1. C6'nın protonlanması C5'te bir karbokatyon oluşturur.
2. C4'ten bir protonun ayrılması asit katalizörünü yeniden oluşturur ve C4=C5 bağı meydana getirir.

Oluşan konjuge dien, sonraki halkalaşmayı mümkün kılar. Dolayısıyla X şu bağları içerir:



Hiçbir atom eklenmez veya kaybedilmez: Hu ve X'in her ikisinin de formülü $C_{15}H_{24}$ 'tür. Verilen X çiziminde C4=C5 bağı *Z* geometrisine, diğer iki çift bağ ise *E* geometrisine sahiptir; bu geometriler cevaptaki SMILES gösterimine dâhil edilmiştir.

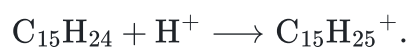
1.8 — Y'deki pozitif yük

X'ten başlayarak halkalaşma, üç elektron akışı basamağıyla izlenebilir:

1. C2=C3 bağı C2'de **protonlanması**, C3'te bir karbokatyon bırakır.
2. C9=C10 π bağı **C10 üzerinden** saldırarak yeni **C3–C10** bağı oluşturur ve C9'da bir karbokatyon bırakır.
3. C4=C5 π bağı **C4 üzerinden** saldırarak yeni **C4–C9** bağı oluşturur ve **C5'te** bir karbokatyon bırakır.

Bu iki yeni karbon–karbon bağı, Y için çizilen kaynaşmış beş, dört ve altı üyeli halkaları tam olarak oluşturur.

Denkleştirilmiş tepkime şöyledir:



C5, **altı üyeli halkanın sağ altında metil taşıyan karbondur**. Üç karbon–karbon σ bağına sahiptir, kendisine bağlı hidrojen yoktur ve pozitif yükü taşır.

1.9 — Daire içine alınan beş karbonun izlenmesi

Yukarıdaki numaralandırmaya göre Hu'da daire içine alınan beş atom şunlardır:

C3, C4, C5, C9, C10.

Y'nin α-karyofilen alkolüne dönüşümü bir **Wagner–Meerwein çevrilmesi** içerir:

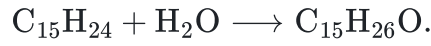
1. **C3–C4 σ bağı, katyonik C5'e göç ederek** yeni bir **C3–C5** bağı oluşturur.
2. Pozitif yük C5'ten **C4'e** taşınır.
3. Su C4'e saldırır ve deprotonlanma sonucunda alkol oluşur.

Bu göç, dört üyeli halkayı genişletir ve üründe gösterilen köprülü iskeleti oluşturur. Dolayısıyla hidroksil taşıyan karbon, başlangıçtaki **C4**'tür.

Hidratasyonun denkleştirilmiş tepkimesi şöyledir:



böylece asit katalizli toplam tepkime şu olur:



α-Karyofilen alkolünün atomları eşlenmiş SMILES gösterimi şöyledir:

C[C:1]1(C)[CH2:2][CH:3]2[CH:10]([CH2:11]1)[C:9]1(C)[CH2:8][CH2:7][CH2:6][C:5]2(C)[CH:4]1O

Dolayısıyla daire içine alınması gereken atomlar şunlardır:

Başlangıçta daire içine alınmış atom	Verilen α-Ca çizimindeki konumu
C3	Üstteki beş üyeli halkanın sağ alt köşesi
C10	Üstteki beş üyeli halkanın sol alt köşesi
C9	Solda metil taşıyan köprübaşı
C5	Sağda metil taşıyan köprübaşı
C4	OH taşıyan ortadaki köprü karbonu

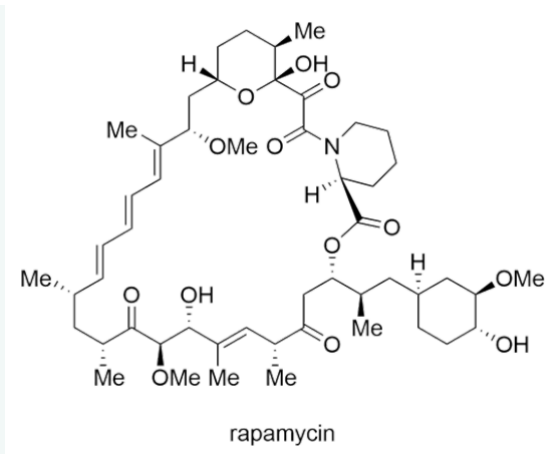
Atomları eşlenmiş SMILES gösterimi, atomların kimliklerini ve birbirlerine nasıl bağlandıklarını belirtir. Köprülerin uzaysal düzeni, verilen iskelet çizimiyle aktarılır; bu kısımda ek bir mutlak stereokimyasal konfigürasyon ataması istenmemektedir.

Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi.

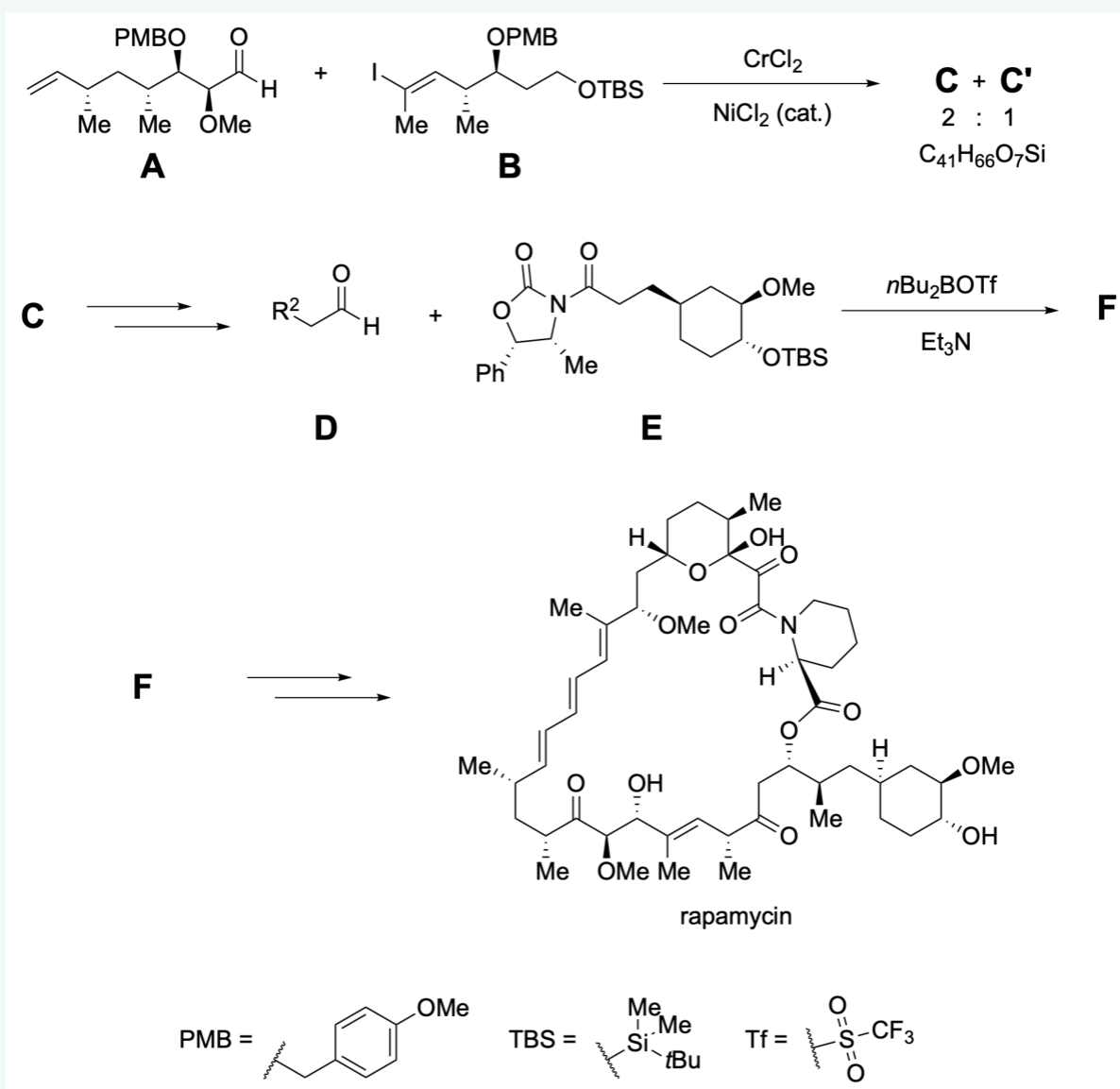
Soru 2: Rapamisin - Bir moleküler yapıştırıcı

Toplam puanın %6.5'i

2.1	2.2	2.3	2.4	Toplam
12	19	18	18	67



Rapamisin, 1972 yılında *Streptomyces hygroscopicus* bakterisinden izole edilmiştir. Bir "moleküler yapıştırıcı" gibi davranır ve başka bir proteine bağlanarak mTOR proteininin etkinliğini inhibe eder. Çeşitli hastalıkların tedavisinde kullanılmıştır. Rapamisinin stereokimyasal karmaşıklığı, total sentezini güçleştirir. Şekil, Nicolaou grubunun gerçekleştirdiği ilk total sentezin bir bölümünü göstermektedir.



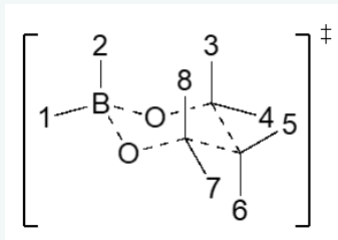
Başlıca stereoizomer (**C**), aldehit **A** ile vinil iyodür **B**'nin krom aracılı eşleşme tepkimesinden oluşur ve şelatlaşmanın olmadığı Felkin-Anh modeli kullanılarak öngörülebilir.

2.1a Bu tepkimede nükleofilin en uygun yaklaşımını gösteren bir Newman izdüşümü **çiziniz**. $=O$, $-H$, $-R^1$, $-OMe$ ve Nu etiketlerini kullanınız.

2.1b Başlıca diastereomer **C**'nin tüm stereokimyasını gösteren eksiksiz yapısını **çiziniz**.

Birkaç dönüşümün ardından **C**, **E** ile tepkimeye girerek **F**'yi oluşturan bir **D** aldehidine dönüştürülebilir. **F**, daha ileri dönüşümlerle rapamisine dönüştürülebilir.

2.2a Zimmerman-Traxler modelini kullanarak, **F**'nin oluştuğu tepkimede altı üyeli halkalı geçiş durumunu oluşturmak üzere bir araya gelen reaktanların düzenlenişini **öngörünüz**. Numaralarla işaretlenmiş konumlardaki sübstitüentleri **çiziniz**. Bir konumda sübstitüent yoksa kutuya "X" yazınız. Örnek olarak 1 ve 2 numaralı kutular doldurulmuştur. Yukarıdaki şemada verilen R^2 kısaltmasını kullanabilirsiniz.



2.2b **F**'nin tüm stereokimyasını gösteren yapısını **çiziniz**. Yukarıdaki şemada verilen R^2 kısaltmasını kullanabilirsiniz.

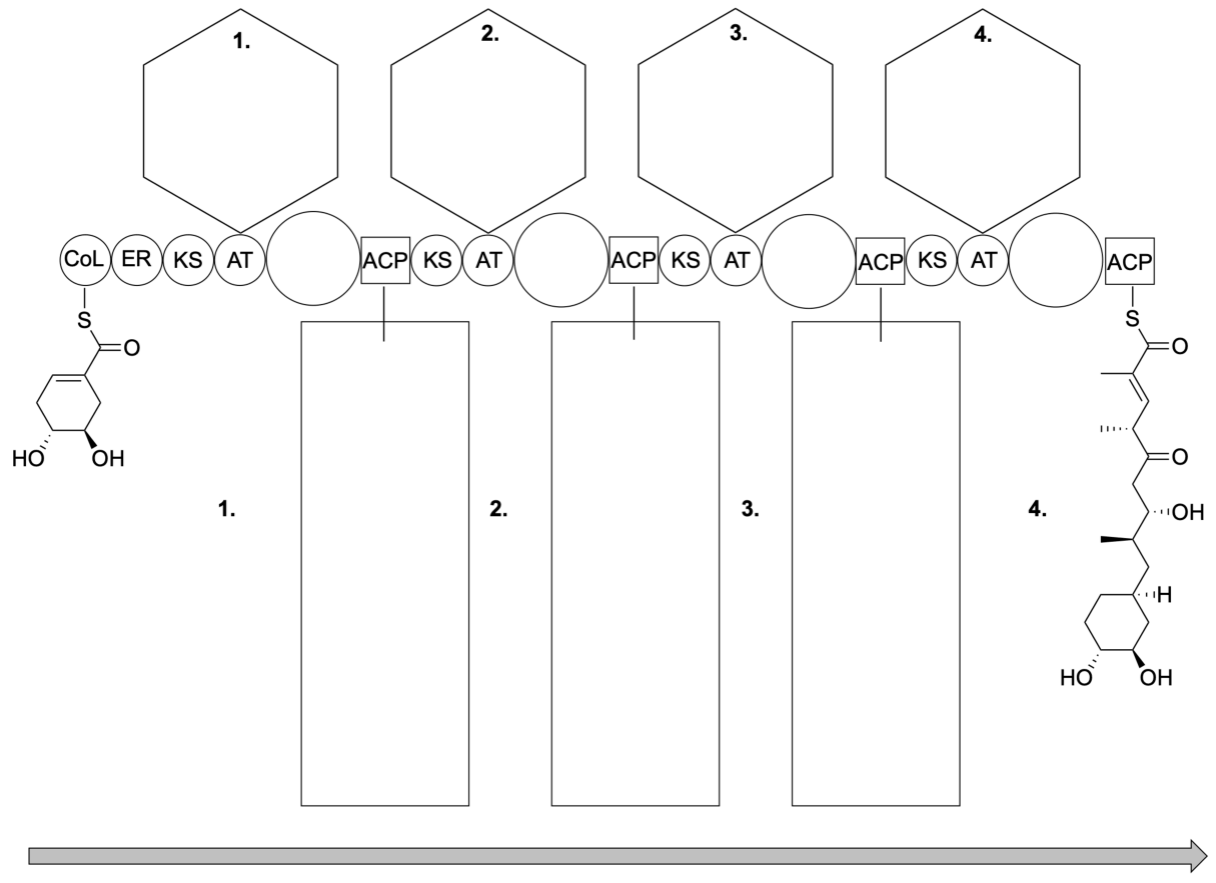
Stereokimyasal kontrol sentetik açıdan güç olsa da biyolojik sentez, çeşitli enzimlerden oluşan bir üretim hattı aracılığıyla stereokimyayı zarif bir biçimde kontrol eder.

Karbon zinciri, monomerlerin eklenmesiyle oluşturulur. Bu birimler, bir tiyoester bağı üzerinden Koenzim A'ya (CoA) bağlanır.

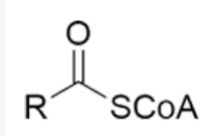
Çeşitli enzim ve proteinlerin işlevleri tabloda gösterilmiştir.

Kısaltma	Adı	İşlevi
ACP	Açıl taşıyıcı protein	Büyüyen zinciri bölgeler arasında taşır
CoL	CoA ligaz	ACP üzerine yüklenmek üzere bir karboksilik asit substratını etkinleştirir
AT	Açıltransferaz	Monomeri seçer ve ACP'ye aktarır
KS	Ketosentaz	Büyüyen zinciri önceki ACP'den alır ve bir sonraki monomer yüklü ACP ile Claisen kondenzasyonu için etkinleştirir
KR	Ketoredüktaz	Önceki bir monomerin karbonilini hidroksile indirger
DH	Dehidrataz	Önceki monomerde eliminasyon yoluyla α , β -doymamış tiyoester oluşturur
ER	Enoilredüktaz	Önceki monomerdeki α , β -doymamış tiyoesteri doymuş zincire indirger

Üretim hattının ilk bölümü boşluklar bırakılarak gösterilmiştir. Enzimler daireler içinde gösterilmiş olup ok yönündeki sırayla etki eder.



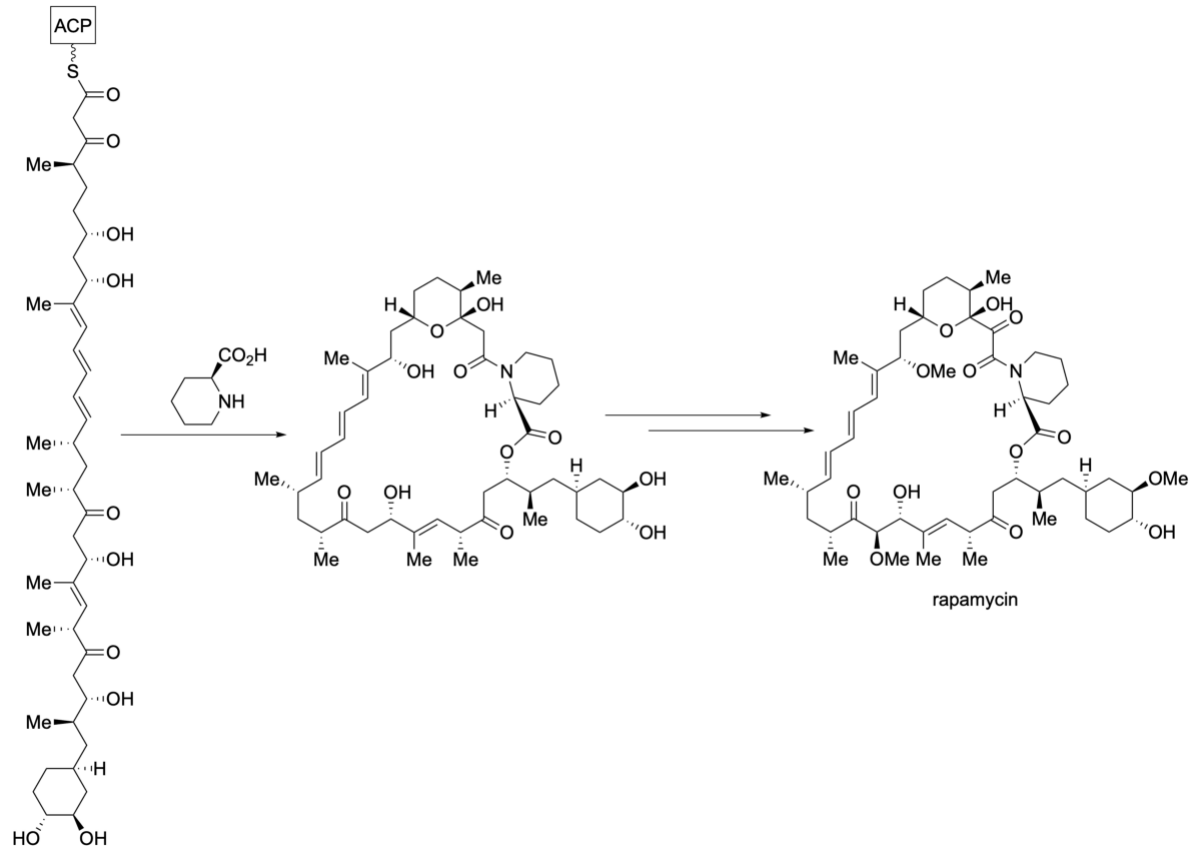
2.3a 1-4 ile numaralandırılmış noktaların her birinde AT enziminin gereksinim duyduğu monomerin yapısını altıgenlerin içine **çiziniz**. Monomerler zincire katılırken karbondioksit açığa çıkar. Monomerler, R grubunun anyonik olduğu aşağıdaki genel yapıya sahiptir:



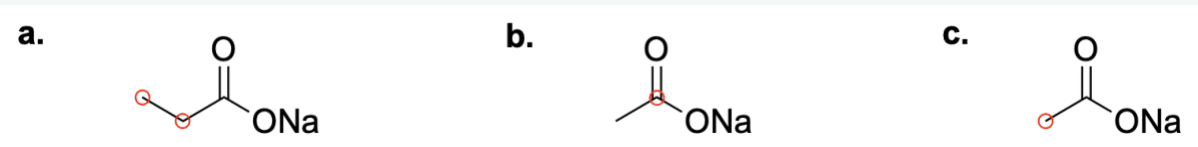
2.3b Her daireyi gerekli enzim veya enzimlerin kısaltmalarıyla **doldurunuz**. Ek bir enzim gerekmiyorsa "X" yazınız.

2.3c Dikdörtgenleri, enzime bağlı büyüyen molekülün yapısıyla **tamamlayınız**.

Enzimatik sentezin son basamakları aşağıda gösterilmiştir.



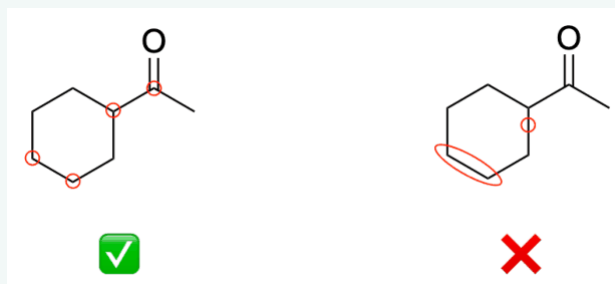
Senteze katılan yapı taşları, bakterinin monomerlere katılan üç farklı ^{13}C ile işaretlenmiş başlangıç maddesiyle beslenmesiyle belirlenmiştir (^{13}C atomları aşağıda gösterildiği gibi daire içine alınmıştır):



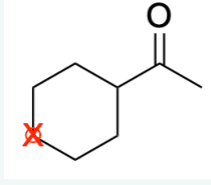
2.4 Bakteri sırayla **a-c** başlangıç maddelerinin her biriyle beslendiğinde rapamisinde ^{13}C ile işaretlenecek karbonları, sonraki sayfadaki yönergeleri izleyerek **daire içine alınız**. Yanlış daireler için puan düşürülecek, ancak negatif puan verilmeyecektir.

Karbon atomlarını daire içine alma yönergeleri:

- Her daire, bir karbon atomunu açıkça çevrelemelidir
- Aynı dairenin içine birden fazla karbon atomu almayınız
- Hiçbir bağı daire içine almayınız



- Cevabınızı değiştirmek ve bir daireyi iptal etmek isterseniz dairenin üzerine "X" koyunuz.



Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

Aşağıdaki SMILES gösterimlerinde [*:2], kullanılmasına izin verilen R^2 kısaltmasını temsil eder. Makromoleküler kısaltmalar, SCoA için s [*:90] ve SACP için s [*:91] şeklindedir. Diğer yıldız işaretleri, bir parçanın bağlanma noktasını belirtir.

- **2.1a. Aldehit karbonundan bitişiğindeki stereojenik karbona doğru** bakınız. Öndeki = O 'yu saat 9, öndeki H'yi saat 3 yönüne yerleştiriniz. Arkadaki karbondaki OMe'yi saat 6, R^1 'i saat 10 ve H'yi saat 2 yönüne yerleştiriniz. Nu'yu, arkadaki C–OMe bağının karşı tarafından, olağan Bürgi–Dunitz yaklaşımıyla öndeki karbona yukarıdan yaklaşırken çiziniz.
- **2.1b.** Başlıca Felkin–Anh eşleşme ürünü **C**, yeni oluşan alkol merkezinde R konfigürasyonuna sahiptir:

C=C[C@@H](C)C[C@@H](C)[C@H](OCc1ccc(OC)cc1)[C@H](OC)[C@H](O)/C(C)=C/[C@@H](C)[C@@H](OCc1ccc(OC)cc1)CCO[Si](C)(C)C(C)(C)C

- **2.2a.** Verilen sandalye yapısını aşağıdaki gibi doldurunuz. Yardımcı grup, azotu üzerinden bağlıdır; R^3 , çözümde tanımlanan korunmuş sikloheksilmetil grubudur.

Konum	Yazılacak grup
1	<i>n</i> -Bu
2	<i>n</i> -Bu
3	<i>N</i> üzerinden bağlı (4 <i>R</i> , 5 <i>S</i>)-4-metil-5-feniloksazolidin-2-on yardımcı grubu
4	X
5	H
6	$R^3 = \text{CH}_2$ -korunmuş sikloheksil
7	CH_2R^2
8	H

- **2.2b.** Açıl zinciri, yardımcı gruba bağlı karbonilden başlanarak numaralandırıldığında **F**, (2*R*, 3*S*) **syn aldol katılma ürünüdür**:

[*:2]C[C@H](O)[C@@H](C[C@H]1C[C@@H](OC)[C@H](O[Si](C)(C)C(C)(C)C)CC1)C(=O)N1[C@H](C)[C@H](c2ccccc2)OC1=O

- **2.3a.** Monomerler şunlardır:

Altıgen	Monomer	SMILES
1	Metilmalonil-CoA karboksilatı	<chem>C[C@@H](C(=O)[O-])C(=O)S[*:90]</chem>
2	Malonil-CoA karboksilatı	<chem>O=C([O-])CC(=O)S[*:90]</chem>
3	Metilmalonil-CoA karboksilatı	<chem>C[C@@H](C(=O)[O-])C(=O)S[*:90]</chem>
4	Metilmalonil-CoA karboksilatı	<chem>C[C@@H](C(=O)[O-])C(=O)S[*:90]</chem>

Metilmalonil SMILES gösterimi, geleneksel ($2S$) substratını belirtir; sorunun kendisinde zincir uzatma biriminin mutlak konfigürasyonu verilmemiştir.

- **2.3b.** Dairelerde sırasıyla **KR, DH, ER; KR; X; KR, DH** bulunur.
- **2.3c.** ACP'ye bağlı üç ara ürün şunlardır:

Dikdörtgen 1 — birinci uzama ürünü:

[*:91]SC(=O)[C@H](C)C[C@H]1C[C@@H](O)[C@H](O)CC1

Dikdörtgen 2 — ikinci uzama ürünü:

[*:91]SC(=O)C[C@H](O)[C@H](C)C[C@H]1C[C@@H](O)[C@H](O)CC1

Dikdörtgen 3 — üçüncü uzama ürünü:

[*:91]SC(=O)[C@@H](C)C(=O)C[C@H](O)[C@H](C)C[C@H]1C[C@@H](O)[C@H](O)CC1

- **2.4.** P_1 'i, poliketit kökenli **pipekolat azotuna bağlı amit karbonili** olarak tanımlayınız. Karbon iskeleti boyunca, sikloheksil halkasına bağlı metilen olan P_{29} 'a kadar ardışık olarak numaralandırınız. Bu numaralandırmayı belirten, atomları eşlenmiş bir SMILES gösterimi aşağıda verilmiştir.

Besleme	Tek tek daire içine alınacak karbonlar	Daire sayısı
a	$P_4, P_{10}, P_{16}, P_{18}, P_{22}, P_{24}, P_{28}$, ve bu yedi atomun her birine bağlı metil karbonu	14
b	$P_1, P_5, P_7, P_{11}, P_{13}, P_{19}, P_{25}$	7
c	$P_2, P_6, P_8, P_{12}, P_{14}, P_{20}, P_{26}$	7

Çözüm

2.1a — Felkin–Anh izdüşümü

Korunmuş α -metoksi aldehit **A** şöyledir:

C=C[C@@H](C)C[C@@H](C)[C@@H](OCc1ccc(OC)cc1)[C@H](OC)C=O

Aldehide bitişik karbonu S konfigürasyonuna sahiptir. Burada R^1 , o merkeze bağlı karbon zincirinin geri kalanını gösterir.

Şelatlaşmanın olmadığı polar Felkin–Anh modeli için C–OMe bağına karbonil düzlemine yaklaşık dik olacak şekilde yönlendiriniz. Nükleofilik saldırı, bu bağı karşı tarafından, nükleofil–karbonil karbonu–oksijen açısının yaklaşık 107° olduğu bir Bürgi–Dunitz yörüngesi boyunca gerçekleşir.

Newman izdüşümünün kesin tanımı şöyledir:

Bileşen	CHO'dan bitişik karbona doğru bakıldığında konum
Öndeki karbonil oksijeni	Saat 9 yönü
Öndeki aldehit hidrojeni	Saat 3 yönü
Arkadaki OMe	Saat 6 yönü
Arkadaki R^1	Saat 10 yönü
Arkadaki hidrojen	Saat 2 yönü
Gelen Nu	Arkadaki OMe'nin karşı tarafından, öndeki karbona yukarıdan yaklaşır

Bu izdüşüm, hem substratın kiral yönelimini hem de saldırının gerçekleştiği yüzü belirler. Olağan SMILES gösterimi bu yaklaşım geometrisini belirtmez; substratın ve ürünün SMILES gösterimleri, karşılık gelen konfigürasyonları belirtir.

2.1b — C'nin yapısı

Korunmuş vinil iyodür **B** şöyledir:

I/C(C)=C/[C@@H](C)[C@@H](OCc1ccc(OC)cc1)CCO[Si](C)(C)C(C)(C)C

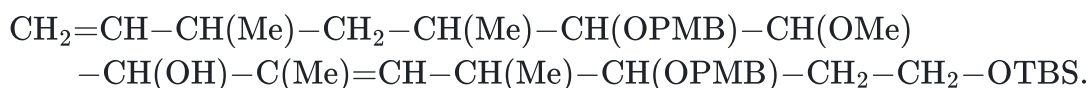
Krom aracılı etkinleştirme, vinil C–I bağınyı nükleofilik bir karbon–krom bağına dönüştürür. Bu vinil karbonu, **A**'nın aldehit karbonuna saldırır. Oluşan alkoksitin protonlanması **C**'yi verir.

Atom ve yük bakımından denkleştirilmiş biçimsel indirgeyici eşleşme şöyledir:



Burada $RCHO$, **A**'yı; $R'I$ ise **B**'yi temsil eder. Proton $[H^+]$, iyodür iyonu ise $[I^-]$ şeklindedir. Bu denklem, belirli krom koordinasyon türleri atamadan net redoks dengesini ifade eder.

Ortaya çıkan bağlanma düzeni şöyledir:



Önceden var olan tüm stereojenik merkezler uzaysal konfigürasyonlarını korur ve vinil geometrisi korunur. Yeni alkol merkezi, **Cevaplar** bölümündeki eksiksiz SMILES gösteriminde belirtildiği gibi R' 'dir.

Yapıyı, **A**'nın sol tarafındaki kısmı özgün zikzak yöneliminde tutarak çizmek için zinciri eski aldehit karbonu üzerinden devam ettiriniz ve onun yeni OH bağınyı **kesikli kama ile yukarıya doğru** çiziniz. Bitişikteki OMe bağı **dolu kama ile aşağıya doğru** kalır.

Tamamlanmış yapının molekül formülü $C_{41}H_{66}O_7Si$ olup şemada verilen formülle uyumludur.

2.2a — Zimmerman–Traxler geçiş durumu

Aldehit **D**, R^2 sübstitüentli etanaldır:

[* : 2]CC=O

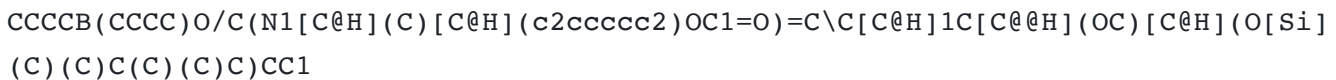
Kiral N -açıl oksazolidinon **E** şöyledir:

O=C(N1[C@H](C)[C@H](c2ccccc2)OC1=O)CC[C@H]1C[C@@H](OC)[C@H](O[Si](C)(C)C(C)(C)C)C1

Sandalye yapısında kullanılan iki sübstitüenti tanımlayalım:

Simge veya açıklama	Adı ve bağlanma noktasını gösteren SMILES
3 konumundaki yardımcı grup	<i>N</i> üzerinden bağlı (4 <i>R</i> , 5 <i>S</i>)-4-metil-5-feniloksazolidin-2-on: *N1[C@H](C)[C@H](c2ccccc2)OC1=O
6 konumundaki <i>R</i> ³	Korunmuş sikloheksilmetil grubu: *C[C@H]1C[C@@H](OC)[C@H](O[Si](C)(C)C(C)(C)C)CC1
1 ve 2 konumlarındaki <i>n</i> -Bu	Bütan-1-il grubu: *CCCC

Bor reaktifi ve baz, **E**'nin *Z* **bor enolatını** oluşturur. Bağlanma düzeni ve enolat geometrisi şöyle gösterilebilir:



Aldehit oksijeni bora koordine olur ve yeni karbon–karbon bağı, altı üyeli sandalye benzeri bir geçiş durumu üzerinden oluşur. **Soruda basılı olan belirli perspektifte**, halka atomları şu sırayla ilerler:



Dolayısıyla:

- **3/4** konumlarını taşıyan sağ üstteki karbon, **enolatın karbonil kökenli karbonudur**.
- **5/6** konumlarını taşıyan sağdaki karbon, **enolatın α -karbonudur**.
- **7/8** konumlarını taşıyan alt ortadaki karbon, **aldehit karbonudur**.

Bu nedenle yazılacak gruplar şunlardır:

Konum	Süstitüent	Gerekçe
1	<i>n</i> -Bu	Bor üzerindeki birinci alkil ligandı
2	<i>n</i> -Bu	Bor üzerindeki ikinci alkil ligandı
3	<i>N</i> üzerinden bağlı kiral yardımcı grup	Enolatın karbonil kökenli karbonu üzerindeki süstitüent
4	X	Bu karbonda dördüncü bir süstitüent yoktur
5	H	Enolatın α -karbonu üzerindeki hidrojen
6	<i>R</i> ³	E 'nin özgün yan zinciri
7	CH_2R^2	Elverişli ekvatoryal konumdaki aldehit süstitüenti
8	H	Aldehit hidrojeni

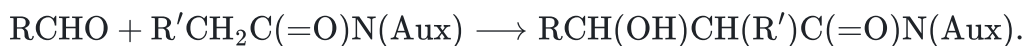
Bu atama *2R*, *3S* ürününü verir. **3/4 konumlarının enolat karbonuna, 7/8 konumlarının ise aldehit karbonuna ait olduğunun** belirlenmesi, verilen sandalye yapısının kiral yönelimini korumak için zorunludur.

2.2b — F'nin yapısı

Aldol katılması şu bağlanma düzenini verir:

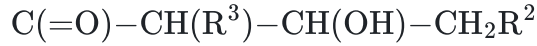


Hiçbir karbon atomu kaybolmaz. Denkleştirilmiş aldol katılması genel biçimiyle şöyledir:



Z enolatı, yeni OH grubu ile R^3 arasında **syn** ilişkisini verir. Yardımcı grup, kendisine bağlı karbonil karbonu C1 olarak sayıldığında $2R, 3S$ konfigürasyonunu veren yüzü seçer.

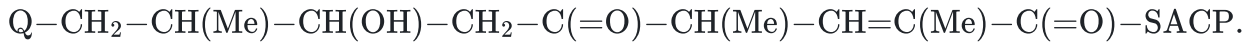
Çizim için



zincirini soldan sağa uzanan geleneksel bir zikzak olarak yerleştiriniz. Hem R^3 'ü hem de OH'yi **dolu kamalarla** çiziniz; bunlara karşılık gelen hidrojenler düzlemin arkasına yönelir. Yardımcı grubun ($4R, 5S$) konfigürasyonunu ve üç sikloheksil stereomerkezinin tümünü koruyunuz. Bu çizim, **Cevaplar** bölümünde **F** için verilen SMILES gösterimine karşılık gelir.

2.3a — Monomerlerin belirlenmesi

Q , verilen üründe gösterilen halka stereokimyasına sahip sikloheksil grubunu gösterebilir. Dört modülün ürününü başlangıç birimi ucundan ACP'ye doğru okuduğumuzda şu yapı elde edilir:

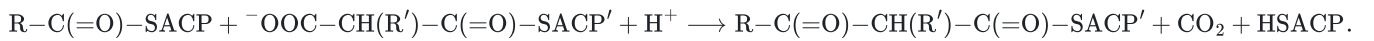


Her uzama, iskelete iki karbon ekler. Bir metilmalonil birimi ayrıca yeni eklenen α -karbon üzerinde bir metil dalı sağlar.

Dolayısıyla ardışık uzamalar şunları gerektirir:

Modül	Yeni eklenen α -karbonun süstitüsü	Gerekli zincir uzatma birimi
1	Metil süstitüentli	Metilmalonil-CoA
2	Süstitüe olmamış	Malonil-CoA
3	Metil süstitüentli	Metilmalonil-CoA
4	Metil süstitüentli	Metilmalonil-CoA

Zincir uzatma birimi kendi ACP'sine yüklendikten sonra yazılan genel dekarboksilatif zincir uzaması şöyledir:



Burada malonil için $R' = H$, metilmalonil için ise $R' = Me$ 'dir. Karbondioksit $O=C=O$ şeklindedir. Açığa çıkan karbon, zincir uzatma biriminin serbest karboksilat karbonudur.

Karbon sayısının kontrolü olarak, yedi karbonlu başlangıç birimi ile bu dört uzama, gösterilen dört modüllü açıl zincirinde sikloheksil halkası ve metil dalları da dâhil olmak üzere

$$7 + 3 + 2 + 3 + 3 = 18$$

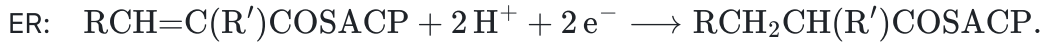
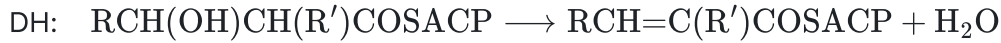
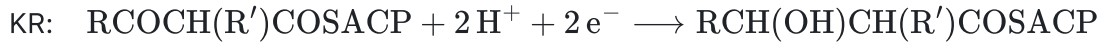
karbon verir.

2.3b — Enzimlerin belirlenmesi

İşleme bölgeleri, **mevcut uzamadan sonra β -karbonil hâline gelen** karbonil üzerinde etki eder.

Modül	Bu karbonil için gereken dönüşüm	Enzimler, sırasıyla
1	Keton $\rightarrow$ alkol $\rightarrow$ alken $\rightarrow$ metilen	KR, DH, ER
2	Keton $\rightarrow$ alkol	KR
3	Karbonil keton olarak kalır	X
4	Keton $\rightarrow$ alkol $\rightarrow$ alken	KR, DH

Net dönüşümleri, denkleştirilmiş indirgenme yarı tepkimeleri ve dehidrasyon olarak yazılabilir:



Suyun SMILES gösterimi o'dur. Bu denklemler, soruda yer almayan kofaktörleri eklemekten indirgeme eşdeğerlerinin dengesini gösterir.

2.3c — ACP'ye bağlı büyüyen zincirler

Başlangıçta verilen ER, başlangıç biriminin halkasındaki çift bağı doyurur. Tamamlanan dikdörtgenler daha sonra şunları göstermelidir:

Dikdörtgen	Sikloheksil ucundan ACP'ye doğru yazılan zincir	Tiyoester karbonilinden başlanarak numaralandırılan açıl zinciri stereomerkezlerinin konfigürasyonları
1	$\text{Q-CH}_2\text{-CH(Me)-C(=O)-SACP}$	2 <i>R</i>
2	$\text{Q-CH}_2\text{-CH(Me)-CH(OH)-CH}_2\text{-C(=O)-SACP}$	3 <i>S</i> , 4 <i>R</i>
3	$\text{Q-CH}_2\text{-CH(Me)-CH(OH)-CH}_2\text{-C(=O)-CH(Me)-C(=O)-SACP}$	2 <i>S</i> , 5 <i>S</i> , 6 <i>R</i>

Üçünün tümünde sikloheksil grubu, bu ürünlerde numaralandırıldığı şekliyle süstitüe halka için (1*S*, 3*R*, 4*R*) konfigürasyonuna sahiptir. Eksiksiz stereokimyasal SMILES gösterimleri **Cevaplar** bölümünde verilmiştir.

Verilen son zincirin düşey yönelimine uygun bir çizim için:

- Halkanın kesikli bağla gösterilen H'sini, kesikli bağla gösterilen OH'sini ve dolu kamayla gösterilen OH'sini koruyunuz.
- Modül 1 tarafından eklenen metil grubunu dolu bir kama üzerinde çiziniz.
- Modül 2 tarafından oluşturulan alkolü kesikli kama bağıyla çiziniz.
- Modül 3 tarafından eklenen metil grubunu kesikli kama bağıyla çiziniz.

Modül 4'ten sonra oluşan ACP'ye bağlı α , β -doymamış tiyoester şöyledir:

[*:91]SC(=O)/C(C)=C/[C@@H](C)C(=O)C[C@H](O)[C@H](C)C[C@H]1C[C@@H](O)[C@H](O)CC1

Bu yapının *E* çift bağı, korunan ketonu, alkolü ve metil dalları, üretim hattının sağında basılı olan ürünü verir.

2.4 — Karbonların izlenmesi

Rapamisin için aşağıdaki açık numaralandırmayı kullanınız:

- P_1 : pipekolat azotuna doğrudan bağlı amit karbonili.
- P_2 : bitişikteki keton karbonili.
- P_3 : OH taşıyan hemiketal karbonu.
- Karbon iskeleti boyunca, altı üyeli oksijen içeren halka, trien ve makrohalkanın alt kısmı üzerinden devam ediniz.
- P_{27} : oksijeni makrohalkalı esteri oluşturan karbon.

- P_{28} : bitişikteki, metil taşıyan yan zincir karbonu.
- P_{29} : sikloheksil halkasına doğrudan bağlı metilen.

Konumların eksiksiz belirlenmesi için **rapamisinin** atomları eşlenmiş SMILES gösterimi aşağıdadır. **1–29** eşleme numaraları P_1 – P_{29} 'dur; $100 + i$ eşleme numarası, P_i 'ye bağlı metili gösterir:

```
[C:1]1(=O)[C:2](=O)[C@@:3]2(O)[C@H:4]([CH3:104])[CH2:5][CH2:6][C@H:7](O2)
[CH2:8][C@H:9](O[CH3:209])/[C:10]([CH3:110])=[CH:11]/[CH:12]=[CH:13]/[CH:14]=
[CH:15]/[C@@H:16]([CH3:116])[CH2:17][C@@H:18]([CH3:118])[C:19](=O)[C@H:20]
(O[CH3:220])[C@H:21](O)/[C:22]([CH3:122])=[CH:23]/[C@@H:24]([CH3:124])[C:25]
(=O)[CH2:26][C@@H:27]([C@H:28]([CH3:128])[CH2:29][C@H:30]2[CH2:31][C@@H:32]
(O[CH3:232])[C@H:33](O)[CH2:34][CH2:35]2O[C:41](=O)[C@@H:36]2[CH2:37][CH2:38]
[CH2:39][CH2:40]N12
```

Bu yapının formülü $C_{51}H_{79}NO_{13}$ 'tür.

On dört zincir uzatma birimi, ardışık karbon çiftleri sağlar. Aşağıdaki her çift (**özgün açıl karbonil karbonu, özgün α -karbon**) biçiminde yazılmıştır:

Asetat kökenli çiftler	Propiyonat kökenli çiftler
(P_1, P_2)	(P_3, P_4)
(P_5, P_6)	(P_9, P_{10})
(P_7, P_8)	(P_{15}, P_{16})
(P_{11}, P_{12})	(P_{17}, P_{18})
(P_{13}, P_{14})	(P_{21}, P_{22})
(P_{19}, P_{20})	(P_{23}, P_{24})
(P_{25}, P_{26})	(P_{27}, P_{28})

Karboksilasyon, asetat ve propiyonat kökenli açıl birimlerini malonil ve metilmalonil zincir uzatma birimlerine dönüştürür. **Yeni eklenen karboksil karbonu**, daha sonra CO_2 olarak kaybedilir; özgün açıl karbonil karbonu üründe kalır.

Sonraki indirgenme, dehidrasyon, halkalaşma, yükseltgenme ve metillenme işlemleri fonksiyonel grupları değiştirir, ancak iskelet karbonlarının kimliklerini korur.

Karbon sayısı şu şekilde tamamlanır:

$$\underbrace{7(2)}_{\text{asetat birimleri}} + \underbrace{7(3)}_{\text{propiyonat birimleri}} + \underbrace{7}_{\text{başlangıç birimi}} + \underbrace{6}_{\text{pipekolat}} + \underbrace{3}_{\text{O-metil grupları}} = 51.$$

Besleme a: sodyum $[2,3-^{13}C_2]$ propiyonat

Başlangıç maddesinin SMILES gösterimi:

```
[13CH3][13CH2]C(=O)[O-].[Na+]
```

İşaretili metilen karbonu, metil taşıyan iskelet karbonuna dönüşür; işaretili uç metil ise onun metil dalı olarak kalır. Bu nedenle

$$P_4, P_{10}, P_{16}, P_{18}, P_{22}, P_{24}, P_{28},$$

ve her birine bağlı metili daire içine alınız: **14 ayrı daire**.

Buna karşılık gelen işaretli rapamisin şöyledir:

```
C1(=O)C(=O)[C@@]2(O)[13C@H]([13CH3])CC[C@H](O2)C[C@H](OC)/[13C]
([13CH3])=C/C=C/C=C/[13C@H]([13CH3])C[13C@H]([13CH3])C(=O)[C@H](OC)[C@H]
(O)/[13C]([13CH3])=C/[13C@H]([13CH3])C(=O)C[C@H]([13C@H]
([13CH3])C[C@H]2C[C@H](OC)[C@H](O)CC2)OC(=O)[C@H]2CCCCN12
```

Besleme b: sodyum [1-¹³C]asetat

Başlangıç maddesinin SMILES gösterimi:

```
C[13C](=O)[O-].[Na+]
```

İşaretli karboksil karbonu, asetat kökenli her çiftin birinci üyesine dönüşür. Bu nedenle

$P_1, P_5, P_7, P_{11}, P_{13}, P_{19}, P_{25}$

karbonlarını daire içine alarak **7 ayrı daire** çiziniz.

Buna karşılık gelen işaretli rapamisin şöyledir:

```
[13C]1(=O)C(=O)[C@@]2(O)[C@H](C)[13CH2]C[13C@H](O2)C[C@H](OC)/C(C)=[13CH]/C=
[13CH]/C=C/[C@H](C)C[C@H](C)[13C](=O)[C@H](OC)[C@H](O)/C(C)=C/[C@H](C)[13C]
(=O)C[C@H](C)C[C@H]2C[C@H](OC)[C@H](O)CC2)OC(=O)[C@H]2CCCCN12
```

Besleme c: sodyum [2-¹³C]asetat

Başlangıç maddesinin SMILES gösterimi:

```
[13CH3]C(=O)[O-].[Na+]
```

İşaretli metil karbonu, asetat kökenli her çiftin ikinci üyesine dönüşür. Bu nedenle

$P_2, P_6, P_8, P_{12}, P_{14}, P_{20}, P_{26}$

karbonlarını daire içine alarak **7 ayrı daire** çiziniz.

Buna karşılık gelen işaretli rapamisin şöyledir:

```
C1(=O)[13C](=O)[C@@]2(O)[C@H](C)C[13CH2][C@H](O2)[13CH2][C@H]
(OC)/C(C)=C/[13CH]=C/[13CH]=C/[C@H](C)C[C@H](C)C(=O)[13C@H](OC)[C@H]
(O)/C(C)=C/[C@H](C)C(=O)[13CH2][C@H]([C@H](C)C[C@H]2C[C@H](OC)[C@H]
(O)CC2)OC(=O)[C@H]2CCCCN12
```

Sorudaki yapı taşı katılım modeline göre, başlangıç birimi kökenli karbonlar, pipekolat karbonları ve üç O-metil karbonu bu işaretlerin hiçbirini almaz.

Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 3: Fenerler ve Burj Khalifa

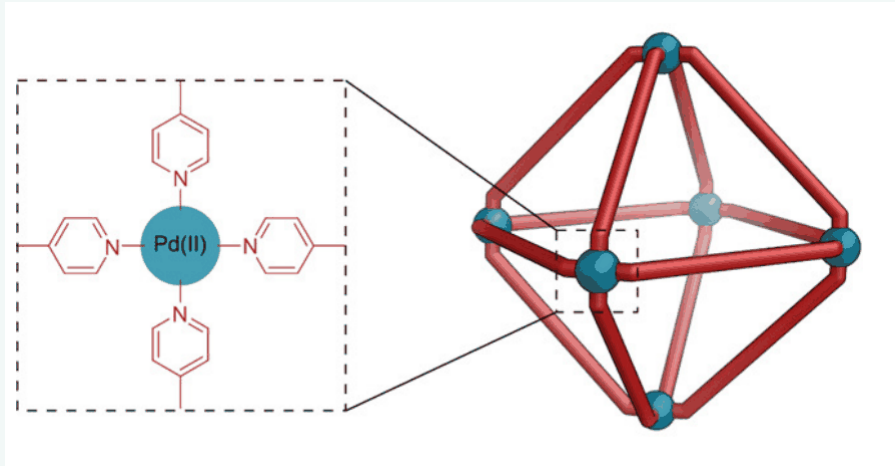
Toplam puanın %7.5'i

3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	Toplam
6	4	4	5	40	20	32	111

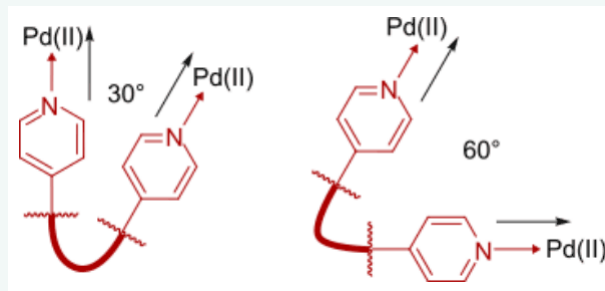


Dubai'deki Burj Khalifa, 829.8 m yüksekliğiyle dünyanın en yüksek yapısıdır. İnşaatı kolaylaştırmak için birçok kat benzer parçalardan yapılmıştır. Bazı yapay "moleküler gökdelenler", yalnızca iki parçanın koordinasyon kimyası yoluyla oluşturulabilir: metal iyonları ve organik ligandlar.

Bu üç boyutlu yapılarda her köşede, dört piridin ligandına koordine olmuş kare düzlemsel bir Pd(II) iyonu bulunur. Her kenar boyunca, birbirine bağlanmış iki piridinden oluşan bükülmüş bir organik ligand yer alır.

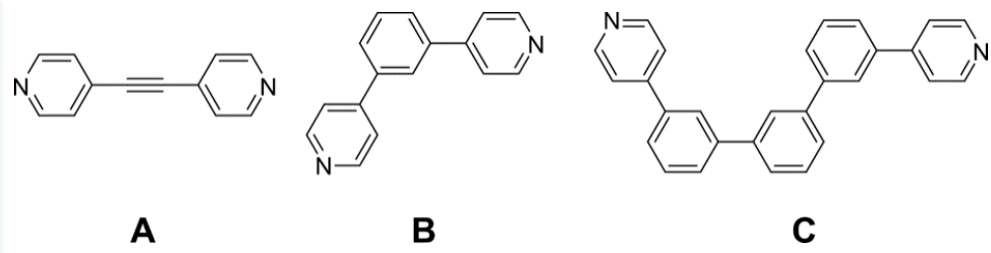


Aynı ligandan gelen iki N $\rightarrow$ Pd bağı arasındaki açı, hangi yapının oluşacağını belirler. Daha büyük açılar daha büyük yapılar verir.

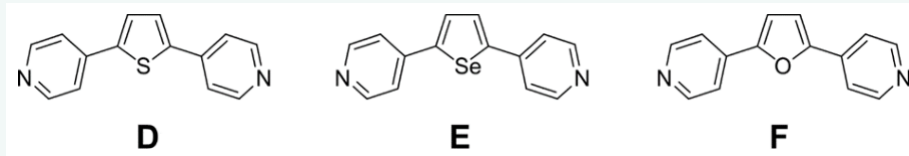


Bir bağ etrafında serbest dönmenin mümkün olduğu durumlarda, ligand, mümkün olan en küçük açığa sahip bir yapı oluşturacak konformasyonu benimser.

3.1 A, B ve C ligandlarının sağlayabileceği N $\rightarrow$ Pd bağları arasındaki en küçük açığı (yaklaşık olarak) **işaretleyiniz**.



3.2 "<" kullanarak **D, E ve F** ligandlarını, oluşturabilecekleri $N \rightarrow Pd$ bağları arasındaki açıya göre en küçükten en büyüğe **sıralayınız**.

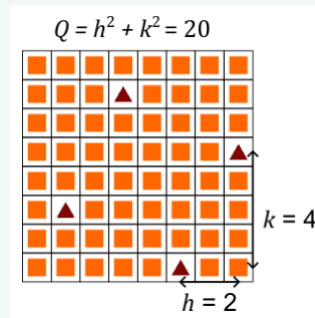


Bir yapı serisi, köşelerinde dört koordinasyonlu $Pd(II)$ iyonları bulunan çokyüzlüler olarak modellenenebilir. Tüm yapılarda sekiz üçgen yüz (F_3) ve farklı sayılarda kare yüz (F_4) bulunur.

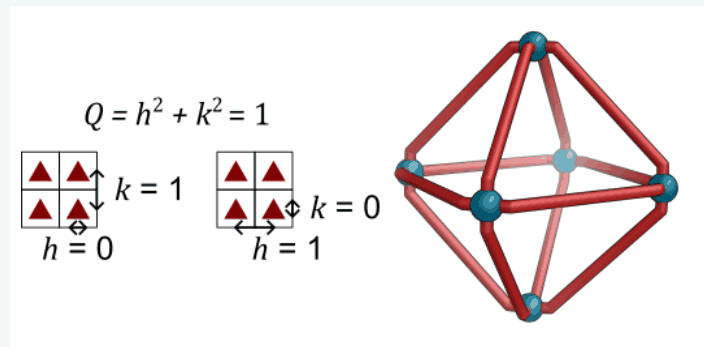
Üçgen ve kare yüzler, en yakın iki üçgenin birbirine göre konumunun h ve k tamsayı koordinatlarıyla tanımlandığı bir kare ızgaraya yerleştirilebilir. Bu durumda Q , şu denklemle verilir:

$$Q = h^2 + k^2$$

$h = 2$ ve $k = 4$ olan bir yapıya ait ızgaranın bir bölümü aşağıda gösterilmiştir.

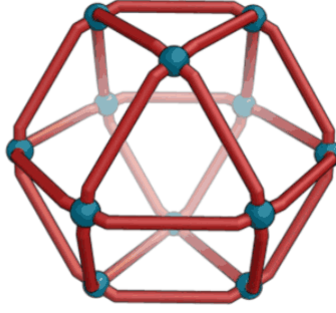
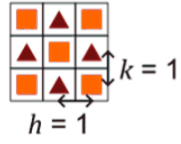


Bu seride mümkün olan en küçük yapı, $Q = 1$ ve $(h, k) = (0, 1)$ veya $(1, 0)$ olan bir oktahedrondur. Altı köşesi, sekiz üçgen yüzü ve 12 kenarı vardır. En yakın üçgenler, bir yönde bir yüzlük ilerleme kadar birbirinden uzaktır.



İkinci en küçük yapı, $Q = 2$ olan bir küboktahedrondur. En yakın üçgenler, her iki yönde birer yüzlük ilerleme kadar birbirinden uzaktır.

$$Q = h^2 + k^2 = 2$$



3.3 Tabloda $Q = 2$ için verilen sütunu; köşe sayısı V , kenar sayısı E , toplam yüz sayısı F ve kare yüz sayısı F_4 değerlerini yazarak **tamamlayınız**.

Q	1	2
(h, k)	$(0, 1)$ veya $(1, 0)$	$(1, 1)$
V	6	
E	12	
F	8	
F_3	8	8
F_4	0	

Tüm yapılar aşağıdaki kurallara uyar:

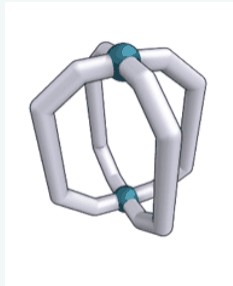
$$V - E + F = 2$$

$$V = 6Q$$

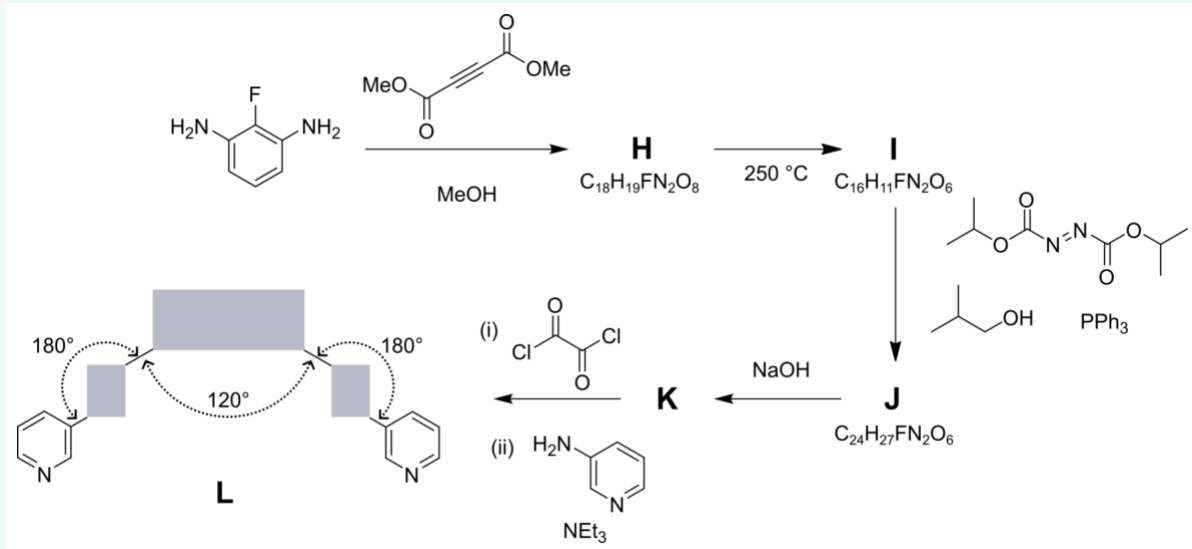
$$F - V = 2$$

3.4 $Q = 4$ olan üçüncü en küçük yapı için tabloyu **tamamlayınız**.

Q	4
(h, k)	
V	
E	
F	
F_3	8
F_4	



Bu büyük yapıların aksine, en küçük yapılar iki metal ve dört ligand içerir ve fener olarak adlandırılır. Şekilleri, Dubai ışık festivalinde görülen geleneksel fenerlere benzer. Fenerler, birbirine paralel iki $N \rightarrow Pd$ bağı oluşturan **L** gibi ligandlarla oluşur. **L** ligandının iki simetri düzlemi vardır ve gösterilen açılara sahip düzlemsel bir konformasyon benimseyebilir.

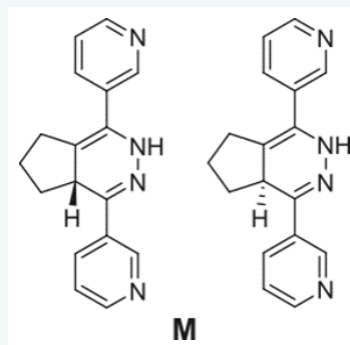


İpucu:

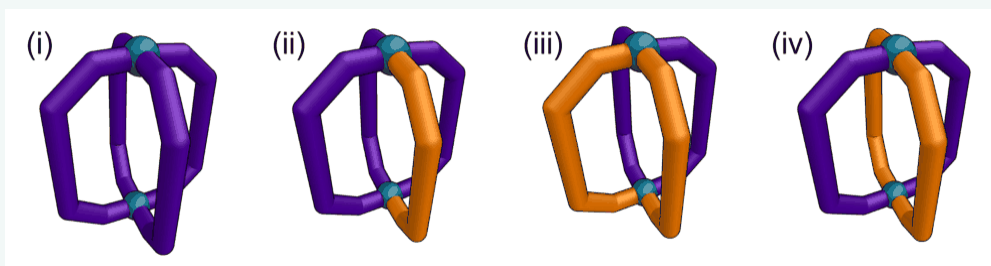
- **H**'den **I**'ya dönüşüm, Lewis asidi kataliziyle de gerçekleştirilebilir.

3.5 H, I, J, K bileşiklerinin ve L ligandının yapılarını çiziniz.

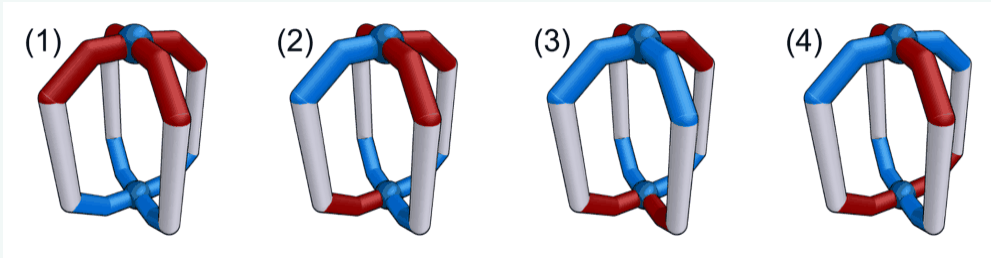
Simetrik **L** ligandının aksine, kiral **M** ligandı simetriden yoksundur ve bir *R* ve *S* enantiyomer çifti olarak bulunur.



M ligandından birden fazla fener izomeri oluşabilir. Bu izomerleri iki şekilde gruplandırabiliriz. İlk olarak, fenerdeki her bir ligand türünün sayısına göre sınıflandırırız: (i) hepsi aynı (*RRRR* veya *SSSS*), (ii) biri farklı (*RRRS* veya *SSSR*), (iii) *cis-RRSS* ve (iv) *trans-RSRS*.

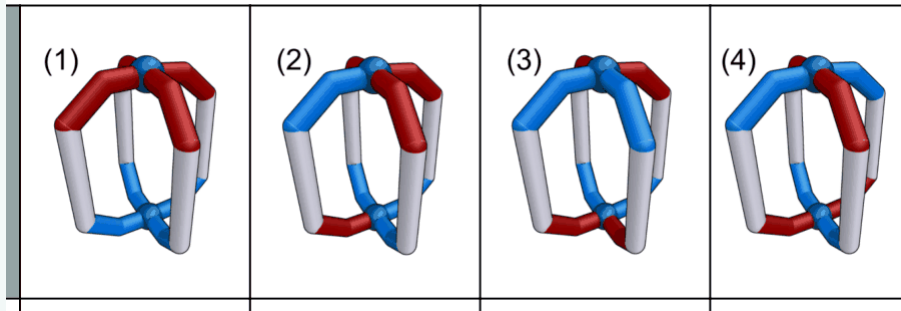


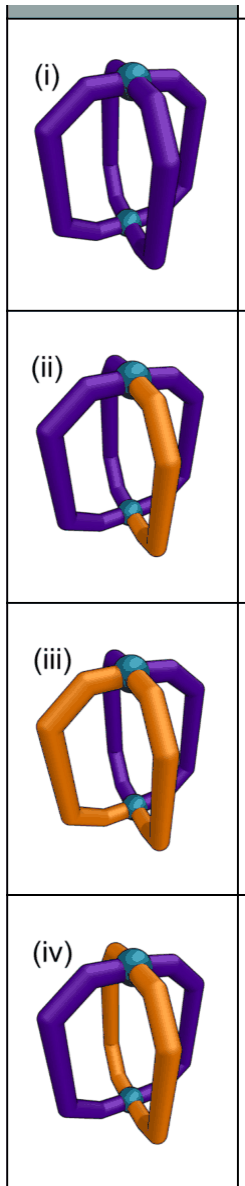
İkinci olarak, **M** ligandının iki ucu aynı değildir; ligandın bir başı (H) ve bir kuyruğu (T) vardır. Baş-kuyruk yönelimine göre dört yapı kategorisi bulunur: (1) hepsi yukarı (HHHH), (2) üçü yukarı (HHHT), (3) *cis*-HHTT ve (4) *trans*-HTHT.



Bu kategorilerin olası 16 kombinasyonu, tablodaki boş hücrelerle gösterilmiştir. Bazı kombinasyonlarda yalnızca bir izomer mümkünken diğerlerinde birden fazla izomer mümkündür. Herhangi bir kombinasyondaki olası izomerlerin tümü ya kiraldir ya da akiraldir.

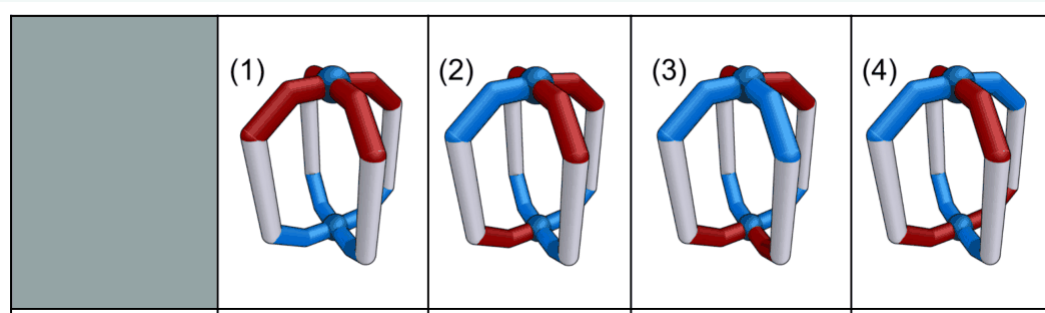
3.6 Kiral için "**C**", akiral için "**A**" yazarak tabloyu **tamamlayınız**. **Dikkat:** Bu bölümde her doğru cevap için puan alacak, ancak her yanlış cevap için puan kaybedeceksiniz; alabileceğiniz en düşük puan sıfırdır. Boş hücreler için puan kesilmez.

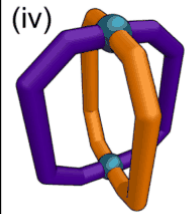
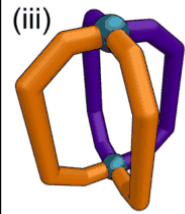
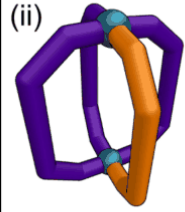
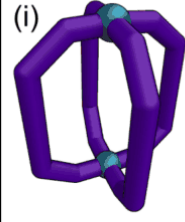




	(1)	(2)	(3)	(4)
(i)				
(ii)				
(iii)				
(iv)				

3.7 Her kombinasyonun olası izomer sayısını yazarak tabloyu **tamamlayınız**.





	(1)	(2)	(3)	(4)
(i)		2		
(ii)			4	
(iii)				
(iv)				

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

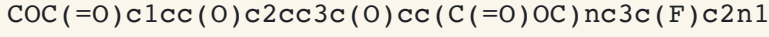
- 3.1: $A : 180^\circ, \quad B : 120^\circ, \quad C : 0^\circ$.
- 3.2: $F < D < E$.
- 3.3: $V = 12, \quad E = 24, \quad F = 14, \quad F_4 = 6$.
- 3.4: $(h, k) = (0, 2)$ veya $(2, 0), \quad V = 24, \quad E = 48, \quad F = 26, \quad F_3 = 8, \quad F_4 = 18$.

- **3.5:** Aşağıdaki yapılar, istenen çizimleri belirtmektedir.

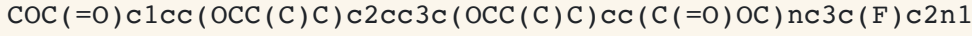
H — Tetrametil (2Z,2'Z)-2,2'-[(2-florobenzen-1,3-diil)bis(azandiil)]bis(but-2-endioat), çift aza-Michael katılma ürünü:



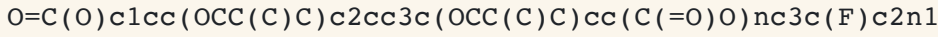
I — Dimetil 9-floro-4,5-dihidroksi-1,8-diazaantrasen-2,7-dikarboksilat, hidroksi tautomeriyle gösterilmiştir:



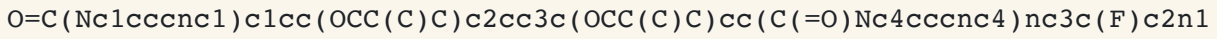
J — Dimetil 9-floro-4,5-bis(2-metilpropoksi)-1,8-diazaantrasen-2,7-dikarboksilat:



K — 9-Floro-4,5-bis(2-metilpropoksi)-1,8-diazaantrasen-2,7-dikarboksilik asit, asitle son işlemten sonra:



L — 9-Floro-4,5-bis(2-metilpropoksi)- N^2, N^7 -bis(piridin-3-il)-1,8-diazaantrasen-2,7-dikarboksamit:



- **3.6:** Sütunlar ve satırlar, sorudaki numaralandırmayı izlemektedir.

Ligand konfigürasyonları	(1) HHHH	(2) HHHT	(3) cis-HHTT	(4) trans-HTHT
(i) RRRR veya SSSS	C	C	C	C
(ii) RRRS veya SSSR	C	C	C	C
(iii) cis-RRSS	A	C	A	C
(iv) trans-RSRS	A	C	A	A

- **3.7:** Enantiyomerler ayrı ayrı sayılmıştır.

Ligand konfigürasyonları	(1) HHHH	(2) HHHT	(3) cis-HHTT	(4) trans-HTHT
(i) RRRR veya SSSS	2	2	2	2
(ii) RRRS veya SSSR	2	8	4	2
(iii) cis-RRSS	1	4	3	2
(iv) trans-RSRS	1	2	1	1

39 stereoizomer vardır: 7 akiral yapı ve 16 enantiyomer çifti.

Çözüm

3.1 — En küçük açılar

Bir 4-piridil grubunun donör yönü, azot atomunu ve para konumundaki sübstitüentini birleştiren doğru boyunca uzanır. Dolayısıyla bu halkanın bağlandığı bağ etrafında döndürülmesi, donör yönünü değiştirmez.

- **A**, 1,2-bis(piridin-4-il)etin, n1ccc(C#Cc2ccncc2)cc1, doğrusal bir etinil bağlantısına sahiptir. İki donör vektörü zıt yönlerde bakar:

$$\theta_A = 180^\circ.$$

- **B**, 1,3-bis(piridin-4-il)benzen, c1cc(-c2ccncc2)cc(-c2ccncc2)c1, merkezdeki meta-süstitüe benzende aralarında yaklaşık 120° bulunan, dışa dönük iki süstitüent yönüne sahiptir:

$$\theta_B = 120^\circ.$$

- **C**, 1,3-bis[3-(piridin-4-il)fenil]benzen, c1cc(-c2cccc(-c3ccncc3)c2)cc(-c2cccc(-c3ccncc3)c2)c1, üç meta-fenilen bükümü içerir. Halkalar arası tekli bağlar etrafındaki dönme, zincir yönündeki ardışık 60° 'lik değişimlerin tümünün aynı yönde olduğu katlanmış bir konformasyona izin verir. Bu durumda uçlardaki donör vektörleri aynı yöne bakar:

$$\theta_C = 0^\circ.$$

C'nin en küçük açılı konformasyonunun istenen çizimi için aromatik zinciri, uçlardaki iki N $\rightarrow$ Pd oku paralel ve aynı yöne bakacak şekilde U biçiminde katlayınız.

3.2 — Heterohalkaya bağlı açılar

Ligandlar şunlardır:

Ligand	Adı	SMILES
D	2,5-Bis(piridin-4-il)tiyofen	<chem>s1c(-c2ccncc2)ccc1-c1ccncc1</chem>
E	2,5-Bis(piridin-4-il)selenofen	<chem>[se]1c(-c2ccncc2)ccc1-c1ccncc1</chem>
F	2,5-Bis(piridin-4-il)furan	<chem>o1c(-c2ccncc2)ccc1-c1ccncc1</chem>

Heteroatomdaki iç $C-X-C$ açısı, oksijen, kükürt, selenyum sırasıyla azalır. Bunun sonucunda iki piridil süstitüentinin dışa dönük yönleri birbirinden daha fazla uzaklaşır.

Karbonların üçgen geometrili kabul edildiği idealleştirilmiş bir modelde, aralarındaki açı yaklaşık olarak

$$\theta_{\text{donörler}} \simeq 240^\circ - \angle C-X-C.$$

olur. Dolayısıyla,

$$F < D < E.$$

3.3 — Küboktahedron

Metal, paladyum(II), $[Pd+2]$, olup dört donörü piridin azotlarıdır; piridin n1ccccc1 ile gösterilir. Yerel koordinasyon geometrisi kare düzlemseldir.

Her köşenin derecesi dörttür. Kenar uçlarının sayılmasıyla

$$4V = 2E, \quad E = 2V.$$

elde edilir. Euler denklemi ise

$$F = 2 - V + E = V + 2.$$

sonucunu verir. Sekiz yüz üçgen olduğundan,

$$F_4 = F - 8 = V - 6.$$

$Q = 2$ için,

$$V = 6Q = 12, \quad E = 24, \quad F = 14, \quad F_4 = 6.$$

Dolayısıyla tamamlanmış sütun şöyledir:

Nicelik	$Q = 2$
(h, k)	$(1, 1)$
V	12
E	24
F	14
F_3	8
F_4	6

3.4 — Üçüncü en küçük yapı

Negatif olmayan ızgara koordinatları için,

$$h^2 + k^2 = 4$$

denkleminin çözümleri $(0, 2)$ ve $(2, 0)$ 'dır. Koordinat yönlerinin ters çevrilmesi, bunlara eşdeğer işaretli seçenekler verir.

Aynı bağıntılar kullanıldığında,

$$\begin{aligned} V &= 6(4) = 24, & E &= 2(24) = 48, \\ F &= 24 + 2 = 26, & F_4 &= 26 - 8 = 18. \end{aligned}$$

Bu sayılar bir rombiküboktahedronun köşe, kenar ve yüz sayılarına karşılık gelir.

3.5 — Sentez ve yapı tayini

Cevaplar bölümündeki SMILES gösterimleri, her ürünün atomlarının bağlanma düzenini belirtir.

H'nin oluşumu. Başlangıç maddeleri 2-florobenzen-1,3-diamin, Nc1cccc(N)c1F, ve dimetil asetilendikarboksilat, COC(=O)C#CC(=O)OC, bileşikleridir.

Her amino grubu, elektronca fakir bir alkinin üçlü bağına katılır. Azot, bir alkin karbonuna saldırır ve proton aktarımı bir enamin kolu verir:



Böylece alkinin iki eşdeğeri, herhangi bir eliminasyon olmadan yapıya katılır:



Bu, H için verilen molekül formülünü sağlar. Başlangıçtaki amino azotları üzerinde birbirinin aynı iki enamin kolu çiziniz. Halkalaşmaya uygun düzenlenmede, her azot ve uzaktaki ester, alkenin aynı tarafında yer alır.

I'nın oluşumu. Her enamin kolu, bağlı olduğu benzen halkasının boş orto konumunda halkalaşır. Diğer orto konumunda flor bulunur.

Aromatik karbon, **uzaktaki esterin karbonil karbonuna** bir bağ oluşturarak altı üyeli bir halka kapatır. Açıl süstitüsüyonu ve proton aktarımı, metanolün, CO, ayrılmasını sağlayarak bir kinolin-4-on birimi oluşturur. Bunun hidroksi tautomeri bir 4-hidroksikinolin birimidir.

Her iki taraf da bu tepkimeyi verir:



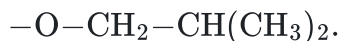
Formüller arasındaki fark tam olarak iki metanol molekülüdür. İki yeni halka, başlangıçtaki benzenin karşılıklı kenarlarını paylaşarak doğrusal 1,8-diazaantrasen iskeletini oluşturur. Ester karbonilinin Lewis asidiyle etkinleştirilmesi, ipucunda belirtilen alternatif halkalaşma yolunu sağlar.

Çizimde florin merkez halkada tutunuz; ester gruplarını 2 ve 7 konumlarına, hidroksi gruplarını ise 4 ve 5 konumlarına yerleştiriniz. Karşılık gelen, iki tarafta da laktamlaşmış tautomer aynı tautomerik sistemi temsil eder.

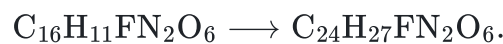
J'nin oluşumu. Bu basamağı, her iki hidroksi grubunun 2-metilpropan-1-ol, CC(C)CO, ile Mitsunobu eterleşmesi olarak atıyorum.

Reaktifler trifenilfosfin, P(c1ccccc1)(c1ccccc1)c1ccccc1, ve diizopropil azodikarboksilat, CC(C)OC(=O)N=NC(=O)OC(C)C, bileşikleridir.

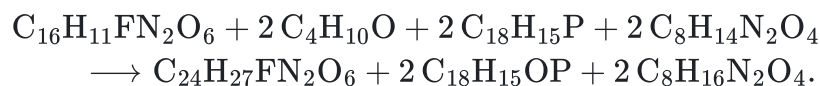
Her hidroksi oksijeni, etkinleştirilmiş birincil alkol karbonuna saldırarak şu grubu yerleştirir:



İki hidroksi hidrojeninin iki izobütil grubuyla yer değiştirmesi, yapıya C8H16 ekler:

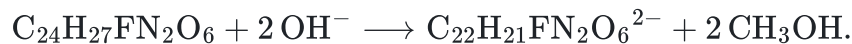


Mitsunobu tepkimesinin tam madde bilançosu şöyledir:



Diğer ürünler trifenilfosfin oksit, O=P(c1ccccc1)(c1ccccc1)c1ccccc1, ve diizopropil hidrazin-1,2-dikarboksilat, CC(C)OC(=O)NNC(=O)OC(C)C, bileşikleridir.

K'nin oluşumu. Hidroksit, [OH-], iki metil esterini sabunlaştırır:



Oluşan dikarboksilat şöyledir:



Protonlarla, [H+], asitlendirme diasit K'yi verir:



Alkoksü substitüentleri değişmeden kalır.

L'nin oluşumu. Oksalil klorür, O=C(Cl)C(=O)Cl, önce her iki karboksilik asidi asit klorürlerine dönüştürür:



Ara ürün, K'nin dikarbonil diklorürüdür:



Yan ürünler karbon monoksit, [C-]#[O+], karbon dioksit, O=C=O, ve hidrojen klorür, Cl, bileşikleridir.

İki eşdeğer piridin-3-amin, Nc1cccn1, ile tepkime iki amidi oluşturur. Trietilamin, CCN(CC)CC, hidrojen klorürü tutar:



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

Dolayısıyla L'deki her uç bağlantısı şu şekilde olmalıdır:



İstenen ligand çizimi için iki amit-piridil kolunu, kaynaşmış çekirdek üzerinde birbirinin ayna görüntüsü olacak biçimde yerleştiriniz. Çekirdekten çıkış yönleri arasında belirtilen 120° 'lik ilişkiyi ve kollarda belirtilen 180° 'lik düzenlenmeleri kullanınız. Uç piridin halkalarını, iki N $\longrightarrow$ Pd vektörü paralel olacak şekilde yönlendiriniz. Bu konformasyon seçimleri, yalnızca bağlanma düzenini belirten sıradan SMILES gösterimlerinde kodlanmaz.

3.6 — Fenerlerin kirallığı

Verilen M ligandı, siklopentanla kaynaşmış bir dipiridil dihidropiridazindir. Enantiyomerleri şöyle gösterilebilir:

- **R-M:** C1(c2cccn2)=C2CCC[C@H]2C(c2cccn2)=NN1
- **S-M:** C1(c2cccn2)=C2CCC[C@@H]2C(c2cccn2)=NN1

Metal-metal eksenini etrafındaki dört ligand konumunu 0, 1, 2, 3 olarak numaralandırınız. Her konumda iki özelliği kaydediniz: *R/S* konfigürasyonu ve üstteki metalde başın mı yoksa kuyruğun mu bulunduğu.

Düzenlenmelerin eşdeğerliğini belirleyebilen sekiz öz dönme vardır:

1. Metal-metal eksenini etrafında döngüsel permütasyonlar veren dört dönme.
2. Dik eksenler etrafında dört yarım tur. Bunlar döngüsel sırayı tersine çevirir ve üst ve alt uçları yer değiştirir; dolayısıyla H ve T'yi de yer değiştirir.

Öz dönmeler *R* ve *S*'yi asla yer değiştirmez.

Kirallığı sınamak için kafesi ekvator düzlemine göre yansıtınız. Bu, her konumda $R \leftrightarrow S$ ve $H \leftrightarrow T$ değişimlerini gerçekleştirir. Bir düzenlenme, ancak ve ancak bir öz dönmeye bu yansıtılmış düzenlenmeyle çakıştırılabilirse akiraldir.

(i) ve (ii) satırlarında yansıma, *R* ve *S* ligandlarının sayılarını değiştirir. Bir dönme bu değişimi geri alamaz. Dolayısıyla bu satırlardaki her hücre **C**'dir.

İki dengeli satır için:

- **HHHH:** Hem cis-RRSS hem de trans-RSRS, uygun *R* ve *S* konumlarını yer değiştiren düşey bir yansımaya izin verir. Her ikisi de **A**'dir.
- **HHHT:** Ters yönlendirilmiş tek ligand, baş düzenini korurken tüm *R* ve *S* konumlarını yer değiştirecek bir simetri işlemi engeller. Her ikisi de **C**'dir.
- **cis-HHTT:** cis-RRSS durumunda inversiyon, her iki özellik çiftini de doğru biçimde yer değiştirir. trans-RSRS durumunda ise uygun bir düşey yansıma bunu yapar. Her ikisi de **A**'dir.
- **trans-HTHT:** cis-RRSS kombinasyonu, gereken öz olmayan simetriye sahip değildir ve **C**'dir. trans-RSRS kombinasyonu, dört katlı bir öz olmayan dönmeye, S_4 , sahiptir ve **A**'dir.

Son durum, belirgin bir ayna düzleminin bulunmamasının tek başına neden kirallığı kanıtlamadığını gösterir: bir S_4 işlemi de yapıyı akiral kılar.

3.7 — İzomer sayısı

Düzenlenmeleri yalnızca yukarıda açıklanan sekiz **öz dönme** altında eşdeğer kabul ederiz. Ayna görüntüsü ilişkisi olan yapılar, üst üste çakıştırılmadıkları sürece ayrı kalır.

Dönmelerle eşdeğerlik belirlenmeden önce, (1)–(4) sütunlarındaki baş düzenlerinin sayıları şöyledir:

$$\mathbf{n} = (2, 8, 4, 2).$$

Bunlar HHHH/TTTT'yi, sekiz üçe-bir düzenini, aynı tür uçların komşu olduğu dört ikiye-iki düzenini ve iki dönüşümlü düzeni sayar.

Satır (i): tüm konfigürasyonlar aynı.

RRRR sabit tutulduğunda, her sütundaki tüm baş düzenleri dönmeler altında eşdeğerdir. Dolayısıyla her sütunda bir düzenlenme vardır. SSSS, bunun farklı enantiyomerini sağlar:

$$(2, 2, 2, 2).$$

Satır (ii): bir konfigürasyon farklı.

RRRS'deki tek *S* ligandının konumunu sabitleyiniz. Bu *R/S* düzenini iki öz dönme korur: birim işlem ve tek farklı ligand ile karşısındaki liganddan geçen dik eksen etrafında yarım tur.

Yarım tur, baş düzeninde her H'yi T'ye ve her T'yi H'ye dönüştürür ve etiketlenmiş baş atamalarının hiçbirini sabit bırakmaz. Dolayısıyla RRRS için $\mathbf{n}/2$ düzenlenme vardır. Enantiyomerik SSSR bileşimi bu sayıyı iki katına çıkarır:

$$(2, 8, 4, 2).$$

Satır (iii): cis-RRSS.

RRSS döngüsel düzenini sabitleyiniz. Bu düzeni koruyan dönme grubunun iki elemanı vardır. Birim işlem dışındaki eleman, iki *R* konumunu kendi aralarında, iki *S* konumunu kendi aralarında yer değiştirir ve H/T'yi tersine çevirir.

Bu işlemin sabit bıraktığı baş atamalarının sayıları şöyledir:

$$\mathbf{f} = (0, 0, 2, 2).$$

Burnside'ın sayma formülü şu sonucu verir:

$$\frac{\mathbf{n} + \mathbf{f}}{2} = \frac{(2, 8, 4, 2) + (0, 0, 2, 2)}{2} = (1, 4, 3, 2).$$

Satır (iv): trans-RSRS.

Dönüşümlü *R/S* düzenini koruyan dört öz dönme vardır. Birim işlem dışında, eksen etrafındaki yarım turun sabit bıraktığı baş atamalarının sayıları

$$\mathbf{g} = (2, 0, 0, 2)$$

şeklinde. Dik eksenler etrafındaki yarım turların hiçbirisi bir baş atamasını sabit bırakmaz; çünkü her birinin, sabit bıraktığı bir konumdaki H/T'yi tersine çevirmesi gerekir.

Dolayısıyla,

$$\frac{\mathbf{n} + \mathbf{g}}{4} = \frac{(2, 8, 4, 2) + (2, 0, 0, 2)}{4} = (1, 2, 1, 1).$$

Bağımsız bir kontrol olarak, başlangıçta $2^4 \times 2^4 = 256$ etiketlenmiş atama vardır. Sekiz öz dönmenin tümü üzerinde Burnside formülü şu sonucu verir:

$$N = \frac{256 + 2(4) + 16 + 2(0) + 2(16)}{8} = \boxed{39}.$$

A ile işaretlenmiş hücrelerdeki sayıların toplamı yedi akıral yapı verir. Geriye kalan $39 - 7 = 32$ yapı, on altı enantiyomer çifti oluşturur.

Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 4: Tenis toplarının yaşı

Toplam puanın %6'sı

4.1	4.2	4.3	4.4	Toplam
3	16	5	16	40



Bu soru, olağanüstü kariyerini 2024 yılında noktalayan, tenisin gerçek bir simgesi olan muhteşem Rafael Nadal'ı onurlandırmaktadır.

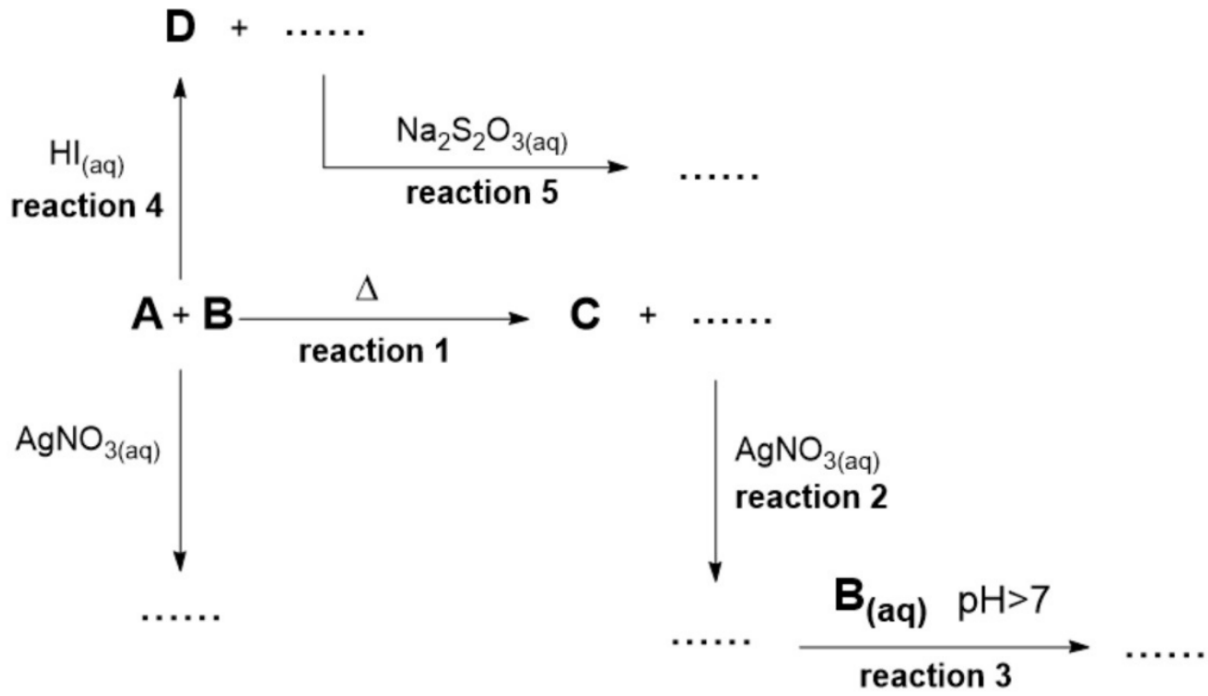
Dubai Tenis Şampiyonası, her yıl Birleşik Arap Emirlikleri'nde düzenlenen prestijli bir turnuvadır. Rafael Nadal, Roger Federer, Novak Djokovic ve Andy Murray de dahil olmak üzere dünyanın en iyi oyuncularının birçoğu burada şampiyonluk kazanmıştır.

Tenis toplarının yapısı yüzlerce yıl boyunca değişim geçirmiştir. İyi sekmelerini sağlamak için modern tenis toplarının içindeki basınç atmosfer basıncının üzerine çıkarılır. Ancak eski içi boş tenis topları yalnızca atmosfer basıncında hava içeriyordu.

Bu soruda, tenis toplarının iç yarıçapının $R = 3.0$ cm olduğunu ve basınçlandırma işlemi boyunca sabit kaldığını varsayın. Havanın hacimce %20 O_2 ve %80 N_2 içerdiğini varsayın. Fazla basıncın topu genleştirmedeğini kabul edin.

4.1 Eski bir tenis topunun içinde $T_0 = 25^\circ C$ sıcaklıkta bulunan havanın m kütlesini (g cinsinden) hesaplayın.

Kimyagerler daha sonra, **A** ve **B** bileşikler arasında gerçekleşen ve (ek iç basınç oluşturmak üzere) **C** gazının yanı sıra gaz hâlinde olmayan başka ürünler oluşturan bir tepkimeyi kullanarak bir topun içindeki basıncı atmosfer basıncının üzerine çıkarmanın yolunu keşfettiler.



İki beyaz inorganik bileşik olan **A** ve **B**'nin stokiometrik karışımından $m_{\text{mix}} = 0.3389 \text{ g}$ içeren bir kapsül, atmosfer basıncında hava ile doldurulmuş bir topun içine yerleştirildi. Isıtıldıklarında topun içinde tamamen tepkimeye girerek **C** gazını ve başka ürünleri oluşturdular (**tepkime 1**); böylece topun içindeki toplam basınç (25°C sıcaklıkta) $p = 1.600 \text{ atm}$ oldu. Bu top açıldıktan sonra içindeki kalıntının tamamı toplandı ve suda çözöldü. Bu çözeltiye gümüş nitrat damlatılması beyaz bir çökelek oluşturdu (**tepkime 2**). Toplanan bu çökelek, **B**'nin derişik sulu çözeltisinde kısmen çözönebildi. Bu karışımın pH'ı artırıldığında çökelek tamamen çözöndü (**tepkime 3**). Başlangıçtaki aynı **A+B** kapsülü suda çözölüp derişik gümüş nitrat çözeltisi eklendiğinde, **tepkime 2**'de oluşan çökeleğin kütlelerinin yaklaşık iki katı olan $m_{\text{precipitate}} = 0.8224 \text{ g}$ beyaz çökelek oluştu.

A+B kapsülü bir **HI** çözeltisinde çözöndüğünde **D** gazı oluşmaya başladı ve çözelti kahverengiye döndü (**tepkime 4**). Ardından sodyum tiyosülfat eklendiğinde bu renk kayboldu (**tepkime 5**).

C ve **D** gazlarının yoğunlukları arasındaki fark %10'u aşmaz.

4.2 A–D bileşiklerinin kimyasal formüllerini **yazın**.

4.3 1–5 tepkimelerinin denklemlerini **yazın**.

Modern tenis toplarının içindeki basınç $p_0 = 1.80 \text{ atm}$ 'dir. Bu toplar, depolama sırasında gazın dışarı çıkmasını önlemek için iç basıncı topun içindeki basınçla aynı olan basınçlı bir kutuda satılır.

Standart toplar hava, üst sınıf toplar ise saf N_2 içerir. Kutu açıldığında basınç düşüşü başlar ve iç basınç atmosfer basıncına ulaşana kadar gaz toplardan dışarı difüze olur. Hiçbir aşamada topların içine gaz difüzyonu olmadığını varsayın. Üst sınıf bir topun basınç düşüşü için aktivasyon enerjisi $E_A = 50.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ 'dir.

Topun basınç düşüş hızı (basınç/zaman), kimyasal kinetikte kullanılanlara benzer denklemlerle ifade edilebilir. $T_0 = 25.0^\circ \text{C}$ sıcaklıkta kutu açıldıktan sonra üst sınıf topların basıncı $t_1 = 241 \text{ h}$ sonra $p_1 = 1.40 \text{ atm}$ 'ye, yaklaşık $t_2 = 21 \text{ gün}$ sonra ise $p_2 = 1.19 \text{ atm}$ 'ye düşer. Standart topların başlangıçtaki basınç düşüş hızı, üst sınıf toplarinkinden %10 daha yüksektir.

4.4a N_2 için basınç düşüş hız sabiti k_{N_2} 'yi h^{-1} cinsinden **hesaplayarak** basınç düşüşü sürecinin birinci dereceden kinetiğe uyduğunu **gösterin**.

Not: Cevabı hesaplayamadıysanız sonraki hesaplamalarda $k_{N_2} = 10^{-3} h^{-1}$ kullanın.

4.4b İki gazın hızlarının toplanabilir olduğunu **varsayarak**, O_2 için (basınç düşüş) hız sabiti k_{O_2} 'yi h^{-1} cinsinden **hesaplayın**.

Bugün IChO 2025 teorik sınavının yapıldığı gün olmasının yanı sıra (belki daha az önemli olsa da) Wimbledon'da yarı finallerin oynandığı gündür. Amanda Anisimova'nın bir maçı şu andan $t_{match} = 12.0 h$ sonra başlayacaktır. Bugün Wimbledon'da hava sıcaklığının sabit $T_W = 30.0^\circ C$ olması beklenmektedir. $T_0 = 25.0^\circ C$ sıcaklıkta üretilip kutuya yerleştirilmiş yeni bir **üst sınıf top** setinin kutusunun şimdi açıldığını ve topların sıcaklığının hızla $T_W = 30.0^\circ C$ 'ye ulaştığını varsayın.

4.4c Maçın başlangıcında topların p_{start} basıncını (atm cinsinden) **hesaplayın**.

Periyodik tablo ve veri sayfası

Fiziksel sabitler ve formüller

Avogadro sabiti	N_A	$6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
molar gaz sabiti	R	$8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Faraday sabiti	F	96485 C mol^{-1}
Planck sabiti	h	$6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$
ışığın boşluktaki hızı	c	$2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
elektronun kütlesi	m_e	$9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$
elektronun yükü	e	$1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$
atmosfer basıncı	p_{atm}	101325 Pa
298 K'de suyun iyon çarpımı	K_W	10^{-14}

$$1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$$

$$1 \text{ Å} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$1 \text{ pm} = 1 \times 10^{-12} \text{ m}$$

$$0^\circ C = 273.15 \text{ K}$$

$$1 \text{ kWh} = 3600 \text{ kJ}$$

$$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$$

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

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

$$\text{üçgenin alanı} \quad A = \frac{1}{2} ab \cdot \sin C$$

$$\text{küpün hacmi} \quad V = a^3$$

$$\text{kürenin hacmi} \quad V = \frac{4}{3} \pi r^3$$

$$\text{kürenin yüzey alanı} \quad S = 4\pi r^2$$

$$\text{ideal gaz denklemi} \quad pV = nRT$$

$$\text{ışığın frekansı} \quad \nu = \frac{c}{\lambda}$$

$$\text{bir fotonun enerjisi} \quad E = \frac{hc}{\lambda}$$

Beer-Lambert yasası	$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon cd$
yalnızca spinden kaynaklanan manyetik moment	$\mu = \sqrt{n(n+2)} \text{ BM}$
Henderson–Hasselbalch denklemi	$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$
0 th dereceden tümeleşik hız yasası	$[A] = [A]_0 - kt$
1 st dereceden tümeleşik hız yasası	$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$
Arrhenius denklemi	$k = A \cdot e^{-E_a/(RT)}$
entalpi	$H = U + pV$
Gibbs enerjisi	$G = H - TS$
standart Gibbs enerjisi değişimi	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE^\circ_{\text{cell}}$
Clausius-Clapeyron denklemi	$\ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right) = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$
özellik ısı	$Q = mC_p \Delta T$
kaynama noktası yükselmesi	$\Delta T = iK_b m_i$
donma noktası alçalması	$\Delta T = iK_f m_i$

Aksi belirtilmedikçe tüm gazları ideal kabul edin.

Denge sabiti hesaplamalarında tüm derişimler 1 mol dm⁻³ derişimine göre ifade edilmiştir.

Periyodik tablo

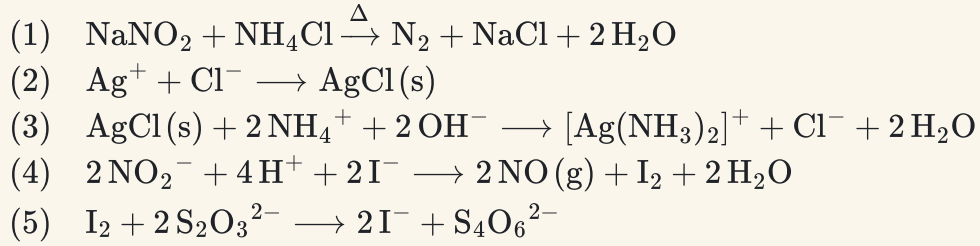
1 H 1.008																	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	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 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	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 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	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
Lanthanides		58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm	62 Sm 150.4	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97		
Actinides		90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr		

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 4.1: $m = 0.133 \text{ g}$ veya iki anlamlı basamakla 0.13 g .

- **4.2: A:** NaNO_2 , sodyum nitrit, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{O}^-]\text{N}=\text{O}$; **B:** NH_4Cl , amonyum klorür, $[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{Cl}^-]$; **C:** N_2 , azot, $\text{N}\equiv\text{N}$; **D:** NO , azot monoksit (nitrik oksit), $[\text{N}]=\text{O}$.
- **4.3:** Uygun yerlerde net iyonik biçimleri kullanılan denkleştirilmiş denklemler:



Diğer türlerin adları ve SMILES gösterimleri çözümde verilmiştir.

- **4.4a:** Fazla basınç $p - p_{\text{atm}}$ 'ye göre birinci derecedendir ve

$$k_{\text{N}_2} = 2.88 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}.$$

- **4.4b:**

$$k_{\text{O}_2} = 4.31 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}.$$

- **4.4c:**

$$p_{\text{start}} = 1.79 \text{ atm}.$$

Çözüm

4.1

Topun yarıçapını gaz sabitinden ayırt etmek için yarıçapı $r = 0.030 \text{ m}$ olarak yazalım. İç hacim

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{4}{3} \pi (0.030 \text{ m})^3 = 1.13097 \times 10^{-4} \text{ m}^3.$$

$T_0 = 298.15 \text{ K}$ sıcaklıkta havanın madde miktarı

$$n_{\text{air}} = \frac{p_{\text{atm}} V}{RT_0} = \frac{101325(1.13097 \times 10^{-4})}{8.314(298.15)} = 4.62300 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

İdeal gazlarda hacim kesirleri mol kesirlerine eşittir. Bileşenler oksijen, O_2 , $\text{O}=\text{O}$ ve azot, N_2 , $\text{N}\equiv\text{N}$ 'dir. Dolayısıyla

$$\overline{M} = 0.20(2 \times 16.00) + 0.80(2 \times 14.01) = 28.816 \text{ g mol}^{-1}.$$

Böylece,

$$m = n_{\text{air}} \overline{M} = (4.62300 \times 10^{-3})(28.816) = 0.133216 \text{ g}.$$

$$m \approx 0.133 \text{ g} \approx 0.13 \text{ g iki anlamlı basamakla}.$$

4.2

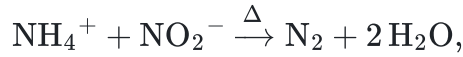
Ek basınç **C** gazından kaynaklanır. Hacim ve son sıcaklık değişmediğinden,

$$n_C = \frac{(p - p_{\text{atm}})V}{RT_0} = 0.600 n_{\text{air}} = 2.77380 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Nitel gözlemler, tepkimeye giren maddelerin aşağıdaki şekilde belirlenmesini sağlar.

Son kalıntıdan elde edilen beyaz çökelek, gümüş klorür, AgCl , ile uyumludur. **B** çözeltisinde pH artırıldığında çözünmesi, amonyak kompleksi oluşumuna işaret eder: pH'ın yükseltilmesi, amonyum iyonlarını amonyağa dönüştürür; amonyak da gümüş klorürü diammingümüş(I) iyonu hâlinde çözer. Bu, **B**'nin amonyum klorür olduğuna işaret eder.

Diğer reaktif, ısıtıldığında amonyum iyonlarıyla gaz oluşturmali ve asidik ortamda iyodürü iyoda yükseltgelmelidir. Nitrit her iki koşulu da sağlar:



öte yandan asitlendirilmiş nitrit, iyodürü yükseltger ve azot monoksit indirgenir. Sonuç olarak **C** azot, **D** ise azot monoksittir.

Bunların molar kütleleri

$$M_C = 28.02 \text{ g mol}^{-1}, \quad M_D = 30.01 \text{ g mol}^{-1}.$$

Aynı sıcaklık ve basınçta gaz yoğunluğu molar kütleyle orantılı olduğundan

$$\frac{\rho_D - \rho_C}{\rho_C} = \frac{30.01 - 28.02}{28.02} = 0.0710 = 7.10\%,$$

bu da belirtilen sınırı sağlar.

Gümüş ile çöktürme verileri, **A**'nın katyonunu belirler. Isıtmadan önce hem klorür hem de nitrit çöker:



Tek değerlikli bir metalin nitriti ile amonyum klorürün 1:1 karışımında, tepkime karışımının her molü her iki çökelekten birer mol verir. Bunların molar kütleleri

$$M(\text{AgCl}) = 107.87 + 35.45 = 143.32 \text{ g mol}^{-1},$$

$$M(\text{AgNO}_2) = 107.87 + 14.01 + 32.00 = 153.88 \text{ g mol}^{-1}.$$

Dolayısıyla başlangıçtaki çökeleğe karşılık gelen miktar

$$n = \frac{0.8224}{143.32 + 153.88} = 2.76716 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Şu eşitlikten hareketle,

$$M(\text{NH}_4\text{Cl}) = 14.01 + 4(1.008) + 35.45 = 53.492 \text{ g mol}^{-1},$$

A'nın hesaplanan molar kütlesi

$$M_A = \frac{0.3389}{2.76716 \times 10^{-3}} - 53.492 = 68.980 \text{ g mol}^{-1}.$$

Nitritin katkısı çıkarıldığında katyonun kütlesi elde edilir:

$$68.980 - (14.01 + 32.00) = 22.970 \text{ g mol}^{-1},$$

bu değer sodyumun 22.99 g mol^{-1} değeriyle örtüşür. Dolayısıyla **A**, sodyum nitrittir.

Böylece tüm maddeler şu şekilde belirlenir:

Bileşik	Formül	Adı	SMILES
A	NaNO_2	Sodyum nitrit	[Na+] . [O-]N=O
B	NH_4Cl	Amonyum klorür	[NH4+] . [Cl-]
C	N_2	Azot	N#N

Bileşik	Formül	Adı	SMILES
D	NO	Azot monoksit (nitrik oksit)	[N]=O

Önerilen karışım kullanılarak yapılan doğrudan bir kontrol şu sonucu verir:

$$n_{\text{reaction}} = \frac{0.3389}{69.00 + 53.492} = 2.76671 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Buna göre öngörülen değer

$$m_{\text{initial precipitate}} = n_{\text{reaction}}(143.32 + 153.88) = 0.82227 \text{ g,}$$

0.8224 g ile uyumludur. Isıtmadan sonra yalnızca klorür çökeleği kalır:

$$m_{\text{reaction 2}} = n_{\text{reaction}}(143.32) = 0.39653 \text{ g.}$$

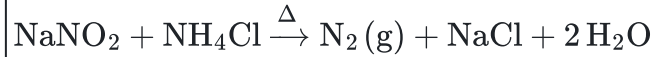
Bunların oranı

$$\frac{0.82227}{0.39653} = 2.0737,$$

"yaklaşık iki katı" ifadesiyle uyumludur. Öngörülen son basınç 1.5985 atm'dir; yarıçapın iki anlamlı basamakla verildiği dikkate alındığında bu, belirtilen 1.600 atm değeriyle uyumludur.

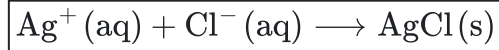
4.3

Tepkime 1: ısı etkisiyle azot üretimi



Amonyumdaki azotun yükseltgenme basamağı -3 , nitritteki azotun yükseltgenme basamağı ise $+3$ 'tür. Her ikisi de yükseltgenme basamağı sıfır olan azota dönüşür. Son sıcaklıkta su, soruda belirtilen model kapsamında yoğun fazda bir ürün olarak kabul edilir.

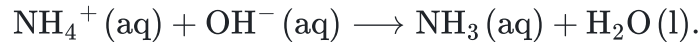
Tepkime 2: gümüş klorürün çökmesi



Sodyum klorür kalıntısı, klorür iyonlarını sağlar.

Tepkime 3: amonyak kompleksi oluşumu yoluyla çözünme

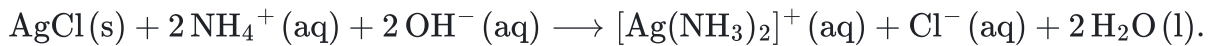
pH'ın artırılması amonyak açığa çıkarır:



Amonyak, gümüş(I)'e bağlanarak çözünme dengesini kaydırır:

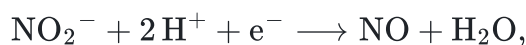


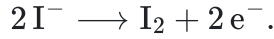
Bu denklemler birleştirildiğinde, B'nin amonyum iyonlarını ve eklenen bazı açıkça içeren eşdeğer bir toplam denklem elde edilir:



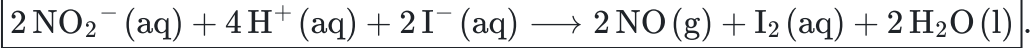
Tepkime 4: iyodürün asitlendirilmiş nitrit ile yükseltgenmesi

Nitritteki azotun yükseltgenme basamağı $+3$ 'ten $+2$ 'ye düşerek nitrit indirgenirken, iyodür iyoda yükseltgenir:



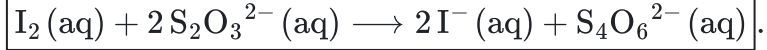


Yarı tepkimeler toplandığında



Açığa çıkan iyot, kahverengi rengin nedenidir.

Tepkime 5: iyodun tiyosülfat ile indirgenmesi



İyot iyodüre indirgenirken tiyosülfat tetratiyonata yükseltgenir ve böylece kahverengi renk kaybolur.

Yukarıda kullanılan diğer türlerin adları ve SMILES gösterimleri şöyledir:

Formül	Adı	SMILES
NaCl	Sodyum klorür	[Na+] . [Cl-]
H ₂ O	Su	O
Ag ⁺	Gümüş(I) iyonu	[Ag+]
Cl ⁻	Klorür iyonu	[Cl-]
AgCl	Gümüş(I) klorür	[Ag+] . [Cl-]
AgNO ₂	Gümüş(I) nitrit	[Ag+] . [O-]N=O
NH ₄ ⁺	Amonyum iyonu	[NH4+]
OH ⁻	Hidroksit iyonu	[OH-]
NH ₃	Amonyak	N
[Ag(NH ₃) ₂] ⁺	Diammingümüş(I) iyonu	[NH3] -> [Ag+] <- [NH3]
NO ₂ ⁻	Nitrit iyonu	[O-]N=O
H ⁺	Hidrojen iyonu, proton	[H+]
I ⁻	İyodür iyonu	[I-]
I ₂	İyot	II
S ₂ O ₃ ²⁻	Tiyosülfat iyonu	[O-]S(=O)(=O)[S-]
S ₄ O ₆ ²⁻	Tetratiyonat iyonu	[O-]S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-]

Noktalarla ayrılmış tuz SMILES gösterimleri, kristal örgüyü değil, tuzu oluşturan iyonları belirtir.

Diammingümüş(I) için koordinatif bağ içeren SMILES gösterimi, yaklaşık doğrusal olan N—Ag—N koordinasyon geometrisini belirtmez.

4.4a

Basınç, atmosfer basıncına yaklaşır. Dolayısıyla sıfıra doğru azalan nicelik fazla basınçtır:

$$q = p - p_{\text{atm}}.$$

Birinci dereceden basınç düşüşü için,

$$-\frac{dq}{dt} = k_{\text{N}_2}q, \quad q(t) = q_0 e^{-k_{\text{N}_2}t}.$$

Buradan

$$k_{N_2} = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{p_0 - p_{\text{atm}}}{p(t) - p_{\text{atm}}} \right).$$

İlk ölçüm kullanıldığında,

$$k_{N_2} = \frac{1}{241 \text{ h}} \ln \left(\frac{1.80 - 1.00}{1.40 - 1.00} \right) = \frac{\ln 2}{241 \text{ h}} = 2.87613 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}.$$

İkinci ölçüm, 21 days = 504 h ile kullanıldığında,

$$k_{N_2} = \frac{1}{504 \text{ h}} \ln \left(\frac{1.80 - 1.00}{1.19 - 1.00} \right) = 2.85236 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}.$$

Bu değerler, ikinci sürenin yaklaşık olması ve basınçların yuvarlanmış olmasıyla tutarlı biçimde, yaklaşık 0.8% farkla uyuyor. Özellikle ilk değerın öngördüğü sonuç

$$p(504 \text{ h}) = 1.00 + 0.80e^{-(2.87613 \times 10^{-3})(504)} = 1.18774 \text{ atm},$$

yuvarlandığında belirtilen 1.19 atm değerini verir.

Dolayısıyla veriler, fazla basıncın birinci dereceden azalmasını destekler ve

$$k_{N_2} = 2.88 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}.$$

4.4b

Aynı başlangıç fazla basıncı q_0 için üst sınıf topun başlangıç hızı

$$v_{\text{premium},0} = k_{N_2} q_0.$$

Belirtilen toplanabilir hız modelinde, hava için başlangıç hızı, bileşime göre ağırlıklandırılmış toplamdır:

$$v_{\text{air},0} = (0.80k_{N_2} + 0.20k_{O_2})q_0.$$

Hava ile doldurulmuş topun başlangıçtaki basınç düşüşü %10 daha hızlı olduğundan

$$0.80k_{N_2} + 0.20k_{O_2} = 1.10k_{N_2}.$$

Dolayısıyla,

$$k_{O_2} = \frac{1.10 - 0.80}{0.20} k_{N_2} = 1.50k_{N_2},$$

ve

$$k_{O_2} = 1.50(2.87613 \times 10^{-3}) = 4.31 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}.$$

4.4c

Önce 30.0 °C sıcaklıktaki hız sabitini hesaplayalım:

$$T_0 = 298.15 \text{ K}, \quad T_W = 303.15 \text{ K}.$$

Arrhenius denklemi şu sonucu verir:

$$\ln \left(\frac{k_W}{k_0} \right) = \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_W} \right).$$

Dolayısıyla,

$$\frac{k_W}{k_0} = \exp \left[\frac{50000}{8.314} \left(\frac{1}{298.15} - \frac{1}{303.15} \right) \right] = 1.39471,$$

$$k_W = (2.87613 \times 10^{-3})(1.39471) = 4.01137 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}.$$

Hızlı sıcaklık değişimi basıncı da anında artırır. Sabit hacimde ve kayda değer gaz kaybı gerçekleşmeden önce,

$$p(0^+) = p_0 \frac{T_W}{T_0} = 1.80 \frac{303.15}{298.15} = 1.83019 \text{ atm.}$$

Ortaya çıkan fazla basınç daha sonra 12.0 h boyunca azalır:

$$p_{\text{start}} = p_{\text{atm}} + [p(0^+) - p_{\text{atm}}] e^{-k_W t_{\text{match}}}.$$

Değerler yerine konulduğunda

$$p_{\text{start}} = 1.000 + (1.83019 - 1.000) e^{-(4.01137 \times 10^{-3})(12.0)} = 1.79117 \text{ atm.}$$

$$\boxed{p_{\text{start}} = 1.79 \text{ atm}}.$$

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

Soru 5: Güneş enerjisiyle çalışan çok kademeli ani buharlaştırmalı tuzdan arındırma

Toplam puanın %6.5'i

5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	5.7	5.8	Toplam
2	2	3	2	2	2	1	2	16

BAE'nin kurak ikliminde tatlı su kıttır. Ülke, tatlı su üretmek için güneş enerjisiyle çalışan tuzdan arındırma tesislerine bağımlıdır. Dubai'deki bir tuzdan arındırma tesisi, çok kademeli ani buharlaştırma (MSF) ile tuzdan arındırma işlemini kullanmaktadır. MSF ile tuzdan arındırmada deniz suyu, sıcaklığını artırmak için bir dizi ısı değiştiriciden geçirilerek ısıtılır ve yüksek basınçta doyma sıcaklığına ulaşır. Basınç düşürüldüğünde, bu aşırı ısınmış deniz suyu yeniden doymun hâle gelmek için saf su buharı açığa çıkarır; bu işlem ani buharlaşma olarak bilinir.



Dubai'deki deniz suyunun $T_0 = 25.00^\circ\text{C}$ sıcaklıkta ve kütlece %3.45 NaCl içeren sulu bir çözelti olduğunu varsayın. NaCl'nin suda tamamen iyonlaştığını varsayın.

Deniz suyunun kaynama noktası saf suyunkinden yüksektir. Kaynama noktası yükselmesi sabiti, $K_b = 0.5120 \text{ K kg mol}^{-1}$ 'dir.

5.1 Dubai deniz suyunun atmosfer basıncındaki kaynama noktası T' 'yi ($^\circ\text{C}$ cinsinden) **hesaplayın**.

Yanıtı hesaplayamadıysanız sonraki hesaplamalarda 373.50 K sıcaklığını kullanın.

5.2 Kaynama noktası $T_b = 378.00 \text{ K}$ olan sudaki NaCl 'nin kütle yüzdesi w_{NaCl} 'yi **hesaplayın**.

5.3 Deniz suyunun kaynama noktası, basınç arttıkça da artar. **Başlangıçtaki Dubai deniz suyunun** $p = 2.50 \text{ atm}$ basınçtaki kaynama noktası T 'yi ($^{\circ}\text{C}$ cinsinden) **hesaplayın**. Suyun gizli buharlaşma ısı, $E_{\text{vap}} = 2260 \text{ kJ kg}^{-1}$ (40.716 kJ/mol)'dir. Bunun deniz suyu için de aynı olduğunu varsayın.

Tesiste, hacmi $V = 100 \text{ L}$ olan bir ani buharlaştırma haznesi, $T_1 = 90.0^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta 1.00 kg kütleli deniz suyu (sıvı) içermektedir.

Ardından 1.00 kg kütleli başka bir deniz suyu örneği, bu hazneye eklenmeden önce yüksek basınçta $T_2 = 110.0^{\circ}\text{C}$ sıcaklığa kadar aşırı ısıtılır; haznedeki basınç düşüşü, suyun bir kısmının buhara dönüşmesine neden olur.

Denge kurulduktan sonra haznedeki sıcaklık $T_f = 97.0^{\circ}\text{C}$ olmuştur. Enerji kaybı olmadığını ve gizli buharlaşma ısının sıcaklıktan bağımsız olduğunu varsayın.

Deniz suyunun özgül ısı kapasitesi $C_p = 3.85 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ olup sıcaklıktan bağımsız olduğu varsayılmaktadır. Deniz suyunun yoğunluğu $d = 1025 \text{ kg m}^{-3}$ 'tür.

5.4 Gizli buharlaşma ısının basınca bağlı olmadığını ve haznedeki su buharının ısı kapasitesinin ihmal edilebilir olduğunu varsayarak buharlaşan suyun madde miktarı n 'yi (mol cinsinden) **hesaplayın**.

Yanıtı hesaplayamadıysanız sonraki hesaplamalarda 0.56 mol kullanın.

5.5 Aşırı ısıtılmış su eklenmeden önce haznedeki **başlangıç** buhar basıncının $p_i = 0.690 \text{ atm}$ olduğunu varsayarak ve su buharının ideal gaz gibi davrandığını kabul ederek haznedeki son buhar basıncı p_f 'yi (atm cinsinden) **hesaplayın**.

5.6 1.00 kg kütleli deniz suyunu $T_1 = 25.0^{\circ}\text{C}$ sıcaklıktan $T_2 = 110.0^{\circ}\text{C}$ sıcaklığa ısıtmak için gereken ısı enerji E 'yi (kWh cinsinden) **hesaplayın**.

Yanıtı hesaplayamadıysanız sonraki hesaplamalarda 0.1 kWh kullanın.

5.7 Bir tesis günde $50,000 \text{ m}^3$ saf su üretmektedir. Tesis, Dubai deniz suyunu 30 ani buharlaştırma çevriminden geçirir ve toplamda mevcut suyun %85'ini elde edebilir. Günlük gereken Dubai deniz suyunun kütlesi m 'yi (kg cinsinden) **hesaplayın**.

Yanıtı hesaplayamadıysanız sonraki hesaplamalarda $6.0 \times 10^7 \text{ kg}$ kullanın.

Tesisler, enerji tasarrufu sağlamak için ısı değiştiricileri verimli biçimde kullanır. Tesisin ihtiyaç duyduğu toplam enerjinin, deniz suyunun tamamını $T_1 = 25.0^{\circ}\text{C}$ sıcaklıktan $T_2 = 110.0^{\circ}\text{C}$ sıcaklığa ısıtmak için gereken enerjiyle aynı olduğunu varsayabiliriz.

5.8 10 m^2 alanlı bir güneş panelinin her gün 12 saatlik çalışma süresi boyunca ortalama gücünün 2.00 kW ve enerji kullanım veriminin %67 olduğunu varsayarak tesis için gereken panel sayısı N 'yi **hesaplayın**.

Periyodik tablo ve veri föyü

Fiziksel sabitler ve formüller

Avogadro sabiti	N_A	$6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
molar gaz sabiti	R	$8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Faraday sabiti	F	96485 C mol^{-1}
Planck sabiti	h	$6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$
ışığın boşluktaki hızı	c	$2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
elektronun kütlesi	m_e	$9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$
elektronun yükü	e	$1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$
atmosfer basıncı	p_{atm}	101325 Pa
298 K'de suyun iyon çarpımı	K_w	10^{-14}

$$1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$$

$$1 \text{ Å} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$1 \text{ pm} = 1 \times 10^{-12} \text{ m}$$

$$0^\circ \text{C} = 273.15 \text{ K}$$

$$1 \text{ kWh} = 3600 \text{ kJ}$$

$$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$$

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

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

üçgenin alanı	$A = \frac{1}{2} ab \cdot \sin C$
küpün hacmi	$V = a^3$
kürenin hacmi	$V = \frac{4}{3} \pi r^3$
kürenin yüzey alanı	$S = 4\pi r^2$
ideal gaz denklemi	$pV = nRT$
ışığın frekansı	$\nu = \frac{c}{\lambda}$
bir fotonun enerjisi	$E = \frac{hc}{\lambda}$
Beer-Lambert yasası	$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon cd$
yalnızca spinden kaynaklanan manyetik moment	$\mu = \sqrt{n(n+2)} \text{ BM}$
Henderson–Hasselbalch denklemi	$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$
0 th dereceden integre hız yasası	$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$
1 st dereceden integre hız yasası	$\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$
Arrhenius denklemi	$k = A \cdot e^{-E_a/RT}$
entalpi	$H = U + pV$
Gibbs enerjisi	$G = H - TS$
standart Gibbs enerjisi değişimi	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE^\circ_{\text{cell}}$
Clausius-Clapeyron denklemi	$\ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right) = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$
özellik ısı	$Q = mC_p \Delta T$
kaynama noktası yükselmesi	$\Delta T = iK_b m_i$
donma noktası alçalması	$\Delta T = iK_f m_i$

Aksi belirtilmedikçe tüm gazları ideal kabul edin.

Denge sabiti hesaplamalarında tüm derişimler, 1 mol dm^{-3} derişime göre ifade edilmiştir.

Periyodik tablo

1 H 1.008																	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 24.31											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 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	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 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	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

Lanthanides	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm	62 Sm 150.4	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97
	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 5.1: $T = 100.63^\circ\text{C}$.
- 5.2: Kütlece $w_{\text{NaCl}} = 21.7\%$.
- 5.3: $T = 128.7^\circ\text{C}$.
- 5.4: $n = 0.567 \text{ mol}$.
- 5.5: Sıvının kapladığı hacim hesaba katıldığında $p_f = 0.886 \text{ atm}$.
- 5.6: $E = 0.0909 \text{ kWh}$.
- 5.7: Günde $m \approx 6.1 \times 10^7 \text{ kg}$ deniz suyu.
- 5.8: $N \approx 3.4 \times 10^5$ panel; nominal hesaplama en az **344,422 panel** gerektiğini verir.

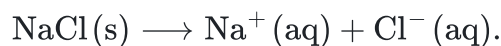
5.7–5.8 kısımlarında $\rho_{\text{saf su}} = 1000 \text{ kg m}^{-3}$ kullanılır.

Çözüm

İlgili türler su, H_2O , SMILES O; sodyum iyonu, Na^+ , SMILES $[\text{Na}^+]$; ve klorür iyonu, Cl^- , SMILES $[\text{Cl}^-]$ 'dir. Sodyum klorürün, NaCl , iyonik SMILES gösterimi $[\text{Na}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$ şeklindedir.

5.1 — Atmosfer basıncındaki kaynama noktası (2 puan)

Tam iyonlaşma, formül birimi başına iki iyon verir:



Dolayısıyla van 't Hoff faktörü $i = 2$ 'dir. Periyodik tablodan,

$$M(\text{NaCl}) = 22.99 + 35.45 = 58.44 \text{ g mol}^{-1}.$$

100.00 g deniz suyu alalım. Bu örnek 3.45 g tuz ve 96.55 g = 0.09655 kg su içerir. Molalitesi şöyledir:

$$b = \frac{3.45 \text{ g} / (58.44 \text{ g mol}^{-1})}{0.09655 \text{ kg}} = 0.611444 \text{ mol kg}^{-1}.$$

Kaynama noktası yükselmesi şöyledir:

$$\Delta T_b = i K_b b = 2(0.5120)(0.611444) = 0.626119 \text{ K}.$$

Saf su atmosfer basıncında 100.00 °C'de kaynadığı için

$$T = 100.63 \text{ °C}.$$

5.3 kısmında kullanılmak üzere korunan karşılık gelen mutlak sıcaklık 373.776119 K'dir.

5.2 — 378.00 K kaynama noktası için tuzun kütle yüzdesi (2 puan)

Atmosfer basıncında,

$$\Delta T_b = 378.00 - 373.15 = 4.85 \text{ K}.$$

Bu nedenle,

$$b = \frac{\Delta T_b}{i K_b} = \frac{4.85}{2(0.5120)} = 4.736328 \text{ mol kg}^{-1}.$$

1.000 kg su için gereken tuz kütlesi şöyledir:

$$m_{\text{NaCl}} = (4.736328 \text{ mol})(58.44 \text{ g mol}^{-1}) = 276.791 \text{ g}.$$

Kütle yüzdesi hesaplanırken çözeltinin toplam kütlesi kullanılır:

$$w_{\text{NaCl}} = \frac{276.791}{1000 + 276.791} \times 100\% = 21.6786\%.$$

$$w_{\text{NaCl}} = 21.7\%.$$

5.3 — 2.50 atm basınçtaki kaynama noktası (3 puan)

Referans olarak başlangıçtaki deniz suyunun 5.1 kısmında bulunan kaynama noktasını kullanın:

$$P_{\text{ref}} = 1.00 \text{ atm}, \quad T_{\text{ref}} = 373.776119 \text{ K}.$$

Verilen sabit molar buharlaşma entalpisi

$$\Delta H_{\text{vap}} = 40716 \text{ J mol}^{-1},$$

ile Clausius–Clapeyron denklemi şu sonucu verir:

$$\ln \left(\frac{P}{P_{\text{ref}}} \right) = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{ref}}} - \frac{1}{T} \right).$$

Yeniden düzenlenirse,

$$T = \left[\frac{1}{T_{\text{ref}}} - \frac{R}{\Delta H_{\text{vap}}} \ln \left(\frac{P}{P_{\text{ref}}} \right) \right]^{-1}.$$

Değerler yerine konulduğunda

$$T = \left[\frac{1}{373.776119} - \frac{8.314}{40716} \ln(2.50) \right]^{-1} = 401.881381 \text{ K}.$$

Dolayısıyla,

$$T = 128.7^{\circ}\text{C}.$$

5.4 — Buharlaşan suyun madde miktarı (2 puan)

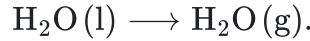
Sıcak deniz suyu 110.0°C 'den 97.0°C 'ye soğurken ısı açığa çıkarır:

$$Q_{\text{hot}} = m_2 C_p (T_2 - T_f) = (1.00)(3.85)(110.0 - 97.0) = 50.05 \text{ kJ}.$$

Başlangıçtaki deniz suyunu 90.0°C 'den 97.0°C 'ye ısıtmak için tüketilen ısı şöyledir:

$$Q_{\text{cold}} = m_1 C_p (T_f - T_1) = (1.00)(3.85)(97.0 - 90.0) = 26.95 \text{ kJ}.$$

Isı kaybı olmadığından ve buharın ısı kapasitesi ihmal edilebilir olduğundan kalan enerji buharlaşmaya neden olur:



Sonuç olarak,

$$n \Delta H_{\text{vap}} = Q_{\text{hot}} - Q_{\text{cold}} = 23.10 \text{ kJ}.$$

$$n = \frac{23.10 \text{ kJ}}{40.716 \text{ kJ mol}^{-1}} = 0.567345 \text{ mol}.$$

$$n = 0.567 \text{ mol}.$$

Buna karşılık gelen buharlaşmış kütle şöyledir:

$$m_{\text{evap}} = \frac{23.10}{2260} = 0.0102212 \text{ kg}.$$

5.5 — Son buhar basıncı (2 puan)

Başlangıçtaki buhar haznede kalır ve yeni buharlaşan su buna eklenir. Hem sıcaklık değişimi hem de buharın bulunduğu hacimdeki değişim hesaba katılmalıdır.

Başlangıçta,

$$T_i = 363.15 \text{ K}, \quad V_{g,i} = V - \frac{m_1}{d} = 0.100 - \frac{1.00}{1025} = 0.0990244 \text{ m}^3.$$

Bu nedenle başlangıçtaki buharın madde miktarı şöyledir:

$$n_i = \frac{p_i V_{g,i}}{RT_i} = \frac{(0.690 \times 101325)(0.0990244)}{(8.314)(363.15)} = 2.29304 \text{ mol}.$$

Son sıvı kütlesi şöyledir:

$$m_{l,f} = 1.00 + 1.00 - m_{\text{evap}} = 1.989779 \text{ kg}.$$

Verilen sıvı yoğunluğu kullanılarak,

$$V_{g,f} = 0.100 - \frac{1.989779}{1025} = 0.0980588 \text{ m}^3.$$

$T_f = 370.15 \text{ K}$ sıcaklıkta,

$$n_f = n_i + n = 2.29304 + 0.567345 = 2.86039 \text{ mol}.$$

Dolayısıyla,

$$p_f = \frac{n_f RT_f}{V_{g,f}} = \frac{(2.86039)(8.314)(370.15)}{0.0980588} = 8.9769 \times 10^4 \text{ Pa},$$

ve

$$p_f = 0.886 \text{ atm}.$$

Sıvı hacmi ihmal edilir ve buhar hacmi süreç boyunca yaklaşık 100 L alınırsa buna karşılık gelen yaklaşık sonuç şöyledir:

$$p_f = p_i \frac{T_f}{T_i} + \frac{nRT_f}{V} = 0.876 \text{ atm}.$$

5.6 — 1.00 kg deniz suyunu ısıtmak için gereken enerji (2 puan)

Sıcaklık artışı şöyledir:

$$\Delta T = 110.0 - 25.0 = 85.0 \text{ K}.$$

Bu nedenle,

$$E = mC_p \Delta T = (1.00 \text{ kg})(3.85 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1})(85.0 \text{ K}) = 327.25 \text{ kJ}.$$

1 kWh = 3600 kJ kullanılarak,

$$E = \frac{327.25}{3600} = 0.0909028 \text{ kWh}.$$

$$E = 0.0909 \text{ kWh}.$$

5.7 — Günlük deniz suyu ihtiyacı (1 puan)

Yaygın olarak kullanılan $\rho_{\text{saf su}} = 1000 \text{ kg m}^{-3}$ yaklaşımla günlük ürün kütlesi şöyledir:

$$m_{\text{product}} = (50000 \text{ m}^3)(1000 \text{ kg m}^{-3}) = 5.0000 \times 10^7 \text{ kg}.$$

Beslemedeki suyun kütle kesri şöyledir:

$$w_{\text{water}} = 1 - 0.0345 = 0.9655.$$

Bu suyun 85%'i geri kazanıldığından,

$$m_{\text{product}} = 0.85(0.9655)m.$$

Böylece,

$$m = \frac{5.0000 \times 10^7}{0.85(0.9655)} = 6.09255 \times 10^7 \text{ kg}.$$

$$m \approx 6.1 \times 10^7 \text{ kg per day}.$$

Belirtilen 85%, 30 çevrimin tamamındaki toplam geri kazanım oranıdır; bu nedenle bir kez uygulanır.

5.8 — Güneş paneli sayısı (2 puan)

Belirtilen ısı geri kazanımı varsayımı altında günlük ısı enerji ihtiyacı, günlük deniz suyu beslemesinin tamamını bir kez ısıtmak için gereken enerjidir:

$$E_{\text{day}} = m (0.0909028 \text{ kWh kg}^{-1}) = 5.53829 \times 10^6 \text{ kWh}.$$

Her panelin günlük sağladığı yararlı enerji şöyledir:

$$E_{\text{panel}} = (2.00 \text{ kW})(12 \text{ h})(0.67) = 16.08 \text{ kWh}.$$

Verilen 2.00 kW, zaten 10 m^2 alanlı tek bir panelin tamamının gücüdür.

Bu nedenle,

$$N = \frac{E_{\text{day}}}{E_{\text{panel}}} = \frac{5.53829 \times 10^6}{16.08} = 344421.23.$$

Bir üst tam sayıya yuvarlama, nominal en küçük sayıyı verir:

$$N_{\min} = 344422 \text{ panel}.$$

Verilen verim değerinin hassasiyetinde,

$$N \approx 3.4 \times 10^5 \text{ panel}.$$

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 6: CO₂ indirgenmesiyle güneş enerjisi dönüşümü

6. CO₂ indirgenmesiyle güneş enerjisi dönüşümü

Toplam puanın %6'sı

6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7	Toplam
5	2	3	3	3	2	4	22

Bu soruyu çözmek için aşağıdaki verileri kullanınız. Tepkimelerin entalpi ve entropi değişimlerinin sıcaklığa bağlı olmadığını varsayınız.

	CO ₂ (g)	CO (g)	O ₂ (g)	Zn (s)	Zn (l)	Zn (g)	ZnO (s)
$\Delta_f H_{298}^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	-393.5	-110.5			6.5	130.4	-350.5
$S_{298}^\circ / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	213.8	197.7	205.1	41.7	50.8	161.0	43.7
Erime noktası / K				692.7			2247
Kaynama noktası / K					1180		

Karbondioksitin fotokimyasal indirgenmesi, hem güneş enerjisinin dönüştürülmesi hem de atmosferdeki CO₂ miktarının azaltılması açısından umut vadeden bir yaklaşımdır. CO₂'yi CO'ya ve başka yararlı maddelere dönüştürmenin çeşitli yolları vardır.

Doğrudan ayrışma

CO₂'nin doğrudan CO ve O₂'ye ayrışması, ısıdan veya ışıktan sağlanan büyük miktarda enerji gerektiren, oldukça endotermik bir süreçtir.

6.1 Toplam basınç 1 bar iken dengede CO₂'nin yarısının ayrıştığı sıcaklığı (K cinsinden) **tahmin ediniz**.

Katalitik ayrışma

Metal/metal oksit katalitik sistemlerinin kullanılması, CO₂'nin ayrışma sıcaklığının önemli ölçüde düşürülmesini sağlar ve termokimyasal çevrimler kullanılarak gaz ürünlerin ayrılmasını kolaylaştırır.

Zn/ZnO sistemine dayanan ve iki tepkime içeren bir katalitik çevrimi ele alınız. Net tepkime, CO₂'nin CO ve O₂'ye ayrışmasıdır. **Tepkime 1** ekzotermiktir; **Tepkime 2** ise oldukça endotermiktir; tepkimeye giren maddeler gerekli sıcaklığa kadar ısıtılmalıdır.

6.2 Tepkime 1 ve Tepkime 2 için denklemleri **yazınız**.

Tepkime 1 için çalışma sıcaklığı 1073 K'dir.

6.3 Bu sıcaklıkta **Tepkime 1** için denge sabiti K' 'yi **hesaplayınız** ve CO_2 'nin dönüşüm derecesi x 'i **bulunuz**.

Tepkime 2, çok daha yüksek bir sıcaklık olan 2000 K'de gerçekleştirilir.

6.4 Bu sıcaklıkta oksijenin denge basıncı $p(\text{O}_2)$ 'yi bar cinsinden **hesaplayınız**.

Fotokatalitik indirgenme

CO_2 'nin su ile fotokatalitik indirgenmesi, doğal fotosenteze benzer. Bitkiler, enerji kaynağı olarak kullanmak üzere CO_2 'yi karbondhidratlara dönüştürür; ancak insan uygarlığı enerji üretmek için hidrokarbonlara ihtiyaç duyar. CO_2 'den C_xH_y 'ye giden yolda, CO_2 indirgenmesinin birçok olası ara ürünü vardır.

6.5 Tabloyu, CO_2 indirgenmesinden elde edilen, **bir C atomuna ek olarak yalnızca H ve/veya O atomları içeren tek karbonlu türlerin formülleriyle tamamlayınız**. Her türdeki karbonun yükseltgenme basamağı gösterilmiştir. +2 yükseltgenme basamağı için hem bir anyonun "**anyon**" hem de bir nötr molekülün "**nötr molekül**" formülünü veriniz. Her kutuda yalnızca **bir tür belirtiniz**.

+3	+2 (anyon)	+2 (nötr molekül)	0	-2	-4

Görünür ışık ($400 \text{ nm} < \lambda < 700 \text{ nm}$), Dünya'ya ulaşan toplam güneş ışınımının %40'ından fazlasını oluşturur. Işık, yarı iletkenler veya boyalar tarafından soğurularak redoks tepkimelerini destekleyebilen elektronik uyarılmaya yol açabilir. Bazı yaygın yarı iletkenlerin bant aralıkları aşağıda verilmiştir.

Yarı iletken	CdS	Ge	Si	SiC	WO_3	ZrO_2
Bant aralığı / eV	2.4	0.67	1.1	3.2	2.8	5.0

6.6 Görünür ışıkla uyarılarak potansiyel bir fotokatalizör olarak işlev görebilecek yarı iletkeni/yarı iletkenleri **işaretleyiniz**. Cevabınızı hesaplamalarla **destekleyiniz**.

İlk fotokataliz deneylerinden birinde, SiC yarı iletkeni $V = 100 \text{ mL}$ su içinde süspansiyon hâline getirilmiş ve içinden $v = 3.0 \text{ L min}^{-1}$ hızla CO_2 kabarcıkları geçirilmiştir ($T = 25^\circ\text{C}$, $p = 1 \text{ atm}$). Süspansiyon, $t = 7 \text{ h}$ boyunca $P = 500 \text{ W}$ gücünde bir lambayla ($\lambda = 365 \text{ nm}$) ışınlanmıştır. Işınlamadan sonra çözeltide $c(\text{HCHO}) = 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ve $c(\text{CH}_3\text{OH}) = 5.4 \times 10^{-3} \text{ M}$ bulunmuştur.

Görünür kuantum verimi ϕ şöyle tanımlanır:

$$\phi = \frac{N_e}{N_i},$$

burada N_e aktarılan elektron sayısı, N_i ise gelen foton sayısıdır.

6.7 Toplam CO_2 dönüşüm derecesi η 'yi ve fotokatalitik indirgenmenin görünür kuantum verimi ϕ 'yi **hesaplayınız**.

Periyodik tablo ve veri sayfası

Fiziksel sabitler ve formüller

Avogadro sabiti	N_A	$6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
-----------------	-------	---

molar gaz sabiti	R	$8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Faraday sabiti	F	96485 C mol^{-1}
Planck sabiti	h	$6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$
ışığın boşluktaki hızı	c	$2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
elektronun kütlesi	m_e	$9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$
elektronun yükü	e	$1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$
atmosfer basıncı	p_{atm}	101325 Pa
suyun 298 K'deki iyon çarpımı	K_W	10^{-14}

$1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$
$1 \text{ Å} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$
$1 \text{ pm} = 1 \times 10^{-12} \text{ m}$
$0^\circ \text{C} = 273.15 \text{ K}$
$1 \text{ kWh} = 3600 \text{ kJ}$
$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$
$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$
$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

üçgenin alanı	$A = \frac{1}{2} ab \cdot \sin C$
küpün hacmi	$V = a^3$
kürenin hacmi	$V = \frac{4}{3} \pi r^3$
kürenin yüzey alanı	$S = 4\pi r^2$
ideal gaz denklemi	$pV = nRT$
ışığın frekansı	$\nu = \frac{c}{\lambda}$
bir fotonun enerjisi	$E = \frac{hc}{\lambda}$
Beer-Lambert yasası	$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon cd$
yalnızca spinden kaynaklanan manyetik moment	$\mu = \sqrt{n(n+2)} \text{ BM}$
Henderson-Hasselbalch denklemi	$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$
0 th dereceden tümeleşik hız yasası	$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$
1 st dereceden tümeleşik hız yasası	$\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$
Arrhenius denklemi	$k = A \cdot e^{-E_a/(RT)}$
entalpi	$H = U + pV$
Gibbs enerjisi	$G = H - TS$
standart Gibbs enerjisi değişimi	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{\text{cell}}^\circ$
Clausius-Clapeyron denklemi	$\ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right) = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$
özellik ısı	$Q = mC_p \Delta T$
kaynama noktası yükselmesi	$\Delta T = iK_b m_i$
donma noktası alçalması	$\Delta T = iK_f m_i$

Aksi belirtilmedikçe tüm gazları ideal kabul ediniz.

Denge sabiti hesaplamalarında tüm derişimler, 1 mol dm^{-3} derişimi referans alınarak kullanılır.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **6.1:** $T \approx 3.04 \times 10^3 \text{ K}$.
- **6.2:** Belirtilen çalışma sıcaklıklarında:
- Tepkime 1: $\text{Zn(l)} + \text{CO}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{ZnO(s)} + \text{CO(g)}$.
- Tepkime 2: $\text{ZnO(s)} \longrightarrow \text{Zn(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$.
- **6.3:** Yazıldığı biçimiyle Tepkime 1 için $K = 2.46 \times 10^2$ ve $x = 0.99595 \approx 99.6\%$.
- **6.4:** $p(\text{O}_2) = 0.121 \text{ bar}$.
- **6.5:** Kutuları soldan sağa şu şekilde doldurunuz: $\text{CO}_2^{\bullet-}$ — karbondioksit radikal anyonu, $[\text{O-}][\text{C}]=\text{O}$; HCOO^- — format, $\text{O}=\text{C}[\text{O-}]$; CO — karbonmonoksit, $[\text{C-}]\#[\text{O+}]$; HCHO — formaldehit, $\text{C}=\text{O}$; CH_3OH — metanol, CO ; CH_4 — metan, C .
- **6.6:** CdS , Ge , Si , WO_3 işaretlenmelidir.
- **6.7:** $\eta \approx 1.2 \times 10^{-5} = 0.0012\%$ ve $\phi \approx 9.5 \times 10^{-5} = 0.0095\%$.

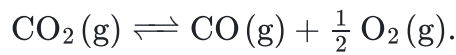
Çözüm

Standart basınç olarak $p^\circ = 1 \text{ bar}$, gazlar için boyutsuz p_i/p° aktiviteleri ve saf katı ve sıvı fazlar için birim aktivite kullanınız. $\text{O}_2(\text{g})$ ve Zn(s) 'nin standart oluşum entalpileri sıfırdır.

Tepkime denklemlerinde yer alan moleküler türler arasında karbondioksit, CO_2 , $\text{O}=\text{C}=\text{O}$; karbonmonoksit, CO , $[\text{C-}]\#[\text{O+}]$; dioksijen, O_2 , $\text{O}=\text{O}$; ve su, H_2O , O bulunur. Dioksijenin SMILES gösterimi, onun triplet elektronik temel hâlini kodlamaz. Metaller, metal oksitler ve diğer katı yarı iletkenler, kristal yapıları moleküler SMILES ile temsil edilmeyen, uzanımlı yapılara sahip fazlardır.

6.1

Ayrışmayı bir mol karbondioksit başına yazalım:



Başlangıçta 1.00 mol saf karbondioksit alındığında, %50 ayrışma sonucunda

$$n(\text{CO}_2) = 0.50 \text{ mol}, \quad n(\text{CO}) = 0.50 \text{ mol}, \quad n(\text{O}_2) = 0.25 \text{ mol}.$$

elde edilir. Toplam miktar 1.25 mol 'dür. Toplam basınç 1 bar iken,

$$p(\text{CO}_2) = 0.40 \text{ bar}, \quad p(\text{CO}) = 0.40 \text{ bar}, \quad p(\text{O}_2) = 0.20 \text{ bar}.$$

Dolayısıyla gerekli denge sabiti

$$K = \frac{[p(\text{CO})/p^\circ] [p(\text{O}_2)/p^\circ]^{1/2}}{p(\text{CO}_2)/p^\circ} = \frac{0.40\sqrt{0.20}}{0.40} = \sqrt{0.20} = 0.447214.$$

Standart tepkime entalpisi ve entropisi şöyledir:

$$\Delta_r H^\circ = -110.5 - (-393.5) = 283.0 \text{ kJ mol}^{-1},$$

$$\Delta_r S^\circ = 197.7 + \frac{1}{2}(205.1) - 213.8 = 86.45 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

Şu bağıntıyı kullanarak

$$\Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ = -RT \ln K,$$

şunu elde ederiz:

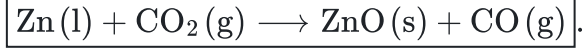
$$T = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ - R \ln K} = \frac{283000}{86.45 - 8.314 \ln(0.447214)} = 3038.4 \text{ K}.$$

Böylece,

$$T \approx 3.04 \times 10^3 \text{ K}.$$

6.2

Tepkime 1'de çinko, 0 yükseltgenme basamağından +2'ye yükseltgenirken karbon, karbondioksitteki +4 basamağından karbonmonoksitteki +2 basamağına indirgenir:



Çinko, 1073 K'de sıvıdır; çünkü

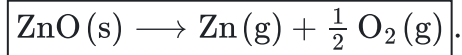
$$692.7 < 1073 < 1180.$$

Çinko oksit katı hâlde kalır. Entalpi değişimi

$$\begin{aligned} \Delta_r H_1^\circ &= [-350.5 + (-110.5)] - [6.5 + (-393.5)] \\ &= -74.0 \text{ kJ mol}^{-1}, \end{aligned}$$

olup Tepkime 1'in ekzotermik olduğunu doğrular.

Tepkime 2, çinko oksidi ayrıştırarak çinkoyu yeniden oluşturur:



2000 K'de çinko gaz hâlinindedir; çünkü bu sıcaklık kaynama noktasını aşar. Çinko oksit ise $2000 < 2247 \text{ K}$ olduğu için hâlâ katıdır. Bu tepkimenin entalpisi

$$\Delta_r H_2^\circ = 130.4 - (-350.5) = 480.9 \text{ kJ mol}^{-1},$$

olduğundan tepkime oldukça endotermiktir.

Çinko buharı, Tepkime 1'de yeniden kullanılmadan önce soğutulur ve yoğunlaştırılır. Bu fiziksel geri dönüşüm adımı, $\text{Zn(g)} \longrightarrow \text{Zn(l)}$, dâhil edildiğinde net kimyasal tepkime şöyledir:



6.3

Tepkime 1 için,

$$\Delta_r S_1^\circ = 43.7 + 197.7 - 50.8 - 213.8 = -23.2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

1073 K'de,

$$\begin{aligned} \Delta_r G_1^\circ &= \Delta_r H_1^\circ - T\Delta_r S_1^\circ \\ &= -74000 - 1073(-23.2) \\ &= -49106.4 \text{ J mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Buradan,

$$K = \exp \left(-\frac{\Delta_r G_1^\circ}{RT} \right) = \exp \left(\frac{49106.4}{8.314(1073)} \right) = 245.83.$$

Böylece,

$$\boxed{K = 2.46 \times 10^2}.$$

Saf sıvı çinko ve katı çinko oksit bulunduğunda,

$$K = \frac{p(\text{CO})}{p(\text{CO}_2)}.$$

Başlangıçta karbondioksit bulunup karbonmonoksit bulunmadığında, dönüşen karbondioksit kesrine x diyelim. Karbonmonoksit ve kalan karbondioksit miktarları sırasıyla x ve $1 - x$ ile orantılıdır. Dolayısıyla,

$$K = \frac{x}{1 - x}, \quad x = \frac{K}{1 + K}.$$

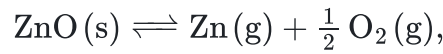
Buradan şu sonuç elde edilir:

$$\boxed{x = \frac{245.83}{246.83} = 0.99595 \approx 99.6\%}.$$

Bu denge dönüşümü, yeterli miktarda çinko bulunduğunu varsayar.

6.4

Şu tepkime için



entropi değişimi şöyledir:

$$\Delta_r S_2^\circ = 161.0 + \frac{1}{2}(205.1) - 43.7 = 219.85 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

2000 K'de,

$$\Delta_r G_2^\circ = 480900 - 2000(219.85) = 41200 \text{ J mol}^{-1}.$$

Böylece,

$$K_2 = \exp \left(-\frac{41200}{8.314(2000)} \right) = 0.083932.$$

Çinko gaz hâlinde olduğundan, kısmi basıncı denge ifadesinde yer almalıdır:

$$K_2 = \frac{p(\text{Zn})}{p^\circ} \left(\frac{p(\text{O}_2)}{p^\circ} \right)^{1/2}.$$

Yalnızca çinko oksidin ayrışmasıyla oluşan gazlar için stokiyometri şu bağıntıları verir:

$$n(\text{Zn}) = 2n(\text{O}_2), \quad p(\text{Zn}) = 2p(\text{O}_2).$$

Sonuç olarak,

$$K_2 = 2 \left(\frac{p(\text{O}_2)}{p^\circ} \right)^{3/2},$$

ve

$$p(\text{O}_2) = p^\circ \left(\frac{K_2}{2} \right)^{2/3} = (1 \text{ bar}) \left(\frac{0.083932}{2} \right)^{2/3}.$$

Dolayısıyla,

$$p(\text{O}_2) = 0.121 \text{ bar}.$$

6.5

Hidrojenin yükseltgenme basamağını +1, oksijeninkini ise −2 alalım. Yükseltgenme basamaklarının toplamı, toplam yüke eşittir.

Karbonun yükseltgenme basamağı	Yazılacak tür	Adı ve SMILES gösterimi	Yükseltgenme basamağı kontrolü
+3	$\text{CO}_2^{\bullet-}$	Karbondioksit radikal anyonu, $[\text{O}-][\text{C}]=\text{O}$	$+3 + 2(-2) = -1$
+2, anyon	HCOO^-	Format iyonu, $\text{O}=\text{C}[\text{O}-]$	$+2 + 1 + 2(-2) = -1$
+2, nötr molekül	CO	Karbonmonoksit, $[\text{C}-]\#[\text{O}+]$	$+2 - 2 = 0$
0	HCHO	Formaldehit (metanal), $\text{C}=\text{O}$	$0 + 2(+1) - 2 = 0$
−2	CH_3OH	Metanol, CO	$-2 + 4(+1) - 2 = 0$
−4	CH_4	Metan, C	$-4 + 4(+1) = 0$

+3 basamağındaki tür, karbondioksitin bir elektron alarak indirgenmesiyle oluşur. SMILES gösterimi, yerleşmiş bir Lewis yapısını temsil eder; açılal geometriyi veya rezonans delokalizasyonunu kodlamaz. Karbonmonoksitin SMILES gösterimindeki formal yükler, yükseltgenme basamaklarından farklıdır.

6.6

Bir fotonun enerjisi şöyledir:

$$E = \frac{hc}{\lambda}.$$

Verilen sabitler kullanıldığında,

$$E (\text{eV}) = \frac{(6.626 \times 10^{-34})(2.998 \times 10^8)}{\lambda (\text{nm}) \times 10^{-9}(1.602 \times 10^{-19})} \approx \frac{1240}{\lambda (\text{nm})}.$$

Görünür bölgenin sınırlarında,

$$E(400 \text{ nm}) \approx 3.10 \text{ eV}, \quad E(700 \text{ nm}) \approx 1.77 \text{ eV}.$$

Bir foton, $E \geq E_g$ olduğunda bir elektronu bant aralığını aşacak şekilde uyarabilir. Eşdeğer olarak, uyarılmayı sağlayabilecek en uzun dalga boyu şöyledir:

$$\lambda_{\text{max}} (\text{nm}) \approx \frac{1240}{E_g (\text{eV})}.$$

Yarı iletken	E_g / eV	Yaklaşık $\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$	Görünür ışıqla uyarılma
Kadmiyum sülfür, CdS	2.4	517	İşaretleyiniz
Germanyum, Ge	0.67	1850	İşaretleyiniz
Silisyum, Si	1.1	1130	İşaretleyiniz
Silisyum karbür, SiC	3.2	388	İşaretlemeyiniz

Yarı iletken	E_g / eV	Yaklaşık $\lambda_{\max}$ / nm	Görünür ışıqla uyarılma
Tungsten(VI) oksit, WO_3	2.8	443	İşaretleyiniz
Zirkonyum(IV) oksit, ZrO_2	5.0	248	İşaretlemeyiniz

Böylece,

$$\boxed{\text{CdS, Ge, Si, WO}_3}.$$

Germanyum ve silisyum bu koşulu sağlar; çünkü görünür fotonların enerjileri, bu maddelerin bant aralıklarından büyüktür. Bu hesaplama, optik uyarılmanın mümkün olduğunu gösterir; bant aralıkları tek başına, bant kenarı potansiyellerinin belirli bir redoks tepkimesine uygun olduğunu göstermez.

6.7

Işınlama ve gaz akışı süresi şöyledir:

$$t = 7(60) = 420 \text{ min} = 25200 \text{ s}.$$

Beslenen karbondioksitin, belirtilen giriş koşullarında ölçülen toplam hacmi şöyledir:

$$V_{\text{feed}} = (3.0 \text{ L min}^{-1})(420 \text{ min}) = 1260 \text{ L} = 1.260 \text{ m}^3.$$

$25^\circ\text{C} = 298.15 \text{ K}$ ve $1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$ koşullarında,

$$n_{\text{feed}}(\text{CO}_2) = \frac{pV_{\text{feed}}}{RT} = \frac{101325(1.260)}{8.314(298.15)} = 51.50 \text{ mol}.$$

0.100 L çözeltideki ürün miktarları şöyledir:

$$n(\text{HCHO}) = (1.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1})(0.100 \text{ L}) = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol},$$

$$n(\text{CH}_3\text{OH}) = (5.4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1})(0.100 \text{ L}) = 5.4 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Her ürün molekülü bir karbon atomu içerdiğinden,

$$n_{\text{converted}}(\text{CO}_2) = 1.0 \times 10^{-4} + 5.4 \times 10^{-4} = 6.4 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

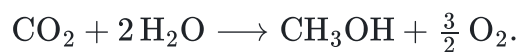
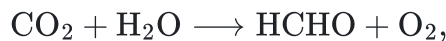
Dolayısıyla,

$$\eta = \frac{n_{\text{converted}}(\text{CO}_2)}{n_{\text{feed}}(\text{CO}_2)} = \frac{6.4 \times 10^{-4}}{51.50} = 1.2426 \times 10^{-5}.$$

İki anlamlı rakamla,

$$\boxed{\eta = 1.2 \times 10^{-5} = 0.0012\%}.$$

Kuantum verimi için, karbonun $+4$ yükseltgenme basamağından formaldehitteki 0 basamağına indirgenmesi molekül başına dört elektron gerektirir; metanoldeki -2 basamağına indirgenmesi ise molekül başına altı elektron gerektirir. Su ile gerçekleşen ilgili toplam tepkimeler şöyledir:



Böylece aktarılan elektron miktarı şöyledir:

$$\begin{aligned} n_e &= 4n(\text{HCHO}) + 6n(\text{CH}_3\text{OH}) \\ &= 4(1.0 \times 10^{-4}) + 6(5.4 \times 10^{-4}) \\ &= 3.64 \times 10^{-3} \text{ mol}. \end{aligned}$$

Aktarılan elektron sayısı şöyledir:

$$N_e = n_e N_A = (3.64 \times 10^{-3})(6.022 \times 10^{23}) = 2.1920 \times 10^{21}.$$

Gelen her bir fotonun enerjisi şöyledir:

$$E_\gamma = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6.626 \times 10^{-34})(2.998 \times 10^8)}{365 \times 10^{-9}} = 5.4424 \times 10^{-19} \text{ J}.$$

Belirtilen lamba gücü, gelen tek renkli ışının gücü olarak kullanıldığında,

$$E_{\text{incident}} = Pt = (500 \text{ J s}^{-1})(25200 \text{ s}) = 1.260 \times 10^7 \text{ J}.$$

Dolayısıyla,

$$N_i = \frac{Pt}{E_\gamma} = \frac{1.260 \times 10^7}{5.4424 \times 10^{-19}} = 2.3152 \times 10^{25}.$$

Son olarak,

$$\phi = \frac{N_e}{N_i} = \frac{2.1920 \times 10^{21}}{2.3152 \times 10^{25}} = 9.4681 \times 10^{-5}.$$

İki anlamlı rakamla,

$$\boxed{\phi = 9.5 \times 10^{-5} = 0.0095\%}.$$

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 7: Dubai ham petrolü

Toplam puanın %7'si

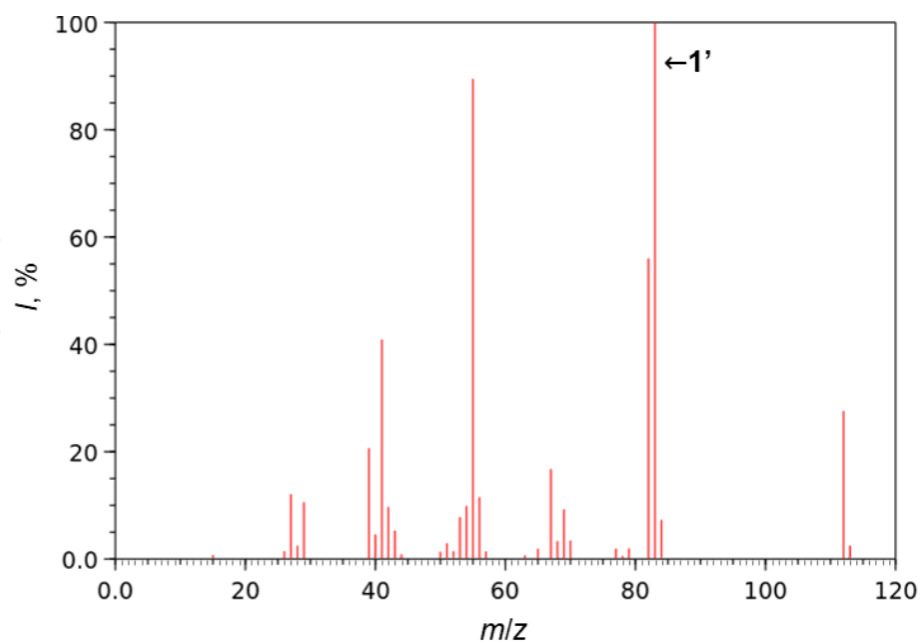
7.1	7.2	7.3	7.4	7.5	Toplam
8	2	3	1	8	22

Petrol endüstrisi, Birleşik Arap Emirlikleri ekonomisinde önemli bir rol oynar. "Dubai Crude" olarak adlandırılan petrol, küresel petrol fiyatları için bir referanstır. Ham petrol, başlıca hidrokarbonların yanı sıra daha az miktarlarda S, N ve O içeren bileşiklerden oluşan karmaşık bir organik bileşik karışımıdır.

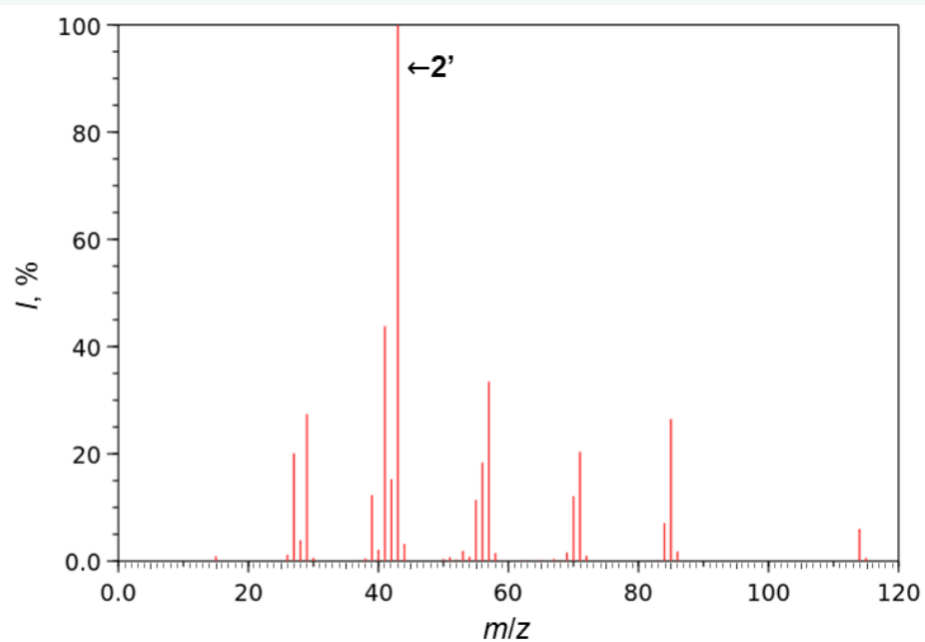
Petrolün hidrokarbon bileşimi PONA sayısı ile karakterize edilir. Bu kısaltmada *P* parafinleri (alkanları), *O* olefinleri (alkenleri), *N* naftenleri (sikloalkanları) ve *A* aromatikleri (arenleri) ifade eder. Petrolün bileşimini belirleme yöntemlerinden biri gaz kromatografisi-kütle spektrometrisidir (GC-MS).

Aşağıda Dubai ham petrolündeki dört hidrokarbonun (**1–4**) kütle spektrumları (elektron çarpmasıyla iyonlaşma, *I* – bağıl şiddet) verilmiştir. Bunlar **doğrusal** bir alkan **P**, **doğrusal** bir alken **O**, **tek sübstitüentli** bir sikloalkan **N** ve bir aren **A** içerir. Alken **O'nun cis–trans** izomerleri **yoktur**. **1'–4'**, seçilmiş parçalanma ürünleridir.

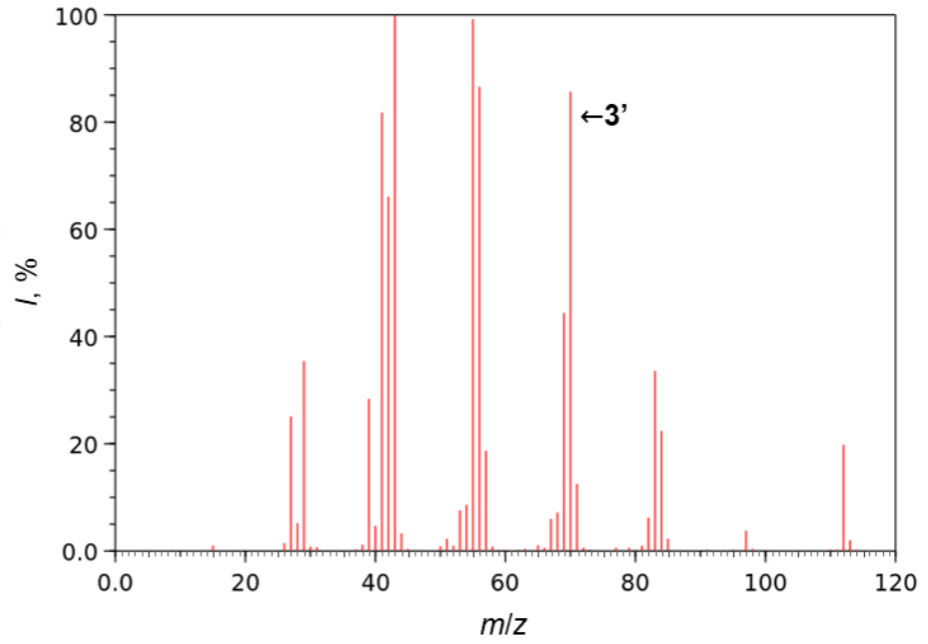
Compound 1



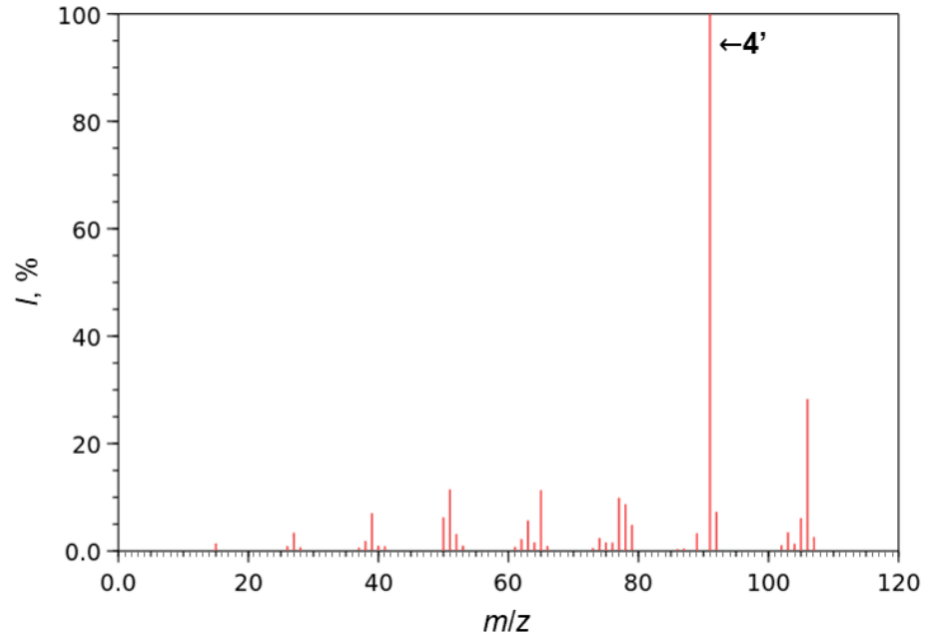
Compound 2



Compound 3



Compound 4

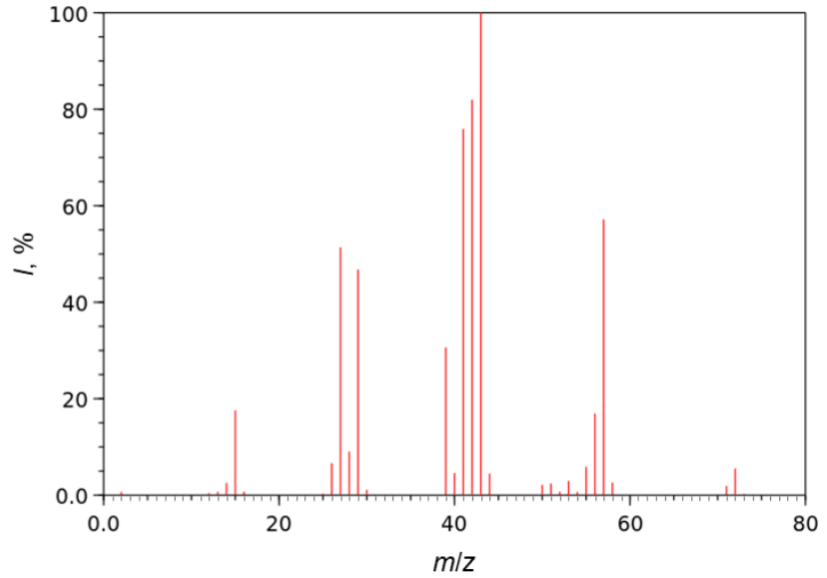


7.1 1–4 ve 1'–4' türlerinin yapılarını çiziniz. 1–4 bileşiklerinin yapılarını belirleyemiyorsanız ilgili harf kodunu (P/O/N/A) ve molekül formülünü yazınız.

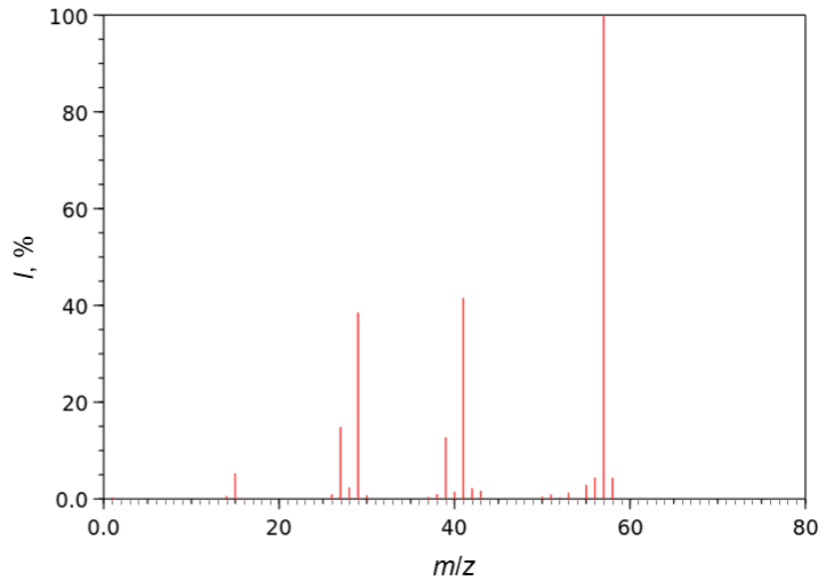
İpucu: 3' türü, molekül iyonunun McLafferty mekanizmasıyla yeniden düzenlenmesi sonucu oluşur.

İzoparafinleri (izoalkanlar, I) n -alkanlardan ayırt etmek için, ham petrol bileşiminin daha ayrıntılı tanımlanmasını sağlayan PIONA sayısı kullanılabilir. Aşağıda dallanmış alkanlar **5** ve **6**'nın iki kütle spektrumu verilmiştir. **6**'nın kütle spektrumunda $[M_1^+]^+$ pikinin şiddeti, molekül iyonuna ait $[M]^+$ pikinin şiddetinin yaklaşık %5.4'üdür.

Compound 5



Compound 6



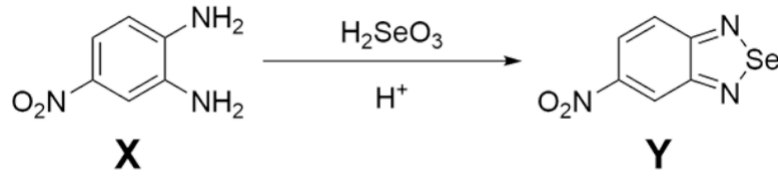
7.2 5 ve 6 bileşiklerinin yapılarını **çiziniz**.

Ham petrol, kükürt içeriğine göre tatlı (kütlece <0.5) veya ekşi (kütlece >0.5) olarak sınıflandırılır. $V = 115 \mu\text{L}$ hacminde bir Dubai ham petrolü ($\rho = 871 \text{ g dm}^{-3}$) numunesi tamamen yakılmıştır. Oluşan gaz karışımı, aşırı miktarda $\text{Ba}(\text{OH})_2$ içeren bir H_2O_2 çözeltisinden geçirilmiş ve $m = 1.395 \text{ g}$ beyaz çökelek oluşmuştur. HNO_3 ile asitleştirildiğinde çökeleğin kütlesi $\%98.95$ azalmıştır.

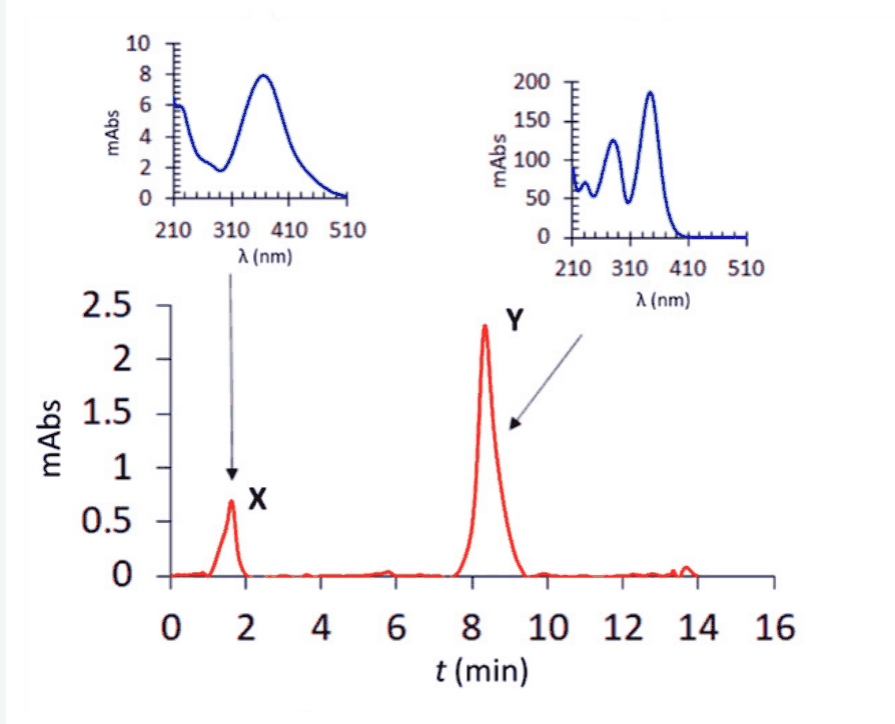
7.3 Dubai ham petrolünün kükürt içeriğini ($w(\text{S})$, kütlece %) **hesaplayınız**.

Ham petrol, kükürdün yanı sıra eser miktarda selenyum içerir; bu selenyum rafinasyon sırasında kullanılan suya geçer. Sulu çözeltilerde selenyum, SeO_3^{2-} ve SeO_4^{2-} hâlinde bulunur.

SeO_3^{2-} derişimi, asidik koşullarda diamin **X** ile seçici olarak tepkimeye girip piazoselenol **Y**'yi oluşturması yoluyla kromatografik olarak belirlenebilir. Bu tepkime yalnızca uygun pH aralığında tamamlanır.



X ve **Y**, aşağıda gösterilen kromatogramda farklı zamanlarda (t) elüe olur. **X** ve **Y**'nin soğurma spektrumları da verilmiştir (1 mAbs, $A = 0.001$ absorbansa karşılık gelir).



7.4 Kromatogramdaki absorbans ölçümleri için en uygun dalga boyunu (λ) **işaretleyiniz**.

☐ 270 nm ☐ 300 nm ☐ 350 nm ☐ 510 nm

Rafinasyon işleminden elde edilen, SeO_3^{2-} ve SeO_4^{2-} içeren asitleştirilmiş su (**çözelti 1**) aşağıdaki gibi analiz edilmiştir. 9.50 mL'lik bir numune, **X**'in sulu çözeltisinden (300 μM , aşırı miktarda) 0.50 mL ile karıştırılarak **çözelti 2** hazırlanmıştır.

Her kromatogram pikinin altında kalan alan, S , ölçülmüştür. Bu alanlar, ilgili pikteki türün miktarıyla orantılıdır. Aynı koşullarda Se içermeyen suyla yapılan bir kör deneyde, serbest diaminden kaynaklanan **X** pikinin alanı, $S(\mathbf{X})$, 0.825 mAbs·min olarak bulunmuştur. Bilinen miktarlarda SeO_3^{2-} ile aynı ölçümler yapıldığında, **Y** pikinin alanının (mAbs·min) Se derişimine (μM) şu şekilde bağlı olduğu görülmüştür: $S(\mathbf{Y}) = 1.21 \cdot c(\text{Se})$.

Se içeren numuneye (**çözelti 2**) ait ölçümler, dört farklı kuvvetli asit eklenerek ayarlanan farklı pH değerlerinde gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümlerde **X** pikinin altında kalan alanın **Y** pikinin altında kalan alana oranları, $S(\mathbf{X})/S(\mathbf{Y})$, **aşağıdaki tabloda** gösterilmiştir. Tüm tepkimelerin dengeye ulaştığını varsayınız.

Tablo. $S(\mathbf{X})/S(\mathbf{Y})$ oranının dört kuvvetli asitle farklı pH değerlerinde ölçülen değerleri

pH	3.0	2.0	1.5	1.0	0	-0.50
HNO_3	1.523	3.334	5.454	7.783	10.232	13.450

pH	3.0	2.0	1.5	1.0	0	-0.50
HCl	0.634	0.538	0.523	0.523	0.581	0.782
HBr	0.523	0.377	0.368	0.368	0.399	0.546
HI	1.722	2.223	5.114	8.123	11.736	15.780

İpucu: Bu soruyu çözmek için tablodaki yalnızca iki değere ihtiyacınız vardır.

7.5 Çözelti 1'deki selenyum türlerinin derişimlerini ($c_0(\text{SeO}_3^{2-})$, $c_0(\text{SeO}_4^{2-})$, μM cinsinden) hesaplayınız.

Periyodik tablo

1																	2		
H 1.008																	He 4.003		
3	4											5	6	7	8	9	10		
Li 6.94	Be 9.01											B 10.81	C 12.01	N 14.01	O 16.00	F 19.00	Ne 20.18		
11	12											13	14	15	16	17	18		
Na 22.99	Mg 24.31											Al 26.98	Si 28.09	P 30.97	S 32.06	Cl 35.45	Ar 39.95		
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36		
K 39.10	Ca 40.08	Sc 44.96	Ti 47.87	V 50.94	Cr 52.00	Mn 54.94	Fe 55.85	Co 58.93	Ni 58.69	Cu 63.55	Zn 65.38	Ga 69.72	Ge 72.64	As 74.92	Se 78.96	Br 79.90	Kr 83.80		
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54		
Rb 85.47	Sr 87.62	Y 88.91	Zr 91.22	Nb 92.91	Mo 95.95	Tc	Ru 101.07	Rh 102.91	Pd 106.42	Ag 107.87	Cd 112.41	In 114.82	Sn 118.71	Sb 121.76	Te 127.60	I 126.90	Xe 131.29		
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86		
Cs 132.91	Ba 137.33	La 138.91	Hf 178.49	Ta 180.95	W 183.84	Re 186.21	Os 190.23	Ir 192.22	Pt 195.08	Au 196.97	Hg 200.59	Tl 204.38	Pb 207.2	Bi 208.98	Po	At	Rn		
87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118		
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og		
		Lanthanides	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm	62 Sm 150.4	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97			
		Actinides	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr			

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

• 7.1

Bileşik	Tanımlama	Molekül formülü	SMILES
1	N, etilsikloheksan	C_8H_{16}	CCC1CCCCC1
2	P, n-oktan	C_8H_{18}	CCCCCCCC
3	O, okt-1-en	C_8H_{16}	C=CCCCCCC
4	A, etilbenzen, tercih edilen tanımlama	C_8H_{10}	CCc1ccccc1

Parçalanma ürünü	m/z	Tanımlama	SMILES
1'	83	Sikloheksil katyonu, $\text{C}_6\text{H}_{11}^+$	[CH+]1CCCCC1
2'	43	Propil katyonu, C_3H_7^+ : doğrudan bağ kopmasıyla oluşan, yeniden düzenlenerek	CC[CH2+]; yeniden düzenlenmiş biçimi C[CH+]C

Parçalanma ürünü	m/z	Tanımlama	SMILES
		propan-2-ilyuma dönüşebilen propan-1-ilyum	
3'	70	Pent-1-en radikal katyonu, $C_5H_{10}^{+\bullet}$	[CH2][CH+]CCC, yerelleştirilmiş bir yük/radikal gösterimi
4'	91	Tropilyum katyonu, $C_7H_7^+$	[CH+]1C=CC=CC=C1

- **7.2: 5, 2-metilbütandır**, CC(C)CC; **6, 2,2-dimetilpropandır (neopentan)**, CC(C)(C)C.
- **7.3:** $w(S) = 2.01 \text{ wt}\%$. Dolayısıyla Dubai ham petrolü **ekşidir**.
- **7.4: 350 nm**'yi işaretleyiniz.
- **7.5: Çözelti 1**'de:
 - Selenit, SeO_3^{2-} , $[O-][Se](=O)[O-]$: $c_0 = 1.26 \mu M$.
 - Selenat, SeO_4^{2-} , $[O-][Se](=O)(=O)[O-]$: $c_0 = 0.473 \mu M$, yaklaşık $0.47 \mu M$.

Çözüm

7.1 — Bileşiklerin ve parçalanma ürünlerinin belirlenmesi

1–4 için molekül iyonu pikleri sırasıyla nominal $m/z = 112$, 114 , 112 , ve 106 değerlerinde görülür. Bu kütlelerin hemen üzerindeki izotop pikleri ayrı molekül iyonları değildir.

Bileşik	Molekül iyonunun m/z değeri	Formül	Doymamışlık derecesi
1	112	C_8H_{16}	1
2	114	C_8H_{18}	0
3	112	C_8H_{16}	1
4	106	C_8H_{10}	4

Burada doymamışlık derecesi şöyledir:

$$DBE = \frac{2n_C + 2 - n_H}{2}.$$

Bileşik 1 ve parçalanma ürünü 1'. $m/z = 83$ değerindeki belirgin parçalanma ürünü $C_6H_{11}^{+\bullet}$ 'dir.

Bunun molekül iyonundan oluşumu, bir etil radikalinin kaybına karşılık gelir:



Etil radikali $C[CH_2]$ şeklindedir. Bir etil sübstitüenti ile altı üyeli halka arasındaki bağın kopması, yapısı cevaplarda verilen sekonder **sikloheksil katyonunu** oluşturur. Böylece **1**, naften **N** olan **etilsikloheksan** olarak tanımlanır.

Cevap kâğıdında **1** için bir etil sübstitüenti taşıyan sikloheksan halkası çiziniz. **1'** için, etil grubunun ayrıldığı halka karbonunda pozitif yük bulunan altı üyeli halkayı çiziniz; bu karbon bir hidrojen taşımaya devam eder.

Bileşik 2 ve parçalanma ürünü 2'. 114 'lük molekül kütlesi, şu doğrusal alkana karşılık gelir:

$$14n + 2 = 114 \implies n = 8.$$

Dolayısıyla **2, n-oktan, P'**dir. $m/z = 43, 57, 71,$ ve 85 değerlerindeki pikler, birbirini izleyen CH_2 birimleriyle farklılaşan karakteristik alkil katyonu serisine aittir.

Seçilen $m/z = 43$ parçalanma ürününün formülü C_3H_7^+ 'dir. Zincirin doğrudan kopması şöyle yazılabilir:



burada birlikte oluşan nötr parçalanma ürünü **pentan-1-il radikali**, $[\text{CH}_2]\text{CCCC}'$ dir.

Doğrudan bağ kopması **propan-1-ilyum**, $\text{CC}[\text{CH}_2^+]$ oluşturur. Ardından gerçekleşen 1,2-hidrür kayması, daha kararlı sekonder **propan-2-ilyum**, $\text{C}[\text{CH}^+]\text{C}$ oluşturur. Bu pikin kütlesi tek başına bu iyon yapılarını ayırt etmeye yetmez.

Bileşik 3 ve parçalanma ürünü 3'. Bu bileşiğin formülü C_8H_{16} 'dır ve belirtilen doğrusal alkendir. Doğrusal, sekiz karbonlu bir monoalkende iç konumda bulunan çift bağ, *cis-trans* izomerliğine olanak tanırdı. Dolayısıyla çift bağ uç konumda olmalıdır: **3, okt-1-endir, O**.

İşaretlenen parçalanma ürünü $m/z = 70$ değerindedir ve $\text{C}_5\text{H}_{10}^{+\bullet}$ 'a karşılık gelir. Oluşumu sırasında nötr **propen**, $\text{C}=\text{C}$ kaybedilir:



Okt-1-en zincirini çift bağın bulunduğu uçtan numaralandırınız; böylece başlangıçtaki çift bağ C1 ile C2 arasında olur. McLafferty yeniden düzenlenmesinde:

1. C5 üzerindeki bir hidrojen, C1–C5 atomlarını ve aktarılan hidrojeni içeren altı üyeli bir düzenlenme üzerinden C1'e aktarılır.
2. C3–C4 bağı kopar.
3. C2–C3 ve C4–C5 arasında çift bağlar oluşur.

C1–C3 bölümü nötr propene dönüşür. C4–C8 bölümü ise **pent-1-en radikal katyonuna, 3''**ye dönüşür.

İstenen çizim için pent-1-en yapısını köşeli parantez içinde gösteriniz ve $+\bullet$ işaretini parantezin dışına koyunuz. $[\text{CH}_2][\text{CH}^+]\text{CCC}$ SMILES gösterimi, yerleştirilmiş bir yük/radikal gösterimi verir; iyonun elektronik yapısı, başlangıçtaki alken birimi üzerinde delokalizedir. SMILES, yukarıda açıklanan katlanmış yeniden düzenlenme geometrisini veya eşleşmiş elektron hareketini göstermez.

Bileşik 4 ve parçalanma ürünü 4'. $m/z = 106$ değerindeki molekül iyonu, bir arenle uyumlu olan C_8H_{10} formülünü verir. Baskın $m/z = 91$ piki, rezonansla kararlı hâle gelen C_7H_7^+ iyonunun karakteristik pikidir.

Tercih edilen tanımlama **etilbenzen, A'**dir. Bir **metil radikalinin**, $[\text{CH}_3]$, kaybı, yeniden düzenlenerek **tropilyum katyonuna** dönüşebilen bir **benzil katyonu**, $[\text{CH}_2^+]\text{c1ccccc1}$, oluşturur:



4' için üç dönüşümlü çift bağ içeren ve toplamda pozitif yük taşıyan yedi üyeli bir karbon halkası çiziniz. Pozitif yük delokalizedir; halka altı π elektronu içerir. Cevaptaki SMILES gösterimi bir Kekulé biçimini temsil eder.

7.2 — Dallanmış alkanların belirlenmesi

5 için $m/z = 72$ değerindeki molekül iyonu piki şu sonucu verir:

$$14n + 2 = 72 \implies n = 5,$$

dolayısıyla formülü C_5H_{12} 'dir.

Bu formüle sahip iki dallanmış alkan yapısı vardır: **2-metilbütan**, $CC(C)CC$ ve **2,2-dimetilpropan**, $CC(C)(C)C$.

5'in güçlü $m/z = 43$ piki, 2-metilbütanın parçalanarak sekonder propan-2-ilyum iyonu oluşturmasıyla uyumludur:



Böylece **5, 2-metilbütandır**.

6 için, ^{13}C 'ün doğal bolluğundan kaynaklanan olağan katkı, karbon atomu başına $M + 1$ pikine yaklaşık 1.1%'dir. Bu nedenle

$$n_C \approx \frac{5.4}{1.1} \approx 5.$$

Dolayısıyla bir alkan olan **6**'nın formülü de C_5H_{12} 'dir. Baskın $m/z = 57$ piki bir **tert-bütil katyonuna**, $C[C^+](C)C$, karşılık gelir:



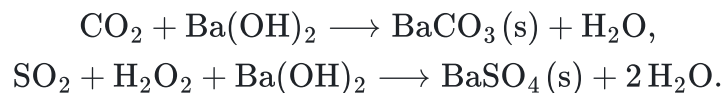
Neopentanin dört karbon-karbon bağının tümü eşdeğerdir ve bunlardan herhangi birinin kopması, bu kararlı tersiyer karbokasyonu oluşturur. Bu durum, baskın parçalanma ürününü ve molekül iyonunun çok zayıf olmasını açıklar.

Böylece **6, 2,2-dimetilpropandır**. Dört metil grubuna bağlı bir merkezî karbon çiziniz.

7.3 — Kükürt içeriği

Yanma sonucunda karbon dioksit ve kükürt oksitleri oluşur. Bazik peroksit çözeltisinde karbon, **baryum karbonat**, $[Ba+2] \cdot [O-]C(=O)[O-]$, kükürt ise **baryum sülfat**, $[Ba+2] \cdot [O-]S(=O)(=O)[O-]$, olarak tutulur.

İlgili denkleştirilmiş tutma tepkimeleri şöyledir:



Nitrik asit karbonatı çözer:



Baryum sülfat, asitte çözünmeyen çökelek olarak kalır.

Bu denklemlerdeki diğer türler karbon dioksit $O=C=O$, kükürt dioksit $O=S=O$, hidrojen peroksit OO , baryum hidroksit $[Ba+2] \cdot [OH-] \cdot [OH-]$, su O , nitrik asit $O=[N^+]([O-])O$ ve baryum nitrat $[Ba+2] \cdot [O-] [N^+](=O) [O-] \cdot [O-] [N^+](=O) [O-]$ şeklindedir. Birbirine bağlı olmayan iyonları içeren SMILES gösterimleri, kristal yapılarını değil, bileşimi belirtir.

Kalan çökeleğin kütlesi şöyledir:

$$m(BaSO_4) = 1.395(1 - 0.9895) = 0.0146475 \text{ g}.$$

Verilen atom kütleleri kullanıldığında,

$$M(BaSO_4) = 137.33 + 32.06 + 4(16.00) = 233.39 \text{ g mol}^{-1}.$$

Her bir mol baryum sülfat bir mol kükürt içerir; dolayısıyla

- - - -

$$m(S) = 0.0146475 \text{ g} \frac{32.06}{233.39} = 2.01208 \times 10^{-3} \text{ g}.$$

Başlangıçtaki petrolün kütlesi şöyledir:

$$m_{\text{oil}} = \rho V = (871 \text{ g dm}^{-3})(1.15 \times 10^{-4} \text{ dm}^3) = 0.100165 \text{ g}.$$

Dolayısıyla,

$$w(S) = \frac{2.01208 \times 10^{-3}}{0.100165} \times 100\% = 2.00876\%.$$

$$\boxed{w(S) = 2.01 \text{ wt}\%}.$$

Bu değer 0.5 wt%'yi aştığı için petrol **ekşidir**.

7.4 — Algılama dalga boyu

Seçilmesi gereken dalga boyu şöyledir:

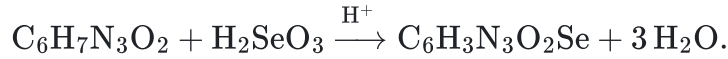
$$\boxed{\lambda = 350 \text{ nm}}.$$

Y'nin soğurma spektrumundaki en güçlü maksimum bu dalga boyunun yakınındadır; bu nedenle verilen seçenekler arasında selenyum içeren türev için en yüksek duyarlılığı sağlar. Diğer dalga boylarında **Y**'nin soğurması daha zayıftır; 510 nm'de soğurması esasen sıfırdır.

7.5 — Selenyum türlendirmesi

Türevlendirme reaktifi **X**, **4-nitrobenzen-1,2-diamin**, Nc1ccc([N+](=O)[O-])cc1N'dir. Ürün **Y**, **5-nitro-2,1,3-benzoselenadiazol**, O=[N+]([O-])c1ccc2n[se]nc2c1'dür.

Selenöz asit, O[Se](=O)O, ile kondenzasyon tepkimesi şöyledir:



Dolayısıyla **oluşan her bir mol Y için bir mol X tüketilir** ve her bir mol **Y** bir mol selenyum içerir.

Kullanılacak iki oran, pH 1.0–1.5 aralığındaki sabit minimum değerlerdir:

$$R_{\text{HCl}} = 0.523, \quad R_{\text{HBr}} = 0.368.$$

Bunlar nicel türevlendirme koşullarıdır. Hidroklorik asit ortamında klorür, [Cl-], bu koşullar altında selenatı indirgemez; dolayısıyla sinyal başlangıçtaki selenyum(IV)'ü ölçer.

Bromür, [Br-], selenyum(VI)'yı selenyum(IV)'e indirger:



Burada brom BrBr, proton ise [H+] şeklindedir. Dolayısıyla HBr ölçümü, başlangıçtaki selenyum(IV) ile selenyum(VI)'nın **toplamını** ölçer.

Önce çözelti 2'ye eklenen **X**'in derişimini hesaplayınız:

$$c_{\text{X},0} = 300 \mu\text{M} \frac{0.50 \text{ mL}}{10.00 \text{ mL}} = 15.0 \mu\text{M}.$$

Kör deney, serbest **X** için yanıt katsayısını verir:

$$k_{\text{X}} = \frac{0.825 \text{ mAbs min}}{15.0 \mu\text{M}} = 0.0550 \text{ mAbs min } \mu\text{M}^{-1}.$$

Çözelti 2'de oluşan **Y**'nin μM cinsinden derişimi y olsun. Kalan serbest diamin derişimi $15.0 - y$ 'dir. Dolayısıyla,

$$S(\mathbf{X}) = 0.0550(15.0 - y), \quad S(\mathbf{Y}) = 1.21y,$$

burada her iki pik alanı da $m\text{Abs} \cdot \text{min}$ cinsindendir.

Buna göre,

$$R = \frac{S(\mathbf{X})}{S(\mathbf{Y})} = \frac{0.0550(15.0 - y)}{1.21y},$$

ve

$$y = \frac{0.825}{0.0550 + 1.21R} = \frac{15.0}{1 + 22.0R} \mu\text{M}.$$

HCl ölçümü için,

$$y_{\text{HCl}} = \frac{15.0}{1 + 22.0(0.523)} = 1.199424 \mu\text{M}.$$

Bu, başlangıçtaki selenitin çözelti 2'ye seyreltilmesinden sonraki derişimidir.

HBr ölçümü için,

$$y_{\text{HBr}} = \frac{15.0}{1 + 22.0(0.368)} = 1.649077 \mu\text{M}.$$

Bu, çözelti 2'deki toplam selenyum derişimidir. Dolayısıyla başlangıçtaki selenatın çözelti 2'deki derişim katkısı şöyledir:

$$1.649077 - 1.199424 = 0.449652 \mu\text{M}.$$

Son olarak, 9.50 mL çözelti 1'den 10.00 mL çözelti 2'ye seyreltmeyi hesaba katarak düzeltiniz:

$$c_0(\text{SeO}_3^{2-}) = 1.199424 \frac{10.00}{9.50} = 1.262552 \mu\text{M},$$

$$c_0(\text{SeO}_4^{2-}) = 0.449652 \frac{10.00}{9.50} = 0.473318 \mu\text{M}.$$

Böylece

$$\boxed{c_0(\text{SeO}_3^{2-}) = 1.26 \mu\text{M}}, \quad \boxed{c_0(\text{SeO}_4^{2-}) = 0.473 \mu\text{M}}.$$

Tabloda verilen oranların yuvarlanması dikkate alındığında son değer yaklaşık $0.47 \mu\text{M}$ 'dir.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 8: Karbon monoksit: ölümcül zehir mi, umut vadeden bir tedavi ajanı mı?

Toplam puanın %7.5'i

8.1	8.2	8.3	8.4	8.5	8.6	8.7	8.8	8.9	Toplam
4	1	6	3	2	2	4	8	5	35

Karbon monoksit, hemoglobine bağlanarak oksijenin bağlanmasını engellediği için zehirli bir gazdır. CO'nun başlıca kaynaklarından biri, motor yakıtının eksik yanmasıdır. Bu nedenle birçok egzoz sisteminde, CO'yu ve yanmamış hidrokarbonlar ile azot oksitler (NO_x) dahil diğer tehlikeli bileşikler uzaklaştırarak başlıca su buharı, karbon dioksit ve azot oluşturan katalitik konvertörler bulunur.

8.1 Aşağıdakilerin bir konvertörde gerçekleşen tepkimelerinin denklemlerini **yazınız**. Karbon veya azot atomlarının oksijen tarafından yükseltgendiğini "**Ox**", indirgendiğini "**Red**" veya aynı yükseltgenme basamağında kaldığını "**Same**" belirtmek için ilgili kutuyu **işaretleyiniz**. Egzoz gazlarının kendi aralarındaki tepkimeleri göz ardı ediniz.

(a) CO

(b) Yanmamış hidrokarbon C_xH_y

(c) Azot oksitler NO_x

Katalitik konvertörler, Al_2O_3 gibi ucuz ve yüzey alanı yüksek bir malzeme üzerine sabitlenmiş, katalizör görevi gören soy metal nanoparçacıkları içerir.

Bir deneyde, boru tipi bir reaktörde $w(\text{Pd}) = 10 \text{ wt}\%$ içeren $m(\text{cat.}) = 0.10 \text{ g}$ katalizör kullanılmıştır. Gazlar sürekli akış altında katalizörün üzerinden geçirilmiştir. CO gazının debisi $v(\text{CO}) = 10 \text{ mL min}^{-1}$ olup bu gaz, reaktöre girmeden önce $T = 273.15 \text{ K}$ ve $p = 1.00 \text{ atm}$ koşullarında ikinci bir hava akımıyla (%20 O_2 , %80 N_2 olduğunu varsayınız) karıştırılmıştır.

8.2 Tepkimeye girenlerin stokiyometrik oranda bulunması için gereken hava debisini $v \text{ (mL min}^{-1} \text{ cinsinden)}$ **hesaplayınız**.

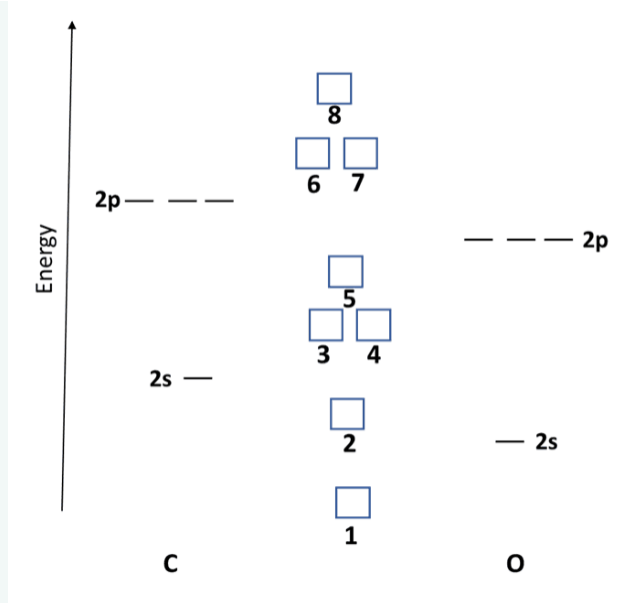
Nanoparçacıklardaki Pd atomlarının %10'unun yüzeyde açıkta bulunduğunu varsayınız. CO'nun CO_2 'ye dönüşümünün $\eta = 70\%$ olduğunu varsayınız.

8.3 $t = 1 \text{ h}$ sonunda yüzeydeki her bir Pd atomu başına oluşan CO_2 molekülü sayısını, N , **hesaplayınız**.

Rutenyum nanoparçacıkları, CO'nun yanması için etkin katalizörlerdir. CO molekülleri ile yüzeydeki Ru atomları arasındaki bağlanma etkileşimleri iki türdedir:

1. Karbon atomu üzerindeki ortaklanmamış bir elektron çifti aracılığıyla σ bağlanması;
2. Ru'nun değerlik d orbitalleri ile CO'nun molekül orbitalleri arasındaki örtüşme aracılığıyla π etkileşimi.

8.4 CO'nun MO diyagramını elektronlarla ve aşağıdaki tabloyu her bir MO'nun oluşumundaki örtüşme türüyle (σ/π) **tamamlayınız**.



MO	1	2	3	4	5	6	7	8
Örtüşme türü								

8.5 Ru—CO π etkileşiminin Ru—CO ve C—O bağlarının kuvvetlerine etkisi nedir? Doğru cevabı işaretleyiniz.

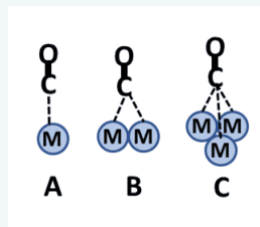
(i) Ru—CO bağının kuvveti:

- ☐ artar "**in**"
☐ azalır "**dec**"
☐ değişmez "**nc**"

(ii) C—O bağının kuvveti:

- ☐ artar "**in**"
☐ azalır "**dec**"
☐ değişmez "**nc**"

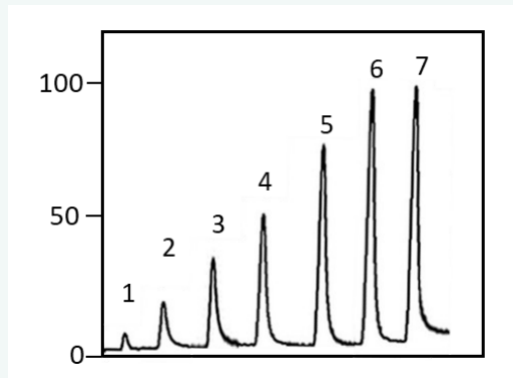
Adsorplanmış CO molekülleri, C—O gerilme titreşimlerinden kaynaklanan güçlü IR soğurmaları gösterir. Metal yüzeyine adsorplanmış CO için, CO'nun bir veya daha fazla metal atomuyla etkileşebildiği üç bağlanma biçimi gösterilmiştir. Serbest CO'nun ve adsorplanmış CO'nun üç bağlanma biçiminin spektrumlarında 1850, 1930, 2100 ve 2143 cm^{-1} değerlerinde IR pikleri gözlenmiştir.



8.6 Her bir adsorpsiyon biçimine (A, B ve C) ve serbest CO'ya karşılık gelen dalga sayısını işaretleyiniz.

Bir metal katalizörün dispersiyonu, atomlarının yüzeyde açıkta bulunan yüzdesini ifade eder. CO yüzey atomlarına seçici olarak adsorplandığı için dispersiyon, darbeleri CO kemisorpsiyonuyla belirlenebilir. Bilinen miktarlarda CO içeren eşit darbeler enjekte edilir ve her darbeden belirli bir miktar adsorplanır. Kalan miktar bir dedektörle ölçülür ve aşağıda gösterildiği gibi, altında kalan alanın her darbedeki adsorplanmamış CO miktarıyla ilişkili olduğu bir pik çizilir. Enjeksiyonlara, artık CO adsorplanmayıncaya kadar devam edilir.

Bir deneyde, 25 °C ve 100 kPa koşullarında, He içinde hacimce %10 CO içeren 50 µL'lik darbeler kullanılmıştır. Al₂O₃ destek üzerinde kütlece %10 Ni içeren 15 mg katalizör kullanılmıştır. Yüzeydeki her bir Ni atomuna bir CO molekülünün adsorplandığını varsayınız.



Darbe no. (x eksen)	1	2	3	4	5	6	7
Darbenin adsorplanmayan yüzdesi (y eksen)	4	10	20	50	80	100	100

8.7 Yüzeyde açıkta bulunan Ni atomlarının yüzdesini, %Ni, **hesaplayınız**.

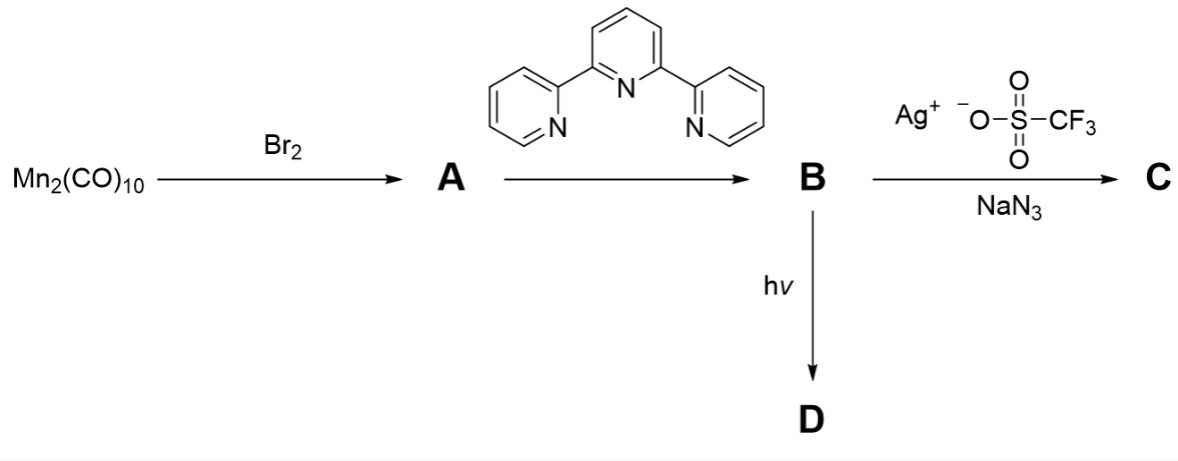
Yüksek derişimlerde zehirli olmasına karşın CO, 10-250 ppm derişiminde antiinflatuvar özellikler gösterir. CO salan moleküller (CORM'lar) olarak bilinen ön ilaçlar, bir tetikleyiciye yanıt olarak dokulara etkili dozlarda CO ulaştırılmasını hedefler. Mn(I) karbonil kompleksleri, ışığa maruz kaldıklarında CO salabildikleri için PhotoCORM olarak umut vadetmektedir.

A-D bileşiklerinin tümü nötr Mn(I) karbonil kompleksleridir.

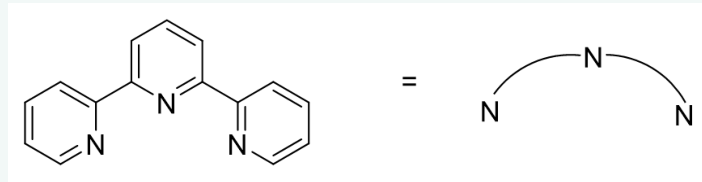
B, C ve D, birbirine göre *trans* konumunda iki CO ligandı içermez.

C'nin IR spektrumunda, CO gerilme bantlarına ek olarak 2042 cm⁻¹'de bir bant bulunur. Metal karbonil komplekslerinin IR spektrumlarındaki CO gerilme bantlarının sayısını veren tablo, sınavın başındaki veri sayfası bölümünde verilmiştir.

Bileşik	Kütlece %Mn	CO gerilme bandı sayısı
A	19.98	3
B	12.15	3
C	13.26	3
D	12.95	2



Basitlik açısından ligand aşağıdaki gibi çizilebilir:



8.8 Üç boyutlu şekilleri açıkça görülecek biçimde **A-D** bileşiklerinin yapılarını **çiziniz**. Bileşik kiral ise yalnızca bir enantiyomerinin çizilmesi yeterlidir.

C bileşiği alkinlerle tepkimeye girer ve bu özellik proteinleri etiketlemek için kullanılabilir. Bu, İnorganik Klık (iClick) tepkimesi olarak bilinir.



C'nin **E**'ye dönüşümü sırasında, **C**'nin IR spektrumundaki 2042 cm^{-1} bandı kaybolur. **E**'nin IR spektrumunda $1735\text{-}1725 \text{ cm}^{-1}$ aralığında iki yeni $\text{C}=\text{O}$ bandı bulunur. 6 saat daha geçtikten sonra **E** bileşiği, $1735\text{-}1725 \text{ cm}^{-1}$ aralığında yalnızca bir $\text{C}=\text{O}$ bandı bulunan **F** bileşiğine dönüşür. **G** bileşiği mangan içermez ve iki simetri düzlemine sahiptir.

8.9 Üç boyutlu şekilleri açıkça görülecek biçimde **E, F ve G** bileşiklerinin yapılarını **çiziniz**. Bileşik kiral ise yalnızca bir enantiyomerinin çizilmesi yeterlidir.

Periyodik tablo ve veri sayfası

Fiziksel sabitler ve formüller

Avogadro sabiti	N_A	$6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
molar gaz sabiti	R	$8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Faraday sabiti	F	96485 C mol^{-1}
Planck sabiti	h	$6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$
ışığın boşluktaki hızı	c	$2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
elektronun kütlesi	m_e	$9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$

elektronun yükü	e	$1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$
atmosfer basıncı	p_{atm}	101325 Pa
suyun 298 K'deki iyon çarpımı	K_w	10^{-14}

$1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$
$1 \text{ Å} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$
$1 \text{ pm} = 1 \times 10^{-12} \text{ m}$
$0 \text{ °C} = 273.15 \text{ K}$
$1 \text{ kWh} = 3600 \text{ kJ}$
$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$
$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$
$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

üçgenin alanı	$A = \frac{1}{2} ab \cdot \sin C$
küpün hacmi	$V = a^3$
kürenin hacmi	$V = \frac{4}{3} \pi r^3$
kürenin yüzey alanı	$S = 4\pi r^2$
ideal gaz denklemi	$pV = nRT$
ışığın frekansı	$\nu = \frac{c}{\lambda}$
bir fotonun enerjisi	$E = \frac{hc}{\lambda}$
Beer-Lambert yasası	$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon cd$
yalnızca spinden kaynaklanan manyetik moment	$\mu = \sqrt{n(n+2)} \text{ BM}$
Henderson–Hasselbalch denklemi	$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$
0 th dereceden tümlüşik hız yasası	$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$
1 st dereceden tümlüşik hız yasası	$\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$
Arrhenius denklemi	$k = A \cdot e^{-E_a/(RT)}$
entalpi	$H = U + pV$
Gibbs enerjisi	$G = H - TS$
standart Gibbs enerjisi değişimi	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{\text{cell}}^\circ$
Clausius-Clapeyron denklemi	$\ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right) = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$
özellik ısı	$Q = mC_p \Delta T$
kaynama noktası yükselmesi	$\Delta T = iK_b m_i$
donma noktası alçalması	$\Delta T = iK_f m_i$

Aksi belirtilmedikçe tüm gazları ideal kabul ediniz.

Denge sabiti hesaplamalarında tüm derişimler, 1 mol dm⁻³ derişimi referans alınarak ifade edilir.

IR soğurma verileri

Bağ gerilme frekansları

Bağ türü		Dalga sayısı (cm^{-1})
C–H	Alkan	3000-2850
	Alken	3100-3000
	Aromatik	3150-3050
	Alkin	~ 3300
	Aldehit	2900-2700
C=C	Alken	1680-1600
	Aromatik	1600-1400
C $\equiv$ C	Alkin	2250-2100
C=O	Aldehit	1740-1720
	Keton	1725-1705
	Karboksilik asit	1725-1700
	Ester	1750-1720
	Amit	1670-1640
	Anhidrit	1810, 1760
C–O	Alkol, eter, ester, karboksilik asit, anhidrit	1300-800
O–H	Alkol, fenol, serbest	3600-3200
	Hidrojen bağı yapmış	3500-3200
	Karboksilik asit	3400-2500
N–H	Birincil ve ikincil amin ve amit	3500-3100
C–N	Amin	1350-1000
C=N	İmin ve oksim	1690-1640
C $\equiv$ N	Nitril	2260-2240
N=O	Nitro (R–NO ₂)	1600-1500, 1400-1300
S=O	Sülfoksit	1050
	Sülfat, sülfonamit	1200-1140

Anyonik türlerin karakteristik bağ gerilme frekansları

Anyon	Dalga sayısı (cm^{-1})
SO ₄ ²⁻	1100-1200 (ν_{as})
ClO ₄ ⁻	1050-1170 (ν_{as})
NO ₃ ⁻	1370 (ν_{as})
CN ⁻	2089
SCN ⁻	2053 ($\nu_{\text{C-N}}$), 748 ($\nu_{\text{C-S}}$)
N ₃ ⁻	2042 (ν_{as}), 1343 (ν_{s})
CNO ⁻	2052 ($\nu_{\text{C-N}}$), 1057 ($\nu_{\text{N-O}}$)

Metal karbonil komplekslerinin IR spektrumlarındaki CO gerilme bandı sayısı

Kompleks	Bant sayısı
$M(CO)_6$	1
$M(CO)_5X$	3
$cis-M(CO)_4X_2$	4
$trans-M(CO)_4X_2$	1
$fac-M(CO)_3X_3$	2
$mer-M(CO)_3X_3$	3
$fac-M(CO)_3X_2Y$	3
$cis-M(CO)_2X_4$	2
$trans-M(CO)_2X_4$	1

Periyodik tablo

1 H 1.008																	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 24.31											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 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	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 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	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
		Lanthanides	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm	62 Sm 150.4	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97	
		Actinides	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

• 8.1 – 4 puan

(a) $2 CO + O_2 \longrightarrow 2 CO_2$: **Ox.**

(b) $C_xH_y + (x+y/4)O_2 \longrightarrow x CO_2 + (\frac{y}{2})H_2O$: **Ox.**

(c) $2 NO_x \longrightarrow N_2 + x O_2$: **Red.**

Moleküler türler karbon monoksit $[C-] \# [O+]$, oksijen $O=O$, karbon dioksit $O=C=O$, su O ve azottur $N \# N$. Değişken içeren C_xH_y ve NO_x formülleri bileşik ailelerini belirtir; dolayısıyla bunların hiçbirinin tek bir SMILES gösterimi yoktur.

• 8.2 — 1 puan

$$v(\text{air}) = 25 \text{ mL min}^{-1}$$

• 8.3 — 6 puan

$$N = 1.994 \times 10^3 \approx 2.0 \times 10^3 \text{ molekül CO}_2 / \text{yüzey Pd atomu}$$

• 8.4 — 3 puan

MO	1	2	3	4	5	6	7	8
Elektronlar	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	Boş	Boş	Boş
Örtüşme türü	σ	σ	π	π	σ	π	π	σ

• 8.5 — 2 puan

- (i) Ru—CO bağının kuvveti: **artar**, "**in**".
(ii) C—O bağının kuvveti: **azalır**, "**dec**".

• 8.6 — 2 puan

Tür veya adsorpsiyon biçimi	Dalga sayısı (cm^{-1})	SMILES veya şematik koordinasyon SMILES gösterimi
A: terminal karbon monoksit	2100	[C-](->*)#[O+]
B: iki metale köprü oluşturan karbon monoksit	1930	[C-](->*)(->*)#[O+]
C: üç metale köprü oluşturan karbon monoksit	1850	[C-](->*)(->*)(->*)#[O+]
Serbest karbon monoksit	2143	[C-]#[O+]

Burada *, yüzeydeki belirtilmemiş bir metal atomunu gösterir. Bu parçalar atomların birbirine nasıl bağlandığını tanımlar; metal yüzeyini veya yüzeyin π geri bağlanmasını elektronik açıdan temsil etmez.

• 8.7 — 4 puan

$$\%_{\text{Ni}} = 2.65\% \quad (\text{yaklaşık } 2.7\%)$$

• 8.8 — 8 puan

2,2':6',2''-terpiridin için **tpy** yazınız: n1c(-c2ccccc2)cccc1-c3ccccc3.

Dört kompleksin tümü oktahedraldir. Koordinasyon SMILES gösterimlerinde donörden metale yönelen oklar kullanılır; @OH tanımlayıcıları oktahedral düzeni belirtir. Açık uzaysal betimlemeler Çözüm bölümünde verilmiştir.

A: Bromidopentakarbonilmangan(I), $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$.

SMILES: [Br-]->[Mn+](<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])<-[C-]#[O+]

B: fac-Bromidotrikarbonil(κ^2 -terpiridin)mangan(I), *fac*-[MnBr(CO)₃(tpy)]. Merkezdeki piridil azotu ile uçtaki piridil azotlarından biri bağlanır; diğer uç azot bağlanmamış olarak kalır.
SMILES: [O+]#[C-]>[Mn@OH3+]1(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[Br-])<-[n]2c(-c3cccc[n]->13)cccc2-c1cccn1

C: fac-Azidotrikarbonil(κ^2 -terpiridin)mangan(I), *fac*-[Mn(N₃)(CO)₃(tpy)]. Azit, uçtaki bir azot üzerinden bağlanır.
SMILES: [O+]#[C-]>[Mn@OH3+]1(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[N-]=[N+]=[N-])<-[n]2c(-c3cccc[n]->13)cccc2-c1cccn1

D: cis-Bromidodikarbonil(κ^3 -terpiridin)mangan(I), *cis*-[MnBr(CO)₂(tpy)]. Terpiridin üç azotunun tümü meridyonal düzende bağlanır.
SMILES: [O+]#[C-]>[Mn@OH9+]12(<-[C-]#[O+])(<-[Br-])<-[n]3c(-c4cccc[n]->14)cccc3-c1cccc[n]->21

• 8.9 — 5 puan

E: fac-Trikarbonil(κ^2 -terpiridin)(4,5-bis(metoksikarbonil)-1,2,3-triazolato- κN^1)mangan(I). Triazolat, üç azotlu dizisinin uç azotlarından biri üzerinden bağlanır.
SMILES: [O+]#[C-]>[Mn@OH3+]1(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[n-]2nnc(C(=O)OC)c2C(=O)OC)<-[n]2c(-c3cccc[n]->13)cccc2-c1cccn1

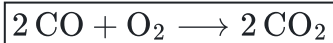
F: fac-Trikarbonil(κ^2 -terpiridin)(4,5-bis(metoksikarbonil)-1,2,3-triazolato- κN^2)mangan(I). Triazolat artık üç azotlu dizisinin ortasındaki azot üzerinden bağlanır.
SMILES: [O+]#[C-]>[Mn@OH3+]1(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[n-]2nc(C(=O)OC)c(C(=O)OC)n2)<-[n]2c(-c3cccc[n]->13)cccc2-c1cccn1

G: Dimetil 2H-1,2,3-triazol-4,5-dikarboksilat. Hidrojen, ortadaki azot olan N2 üzerindedir.
SMILES: COC(=O)c1n[nH]nc1C(=O)OC

Çözüm

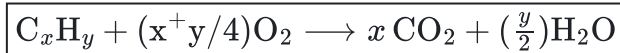
8.1

Karbon monoksit, karbon dioksite yükseltgenir:



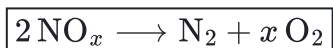
Karbonun yükseltgenme basamağı +2'den +4'e yükselir; dolayısıyla doğru kutu **Ox**'tur.

Yanmamış bir hidrokarbonun tam yanması, karbon dioksit ve su verir:



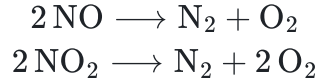
Ürünler x karbon atomu, y hidrojen atomu ve $2x + y/2$ oksijen atomu içerir. Bu nedenle oksijenin katsayısı $x + y/4$ 'tür. Karbonun ortalama yükseltgenme basamağı $-y/x$ 'ten +4'e yükselir; dolayısıyla doğru kutu **Ox**'tur.

Egzoz gazları arasındaki tepkimeler dışarıda bırakıldığında, azot oksitler için istenen biçimsel dönüşüm şöyledir:



Azotun ortalama yükseltgenme basamağı $+2x$ 'ten sıfıra değişir; dolayısıyla doğru kutu **Red**'dir.

Örneğin:



Burada azot monoksit $[\text{N}]=\text{O}$, azot dioksit ise $\text{O}=[\text{N}+][\text{O}-]$ şeklindedir. Bu denklemler, sorunun diğer egzoz bileşenleri tarafından indirgenmeyi dışarıda bırakma talimatına uygundur.

8.2

Yanma denklemi, her iki mol karbon monoksit için bir mol oksijen gerektirir. Aynı sıcaklık ve basınçta gazların hacimsel debileri de aynı orandadır:

$$v(\text{O}_2) = \frac{1}{2}v(\text{CO}) = \frac{1}{2}(10) = 5.0 \text{ mL min}^{-1}.$$

Hava hacimce %20 oksijen içerdiğinden

$$0.20 v(\text{air}) = 5.0 \text{ mL min}^{-1},$$

buradan

$$v(\text{air}) = 25 \text{ mL min}^{-1}.$$

8.3

Bir saatte girişten geçen karbon monoksit hacmi şöyledir:

$$V(\text{CO}) = (10 \text{ mL min}^{-1})(60 \text{ min}) = 600 \text{ mL} = 6.00 \times 10^{-4} \text{ m}^3.$$

Dönüşen her karbon monoksit molekülü bir karbon dioksit molekülü oluşturur. Dolayısıyla,

$$n(\text{CO}_2) = \eta \frac{pV(\text{CO})}{RT} = \frac{0.70(101325)(6.00 \times 10^{-4})}{(8.314)(273.15)} = 1.87394 \times 10^{-2} \text{ mol}.$$

Toplam paladyum kütlesi şöyledir:

$$m(\text{Pd}) = (0.10 \text{ g})(0.10) = 0.010 \text{ g}.$$

Paladyum atomlarının %10'u yüzey atomu olduğundan,

$$n(\text{Pd})_{\text{surface}} = 0.10 \frac{0.010 \text{ g}}{106.42 \text{ g mol}^{-1}} = 9.39673 \times 10^{-6} \text{ mol}.$$

Oran alındığında Avogadro sabiti sadeleşir:

$$N = \frac{n(\text{CO}_2)N_A}{n(\text{Pd})_{\text{surface}}N_A} = \frac{1.87394 \times 10^{-2}}{9.39673 \times 10^{-6}} = 1994.24.$$

Böylece,

$$N \approx 2.0 \times 10^3 \text{ karbon dioksit molekülü / yüzey Pd atomu}.$$

8.4

Karbon dört, oksijen ise altı değerlik elektronu sağlar; toplam **on değerlik elektronu** vardır.

Verilen enerji düzeylerini en düşük enerjiden en yükseğe doğru doldurunuz. 1 ve 2 numaralı orbitallerin her birine ikişer elektron, eş enerjili 3 ve 4 numaralı orbital çiftine toplam dört elektron ve 5 numaralı orbitale kalan iki elektron yerleşir. 6, 7 ve 8 numaralı orbitaller boş kalır.

Alışılmış orbital etiketleriyle değerlik elektron dizilimi şöyledir:

$$(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\sigma_{2p_z})^2.$$

Molekül eksenini z olarak alındığında, uç uca örtüşme σ orbitallerini, yanıl örtüşme ise π orbitallerini oluşturur. Dolayısıyla:

MO	Elektron sayısı	Örtüşme türü
1	2	σ
2	2	σ
3	2	π
4	2	π
5	2	σ
6	0	π
7	0	π
8	0	σ

İstenen çizimde 1–5 numaralı kutuların her birine zıt spinli bir elektron çifti yerleştiriniz ve 6–8 numaralı kutuları boş bırakınız.

8.5

π etkileşimi, **metalden karbonile geri elektron aktarımıdır**: dolu rutenyum d orbitalleri, 6 ve 7 numaralı düzeylerle temsil edilen boş karbon monoksit π^* orbitallerine elektron yoğunluğu aktarır.

Bu etkileşim, rutenyum ile karbonil ligandı arasında bağlayıcı, ancak karbon monoksitin kendi içinde karşı bağlayıcıdır. Sonuç olarak:

Ru–CO güçlenir; C–O zayıflar.

8.6

Bir gerilme titreşimi için,

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}},$$

burada k bağıın kuvvet sabiti, μ ise indirgenmiş küttedir. Atomlar karbon ve oksijen olarak kaldığından, frekans sıralaması esas olarak C–O kuvvet sabitini yansıtır.

Serbest karbon monoksit en güçlü iç bağa ve dolayısıyla en yüksek dalga sayısına, 2143 cm^{-1} , sahiptir. Metalden geri elektron aktarımı bu bağı zayıflatır. Gösterilen adsorpsiyon biçimlerinde, etkileşen metal atomlarının sayısının artması gerilme dalga sayılarının giderek düşmesine yol açar:

Serbest karbon monoksit : 2143 cm^{-1} ,
A, terminal : 2100 cm^{-1} ,
B, iki metalli köprü : 1930 cm^{-1} ,
C, üç metalli köprü : 1850 cm^{-1} .

Üç adsorpsiyon biçiminin tümünde bağlanma karbon ucundan gerçekleşir.

8.7

Her darbe şu hacimde karbon monoksit içerir:

$$V_{\text{CO,pulse}} = (50 \mu\text{L})(0.10) = 5.0 \mu\text{L} = 5.0 \times 10^{-9} \text{ m}^3.$$

$T = 298.15 \text{ K}$ ve $p = 1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$ koşullarında,

$$n_{\text{CO,pulse}} = \frac{pV}{RT} = \frac{(1.00 \times 10^5)(5.0 \times 10^{-9})}{(8.314)(298.15)} = 2.01709 \times 10^{-7} \text{ mol}.$$

Adsorplanan kesirler, her bir adsorplanmayan kesrin birden çıkarılmasıyla elde edilir:

Darbe	Adsorplanan kesir
1	0.96
2	0.90
3	0.80
4	0.50
5	0.20
6	0
7	0

Bunların toplamı şöyledir:

$$0.96 + 0.90 + 0.80 + 0.50 + 0.20 = 3.36.$$

Böylece adsorplanan toplam madde miktarı şöyledir:

$$n_{\text{CO,ads}} = 3.36(2.01709 \times 10^{-7}) = 6.77742 \times 10^{-7} \text{ mol}.$$

Adsorplanan bir molekül, yüzeydeki bir nikel atomuna karşılık gelir; dolayısıyla bu, aynı zamanda yüzeydeki nikel atomlarının madde miktarıdır.

Toplam nikel miktarı şöyledir:

$$n_{\text{Ni,total}} = \frac{(15 \times 10^{-3} \text{ g})(0.10)}{58.69 \text{ g mol}^{-1}} = 2.55580 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

Dolayısıyla,

$$\%_{\text{Ni}} = 100 \frac{6.77742 \times 10^{-7}}{2.55580 \times 10^{-5}} = 2.65178\% \approx 2.65\%.$$

8.8

Terpiridin ligandının formülü $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3$, molar kütlesi ise şöyledir:

$$M(\text{tpy}) = 15(12.01) + 11(1.008) + 3(14.01) = 233.268 \text{ g mol}^{-1}.$$

Ayrıca,

$$M(\text{CO}) = 28.01 \text{ g mol}^{-1}.$$

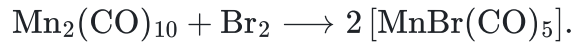
Önerilen bileşimler şu sonuçları verir:

Bileşik	Bileşim	Hesaplanan molar kütle (g mol^{-1})	Hesaplanan Mn kütle yüzdesi
A	$[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$	274.890	19.986%

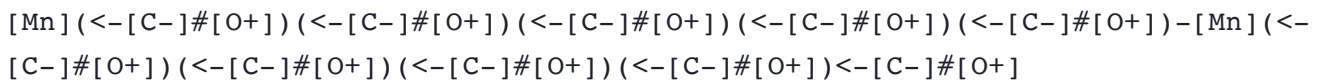
Bileşik	Bileşim	Hesaplanan molar kütle (g mol ⁻¹)	Hesaplanan Mn kütle yüzdesi
B	[MnBr(CO) ₃ (tpy)]	452.138	12.151%
C	[Mn(N ₃)(CO) ₃ (tpy)]	414.268	13.262%
D	[MnBr(CO) ₂ (tpy)]	424.128	12.954%

Bu değerler, A için son ondalık basamaktaki önemsiz fark dışında, verilen bileşimlerle uyumludur.

A'nın belirlenmesi. Brom, mangan–mangan bağıını kopararak her iki mangan atomunu Mn(0)'dan Mn(I)'e yükseltger:

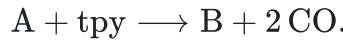


Bromun SMILES gösterimi BrBr'dir. Başlangıç maddesi olan **dekakarbonildimangan(0)**, bir mangan–mangan bağına ve her metal üzerinde beş terminal karbonile sahiptir; koordinasyon SMILES gösterimi şöyledir:



A, **üç karbonil gerilme bandıyla** uyumlu, oktahedral bir M(CO)₅X kompleksidir.

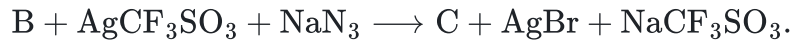
B'nin belirlenmesi. Bir terpiridin ligandının eklenmesiyle iki karbonil yer değiştirir:



Kütle yüzdesi, üç karbonilin korunmasını ve bir bromür ligandının bulunmasını gerektirir. Bunlar dört koordinasyon konumunu işgal eder ve terpiridin için iki konum bırakır. Dolayısıyla terpiridin, merkezdeki azot ve uçtaki azotlardan biri üzerinden bağlanır; diğer uç piridil grubu bağlanmadan sarkık kalır.

Trans karbonillerin bulunmaması, **fasiyal karbonil düzenini** gerektirir. Üç karbonil bandı, verilen *fac*-M(CO)₃X₂Y örüntüsüyle uyumludur.

C'nin belirlenmesi. Gümüş, bromürü gümüş bromür olarak uzaklaştırır ve onun yerini azit alır:



Bu yer değiştirmedeki türler **gümüş(I) triflat** [Ag⁺] . [O⁻]S(=O)(=O)C(F)(F)F, **sodyum azit** [Na⁺] . [N⁻]=[N⁺]=[N⁻], **gümüş(I) bromür** [Ag⁺] . [Br⁻] ve **sodyum triflat** [Na⁺] . [O⁻]S(=O)(=O)C(F)(F)F'tir.

2042 cm⁻¹ bandı, **azit iyonunu**, [N⁻]=[N⁺]=[N⁻], tanımlar. Bromürün yerini alması kütle değişimini de açıklar:

$$79.90 - 3(14.01) = 37.87 \text{ g mol}^{-1}.$$

C, fasiyal trikarbonil grubunu ve κ²-terpiridini korur. Azit, uç azotlarından biri üzerinden uçtan bağlanır.

D'nin belirlenmesi. Fotoliz bir karbonili uzaklaştırır:



Daha önce bağlanmamış olan uç piridil azotu, ardından boşalan konumu işgal eder. Böylece D, **κ³-terpiridin**, iki karbonil ve bromür içerir.

Terpiridin meridyonal olarak bağlanır: iki uç azot donörü birbirine göre trans konumundadır. İki karbonil, sorunun gerektirdiği ve **iki karbonil gerilme bandının** desteklediği üzere cis konumundadır.

Dört yapının tümü, 18 elektronlu bir Mn(I), d⁶, merkeziyle uyumludur.

Kesin üç boyutlu betimlemeler. Mangani orijine, altı donör atomunu ise $\pm x$, $\pm y$, $\pm z$ eksenleri boyunca yerleştiriniz. Aynı ekseninde zıt işaretli konumlar trans; diğer tüm konum çiftleri cis durumundadır. N_c merkezdeki terpiridin azotunu, N_t ilk uç azotu ve N_u diğer uç azotu gösterebilir.

Bileşik	$+x$	$-x$	$+y$	$-y$	$+z$	$-z$
A	CO	CO	CO	CO	CO	Br
B	CO	N_c	CO	N_t	CO	Br
C	CO	N_c	CO	N_t	CO	Azitin uç N atomu
D	CO	N_c	N_u	N_t	CO	Br

Her karbonil, karbon üzerinden bağlanır. B ve C'de N_u koordine olmamıştır. D'de ise $+y$ karbonilinin boşalttığı konumu işgal eder. N_c 'yi, SMILES gösteriminde verilen gerçek terpiridin iskeleti aracılığıyla uç piridil halkalarının her birine bağlayınız.

Bu, B ve C'nin izin verilen birer stereoizomerini tanımlar; bunların ayna görüntüleri de aynı şekilde kabul edilir.

8.9

Alkin, **dimetil büt-2-indioat** olarak da adlandırılan **dimetil asetilendikarboksilat** olup SMILES gösterimi COC(=O)C#CC(=O)OC'dir.

E'nin oluşumu. Koordine azit, alkinle bir $[3 + 2]$ siklokataliz tepkimesi verir. Azitin üç azot atomu ile alkinin iki karbon atomu, bir **1,2,3-triazolat halkasının** beş atomunu oluşturur:



Başlangıçtaki azit işlevsel grubu tüketilir; bu da 2042 cm^{-1} bandının kaybolmasını açıklar. İki ester grubu değişmeden kalır.

Halkayı, C5 tekrar N1'e bağlanacak şekilde sırasıyla **N1–N2–N3–C4–C5** olarak numaralandırınız. Hem C4 hem de C5 birer metoksikarbonil grubu, $-C(=O)OCH_3$, taşır.

E'de mangan, **N1'e** dönüşen azit azotuna bağlı kalır. N1, C5'e komşuyken karşı uçtaki azot N3, C4'e komşudur. Bu bağlanma düzeni, halkanın ester taşıyan iki tarafını birbirinden farklı kılar ve **iki yeni ester karbonil bandıyla** uyumludur.

E'nin F'ye dönüşümü. Metalin bağlanma konumu, uç azot N1'den ortadaki azot N2'ye kayar:



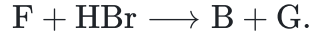
F'de triazolatın ester süstitüentleri taşıyan iki tarafı, N2 üzerinden bağlanan ligand parçasının simetrisiyle birbiriyle ilişkilidir; bu, bildirilen **tek ester karbonil bandıyla** uyumludur. Dolayısıyla E ve F, sırasıyla **N1 üzerinden ve N2 üzerinden bağlanmış koordinasyon izomerleridir**; ester grupları uzaklaştırılmamıştır.

Hem E'de hem de F'de mangan, fasiyal trikarbonil grubunu ve κ^2 -terpiridini korur. Oktahedral düzenleri yukarıdaki tabloda C için verilenle aynıdır; $-z$ konumunda şu atom bulunur:

- **E:** triazolat N1;
- **F:** triazolat N2.

Halka aromatik ve yaklaşık olarak düzlemseldir. Metal–azot bağı etrafındaki dönme konformasyonu, SMILES gösterimi veya verilen veriler tarafından belirlenmez.

G'nin oluşumu. Hidrobromik asit, triazolat ligandını protonlar ve B'yi yeniden oluşturmak için bromür sağlar:



Hidrojen bromürün moleküler SMILES gösterimi Br'dir; sudaki ayrışması $[H^+] \cdot [Br^-]$ olarak gösterilebilir.

G ürünü **2H tautomeridir**: hidrojen, ortadaki azot olan **N2**'ye bağlıdır. Formülü $C_6H_7N_3O_4$, SMILES gösterimi ise COC(=O)c1n[nH]nc1C(=O)OC'dir.

İstenen çizim için triazol halkasını düzlemsel olarak gösteriniz ve iki özdeş ester grubunu birbiriyle eşleşen, simetriyle ilişkili konformasyonlarda çiziniz. İki ayna düzlemi şunlardır:

1. Triazol halkasının ve düzlemsel ester iskeletinin düzlemi.
2. Halkaya dik olan, N2-H'den ve C4-C5 bağının orta noktasından geçen bir düzlem. Bu düzlem N1 ile N3'ü, C4 ile C5'i ve iki ester grubunu birbiriyle değiştirir.

N1'den protonlanmış bir tautomer, bu düzlemlerin ikincisini ortadan kaldıracağından, belirtilen simetri **2H tautomerini** seçer.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 9: Enzimler ve kofaktörler

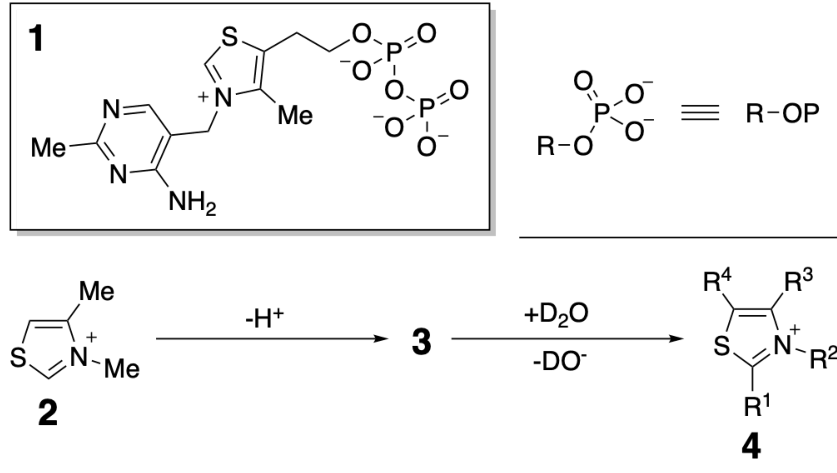
Toplam puanın %7'si

9.1	9.2	9.3	9.4	9.5	9.6	Toplam
2	6	2	6	10	10	36

Bu soruya verilen hiçbir cevapta **stereokimyanın gösterilmesi gerekli değildir** ve fosfat grubu "OP" olarak kısaltılabilir (aşağıdaki şemaya bakınız).

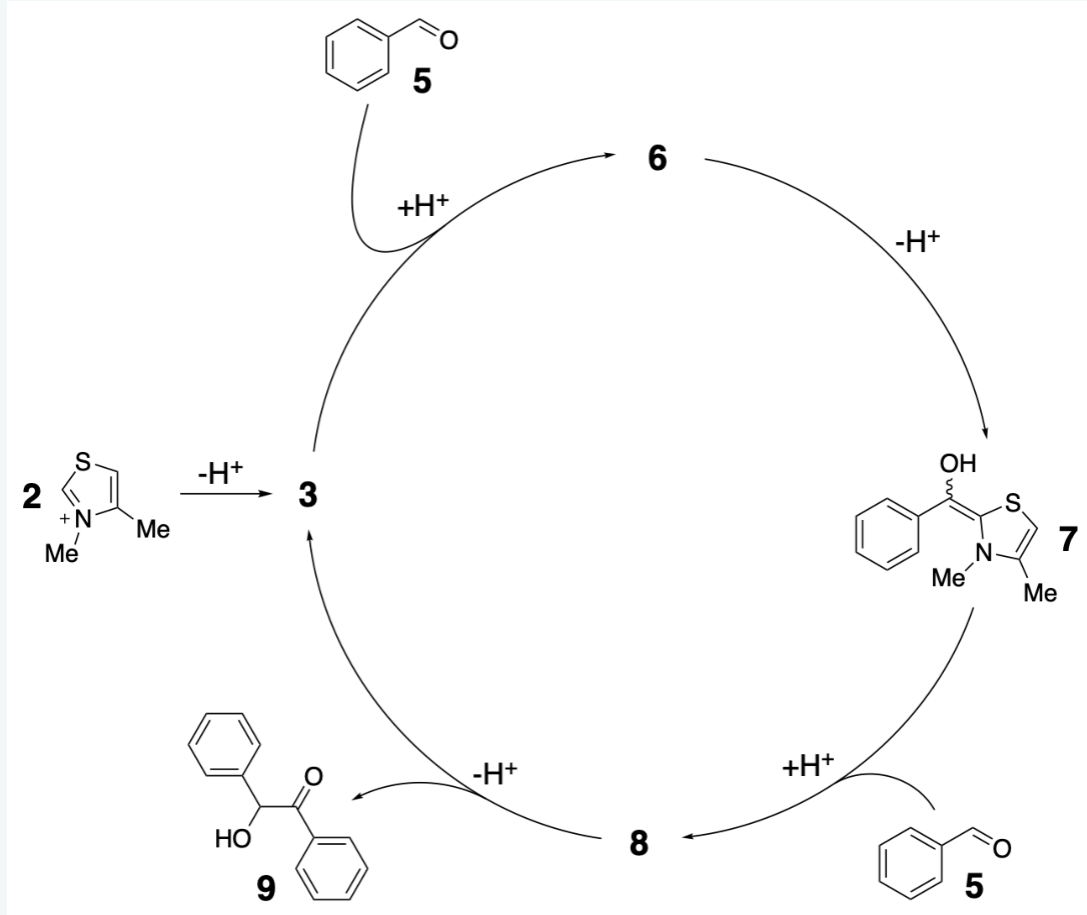
Transketolaz (TK) ve transaldolaz (TA), C-C bağlarının kırılmasını katalizleyen enzimlerdir. TK, aktif bölgesinde B1 vitamininin bir türevi olan tiamin pirofosfat **1** kofaktörünü içerir.

Breslow ve çalışma arkadaşları, tiaminin görece asidik özelliklerini göstermek için kofaktör **1**'in bir modeli olan **2** katyonunu incelediler. **2** katyonu, D_2O içinde **tek bir** H/D değişimine uğrayarak **3** ara ürünü üzerinden **4**'ü oluşturdu.



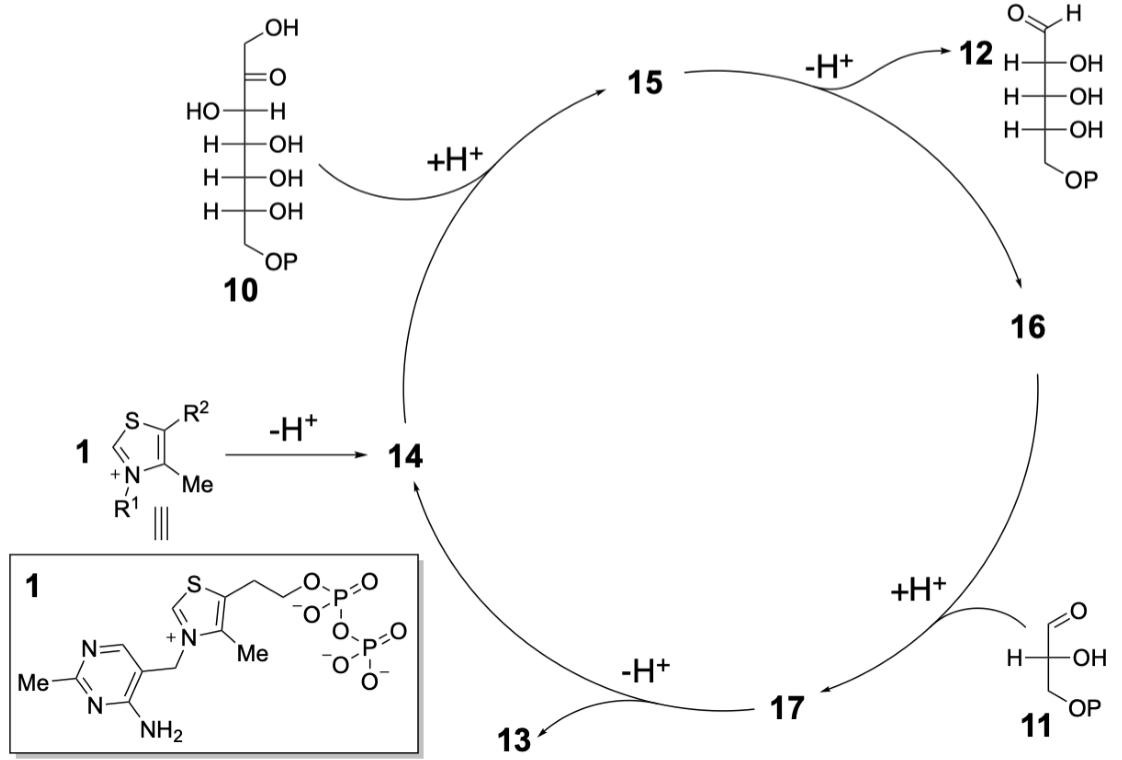
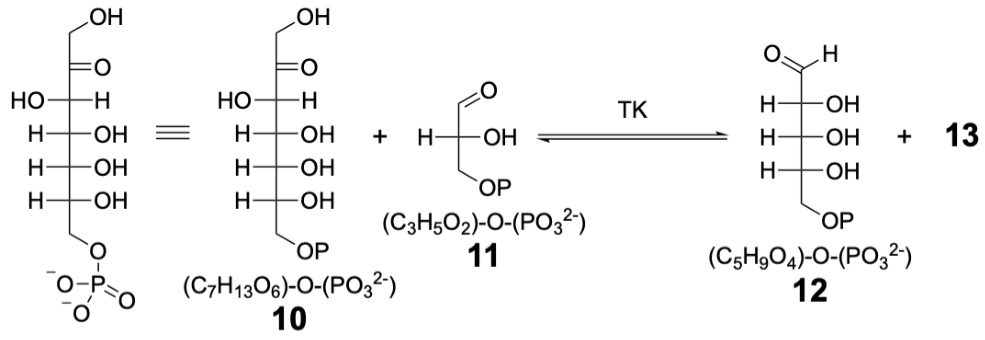
9.1 Cevap kâğıdındaki yapılardan **4** bileşiğine karşılık geleni **seçiniz**.

3 gibi bileşiklerin organokatalizde birçok uygulaması vardır. Benzaldehit **5** çözeltisinde katalitik miktarda **3** oluşturulduğunda, gösterilen katalitik döngü üzerinden gerçekleşen bir kondenzasyon tepkimesiyle **9** ürünü oluşur.



9.2 **3**, **6** ve **8** bileşiklerinin yapılarını **çiziniz**. **6** ve **8** ara ürünleri katyondur. Bu katalitik döngüde yeniden düzenlenme yoktur.

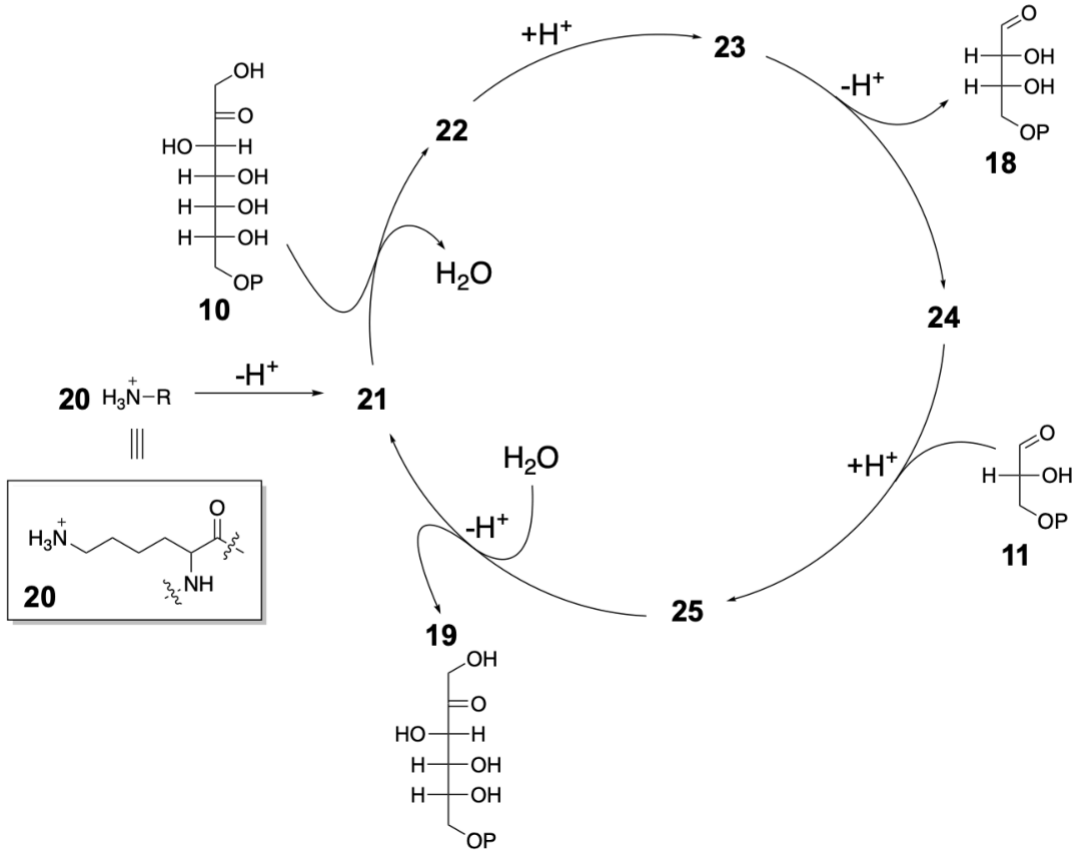
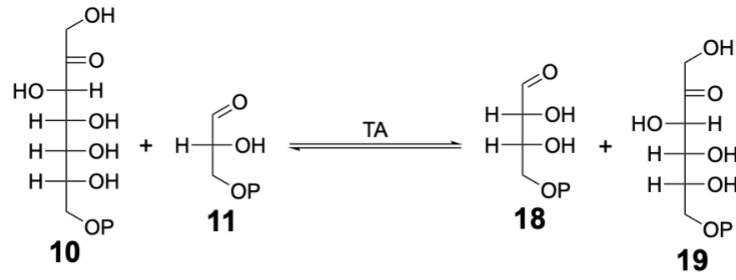
Aldoz, aldehit grubu içeren bir şekerdir. Ketoz, keton grubu içeren bir şekerdir. TK enzimi, aşağıda sunulan katalitik döngü yoluyla iki karbonlu bir parçanın bir ketozdan bir aldoza aktarılmasını katalizleyen **1**'i kofaktör olarak içerir.



9.3 13'ün yapısını **çiziniz**.

9.4 15-17 ara ürünlerinin yapılarını **çiziniz**.

TA enzimi, üç karbonlu bir parçanın bir ketozdan bir aldoza aktarılmasını katalizler. TA'nın aktif bölgesindeki lizin amino asidi kalıntısı **20**, enzimin etkinliğinden sorumludur.

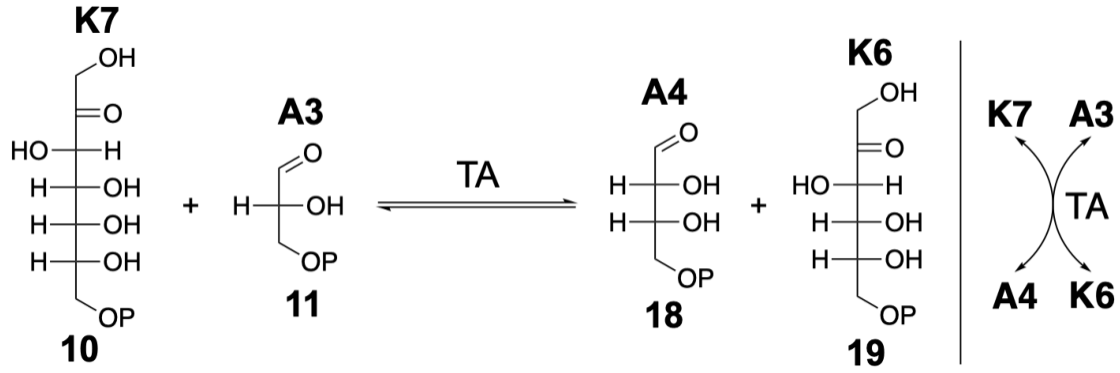


9.5 21-25 ara ürünlerinin yapılarını **çiziniz**. 23 ve 25 aynı fonksiyonel gruplara sahiptir.

TK ve TA, bazı organizmalarda **üç karbonlu şekerlerin beş molekülünü, beş karbonlu şekerlerin üç molekülüne** dönüştürmek için kullanılır.

9.6 Bu dönüşüm için **bir tepkime dizisi öneriniz**. Tüm şekerleri bir harf ve ardından bir sayı ile **etiketleyiniz**. Herhangi bir aldoz için **A**, herhangi bir ketoz için **K** harfini **kullanınız**. Şekerdeki karbon atomu sayısına karşılık gelen sayıyı **kullanınız**; aşağıdaki örneğe bakınız (örneğin, **10** yapısını **K7** olarak gösteriniz; tam yapı formüllerinin kullanılması gerekli değildir). Şeker ara ürünlerindeki karbon atomu sayısı **3 ile 7 arasındadır**. Tepkime yolunda **enzimatik olmayan hiçbir basamak yoktur**.

Her basamak için katalizör olarak TA veya TK **yazınız**. Fosforilasyon, defosforilasyon ve izomerleşme tepkimelerini **dikkate almayınız**. TA, transaldolaz etkinliğinin yanı sıra yalnızca tek bir ürün oluşumuyla sonuçlanan aldolaz etkinliği de gösterir. Beş karbonlu herhangi bir şeker (A5 veya K5) kabul edilebilir bir üründür. Aşağıdaki şekilde gösterilenle aynı gösterim biçimini **kullanınız**.



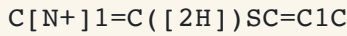
Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

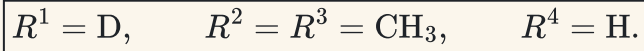
İzin verildiği üzere, metnin tamamında stereokimya gösterilmemiştir. SMILES gösterimlerindeki fosfat yükleri çizimlerle uyumludur. **21–25** için [* : 1], lizin azotuna bağlı, değişmeden kalan protein sübstitüenti *R*'yi temsil eder.

- **9.1 — 2 puan.**

4, D'nin S ile N arasındaki halka karbonunda bulunduğu **2-döterio-3,4-dimetiltiyazolyum**dur:



Şekildeki gösterimle:

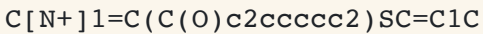


- **9.2 — 6 puan.**

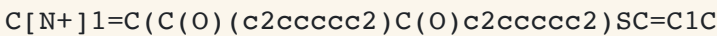
3: Nötr, yüklerin ayrıldığı tiyazolyum ilidi rezonans biçimiyle gösterilen **3,4-dimetiltiyazol-2-iliden**:



6: İlk aldehit katılma ürünü olan **2-[hidroksi(fenil)metil]-3,4-dimetiltiyazolyum**:

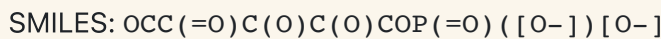


8: Birleşme sonucu oluşan diol katılma ürünü **2-(1,2-dihidroksi-1,2-difeniletıl)-3,4-dimetiltiyazolyum**:



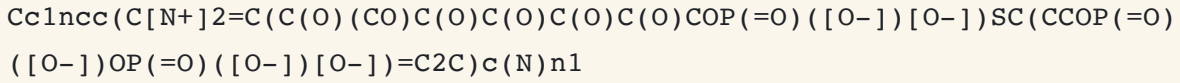
- **9.3 — 2 puan.**

13, geleneksel olarak ksilüloz 5-fosfat olarak adlandırılan **ketopentoz 5-fosfat**tır:



• 9.4 — 6 puan.

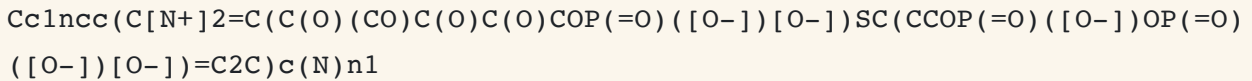
15: Sedoheptüloz 7-fosfat–TPP kovalent katılma ürünü; verici şekerin C2 atomu OH taşır ve tiyazolyumun C2 atomuna bağlıdır:



16: Dihidroksietil-TPP enaminolü; tiyazolün C2 atomu, OH ve CH₂OH taşıyan halka dışı karbona çift bağla bağlıdır:

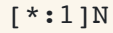


17: Ketopentozun serbest kalmasından hemen önceki ketopentoz 5-fosfat–TPP kovalent katılma ürünü:

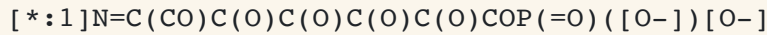


• 9.5 — 10 puan.

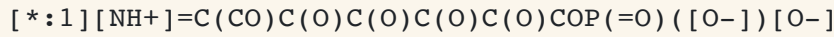
21: Nötr lizin ε-amini, RNH₂:



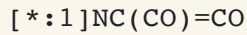
22: İmin azotu yüksüz olan sedoheptüloz 7-fosfat–lizin ketimini:



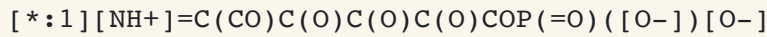
23: Bir iminyum ara ürünü olan N-protonlanmış sedoheptüloz 7-fosfat–lizin ketimini:



24: Lizine bağlı üç karbonlu enamin, RNH–C(CH₂OH)=CH(OH):

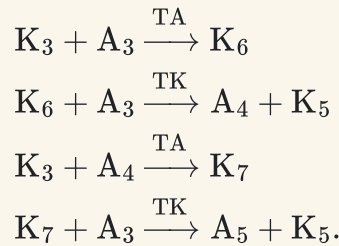


25: Bir iminyum ara ürünü olan N-protonlanmış fruktoz 6-fosfat–lizin ketimini:

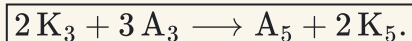


• 9.6 — 10 puan.

Geçerli bir dört basamaklı dizi şöyledir:



TA, birinci ve üçüncü basamaklarda **aldolaz** olarak işlev görür. Net dönüşüm şöyledir:



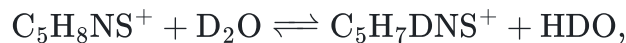
Çözüm

9.1

2 bileşiği **3,4-dimetiltiyazolyum**dur, $C[N+](1)=CSC=C1C$. En kolay değişime uğrayan hidrojeni, **kükürt ile pozitif yüklü azot arasındaki karbon olan C2'ye** bağlıdır.

Bu protonun uzaklaştırılmasıyla, rezonansla kararlı hâle gelen bir tiyazolyum ilidi/N-heterosiklik karben olan **3** oluşur. Cevaplardaki SMILES, ilit gösterimini kullanır: N, +1 yük; C2, -1 yük taşır ve molekülün toplam yükü sıfırdır.

Bu karbon merkezinin ağır su, D_2O , $[2H]O[2H]$, ile tepkimesi C2'ye D bağlanmasını sağlar. Ne metil grupları ne de halkadaki diğer C-H konumu değişir. Denkleştirilmiş net izotop değişimi şöyledir:



burada HDO, hidrojen döteryum oksittir, $[2H]O$.

Dolayısıyla istenen çizim, C2 hidrojeninin D ile değiştirildiği başlangıçtaki tiyazolyum halkasıdır.

9.2

Döngüyü takip etmek için gereken ek yapılar şunlardır:

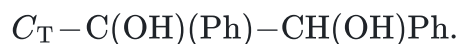
Bileşik	Adı	SMILES
5	Benzaldehit	<chem>O=Cc1ccccc1</chem>
7	Breslow enaminol ara ürünü	<chem>CN1C(=C(O)c2ccccc2)SC=C1C</chem>
9	Benzoin, 2-hidroksi-1,2-difeniletan-1-on	<chem>O=C(c1ccccc1)C(O)c1ccccc1</chem>

C_T , tiyazol halkasının C2 atomunu; Ph ise fenili gösterebilir.

6'nın oluşumu. **3**'ün nükleofilik karbonu, benzaldehidin karbonil karbonuna saldırır. Karbonil π elektronları oksijene geçer; ardından oksijen protonlanır. Bu nedenle, C_T 'den bir $CH(OH)Ph$ grubuna tek bağ çiziniz. Tiyazolyum azotu pozitif yüklü kalır.

7'nin oluşumu. **6** ara ürünü, hidroksil protonunu değil, **benzilik karbonundaki** protonu kaybeder. Bunun sonucunda elektronların yeniden dağılması, bu karbon ile C_T arasında halka dışı bir çift bağ oluştururken halkadaki $N=C_T$ bağı tek bağa dönüşür. Azot nötr hâle gelir. Bu, bir açıl anyonu eşdeğeri olan Breslow ara ürünüdür.

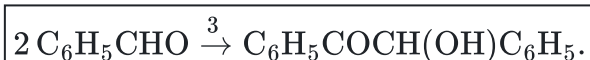
8'in oluşumu. **7**'nin halka dışındaki enaminol karbonu, ikinci bir benzaldehit molekülünün karbonil karbonuna saldırır. Yeni oluşan alkoksitin protonlanmasıyla **8** elde edilir. Yan zincirindeki bağlanma düzeni şöyledir:



Doğrudan katalizöre bağlı karbondaki **hidrojen yoktur**: bu karbon OH'ye, Ph'ye, ikinci aldehitten gelen karbona ve C_T 'ye bağlıdır. Halka azotu yeniden pozitif yüklüdür.

9'un serbest kalması. Katalizöre doğrudan komşu hidroksilin deprotonlanması, bu oksijenin bir karbonil oluşturmasını sağlar. C_T 'ye olan bağın kırılması benzoini serbest bırakır ve **3**'ü yeniden oluşturur.

Denkleştirilmiş toplam tepkime şöyledir:



Benzoin kondenzasyonu olarak adlandırılmasına karşın, bu net tepkimede su **ayrılmaz**.

9.3

Verilen şekerlerin adları ve açık zincirli yapıları şunlardır:

Bileşik	Adı	SMILES
10	Sedoheptüloz 7-fosfat	<chem>OCC(=O)C(O)C(O)C(O)C(O)COP(=O)([O-])[O-]</chem>
11	Gliseraldehit 3-fosfat	<chem>O=CC(O)COP(=O)([O-])[O-]</chem>
12	Riboz 5-fosfat	<chem>O=CC(O)C(O)C(O)COP(=O)([O-])[O-]</chem>

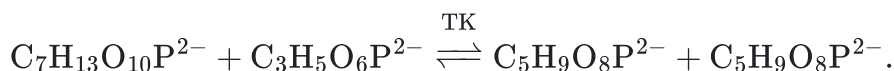
10'un karbonlarını fosforillenmemiş CH_2OH ucundan başlayarak numaralandırınız. TK, C2–C3 bağına kırarak **C1–C2 iki karbonlu birimini** ayırır. Başlangıçtaki C3–C7 parçasının geriye kalan kısmı, beş karbonlu aldol **12'**ye dönüşür.

Aktarılan iki karbonlu birim daha sonra üç karbonlu aldol **11** ile birleşir. Bu birimin karbonil karbonu, yeni ketozun C2 atomu olur ve şu yapı elde edilir:



bu yapı, bir ketopentoz 5-fosfat olan **13'**tür.

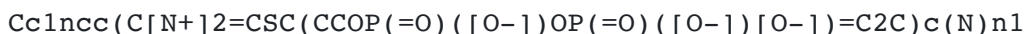
Soruda gösterilen fosfat iyonlaşması kullanıldığında, denkleştirilmiş moleküler denklem şöyledir:



İki ürün aynı molekül formülüne, ancak farklı karbonil konumlarına sahiptir: **12** bir aldol, **13** ise bir ketozdur.

9.4

1 kofaktörü **tiamin difosfat** ve soruda çizilen protonlanma durumunda şu şekilde gösterilir:



C2'den deprotonlanmış biçimi **14**, yani **tiamin difosfat ilidi**, şöyledir:



Buradaki kimyasal süreç benzoin döngüsüyle paraleldir.

15 ara ürünü. **14'**ün nükleofilik tiyazol C2 atomu, **10'**un keton karbonu olan şeker C2 atomuna saldırır. Oksijenin protonlanmasıyla tetrahedral bir alkol oluşur.

Çizim için tüm tiamin süstituentlerini koruyunuz ve tiyazolyumun C2 atomunu şu zincirin ikinci karbonuna bağlayınız:



burada T , tiyazolyum halkasına olan tek bağı gösterir. Halka azotu +1 yük taşır.

16 ara ürünü. Şekerin C2 ve C3 atomları arasındaki bağı kırınız. Başlangıçtaki C3 üzerindeki hidroksil, protonunu kaybederek **12'**nin aldehit oksijenine dönüşür. C1–C2 parçası TPP'ye bağlı kalır.

Elektronların yeniden dağılması, tiyazolün C2 atomundan OH ve CH_2OH taşıyan, bağlı kalmış karbona uzanan halka dışı bir çift bağ oluşturur. Tiyazolün C2–N bağı artık tek bağıdır ve N nötrdür. Bu, iki karbonlu enaminol **16'**dir.

17 ara ürünü. Halka dışındaki enaminol karbonu, **11**'in aldehit karbonuna saldırır. Yeni alkoksitin protonlanmasıyla beş karbonlu katılma ürünü oluşur:



Tiyazolyum azotu yeniden +1 yük taşır.

Son olarak, şekerin C2 atomundaki hidroksilin deprotonlanması ve karbonil grubunun oluşması, katalizöre olan bağı kırarak **13**'ü serbest bırakır ve **14**'ü yeniden oluşturur.

15 ve **17**'deki pozitif azot yükleri tiyazolyum halkasına aittir; bu ara ürünlerin tam yapıları ayrıca negatif yüklü fosfat grupları da içerir.

9.5

Enzime bağlı lizin amonyum grubu **20**, [* : 1] [NH3+] ile gösterilir. Deprotonlanmasıyla nötr ε-amin **21**, RNH₂, oluşur.

Bu döngüde serbest kalan şekerler şunlardır:

Bileşik	Adı	SMILES
18	Eritroz 4-fosfat	<chem>O=CC(O)C(O)COP(=O)([O-])[O-]</chem>
19	Fruktoz 6-fosfat	<chem>OCC(=O)C(O)C(O)C(O)COP(=O)([O-])[O-]</chem>

22'nin oluşumu. Lizinin amin grubu, **10**'un keton karbonu C2'ye saldırır. Su, o, kaybıyla bir Schiff bazı oluşur. Dolayısıyla **10**'un C2 karbonil oksijenini N–R ile değiştiriniz:



22'nin imin azotunda hidrojen ve formal yük yoktur.

23'ün oluşumu. Protonlanma imin azotunda gerçekleşir:



Oluşan iminyum grubu, sonraki C–C bağı kırılmasını kolaylaştırır.

24'ün oluşumu. Bağ kırılması, başlangıçtaki şekerin **C3** ve **C4** atomları arasında gerçekleşir. C4 üzerindeki hidroksil bir aldehite dönüşür ve C4–C7 parçası eritroz 4-fosfat **18** olarak serbest kalır.

Bağlı kalan C1–C3 parçası şu enamine dönüşür:



İminyum π elektronları azota geçerken C2=C3 çift bağı oluşur. Dolayısıyla azot nötrdür ve hidrojenini korur.

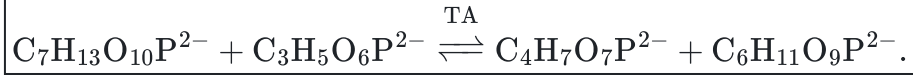
25'in oluşumu. Uçtaki enamın karbonu, yani başlangıçtaki C3, **11**'in aldehit karbonuna saldırır. Yeni alkoksit protonlanır ve iminyum bağı yeniden oluşur. Elde edilen altı karbonlu yapı şöyledir:



Böylece, istendiği gibi **23** ve **25'in her ikisi de bir iminyum grubu, alkol grupları ve bir fosfat esteri içerir.** Karbon zinciri uzunlukları farklıdır.

25'in hidrolizi su tüketir ve keton grubunu yeniden oluşturur; fruktoz 6-fosfat **19**, nötr lizin amini **21** ve bir proton, H⁺, [H+], serbest kalır.

Schiff bazı oluşumu sırasında açığa çıkan su, hidroliz sırasında tüketilir. Denkleştirilmiş toplam dönüşüm şöyledir:



9.6

Başlangıçtaki beş trioz olarak **iki K3 molekülü ve üç A3 molekülü** seçiniz. Bu kısımda, belirtildiği üzere fosforilasyon gösterilmemiştir. Şekerlerin temsili örnekleri şunlardır:

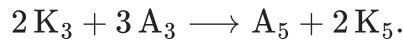
Etiket	Temsili şeker	Stereokimya veya fosfat içermeyen SMILES
A3	Gliseraldehit	<chem>O=CC(O)CO</chem>
K3	Dihidroksiaseton	<chem>OCC(=O)CO</chem>
A4	Eritroz	<chem>O=CC(O)C(O)CO</chem>
A5	Riboz	<chem>O=CC(O)C(O)C(O)CO</chem>
K5	Ksilüloz	<chem>OCC(=O)C(O)C(O)CO</chem>
K6	Fruktoz	<chem>OCC(=O)C(O)C(O)C(O)CO</chem>
K7	Sedoheptüloz	<chem>OCC(=O)C(O)C(O)C(O)C(O)CO</chem>

Dizi şu şekilde işler:

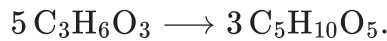
Basamak	Tepkime	Açıklama
1	$\text{K}_3 + \text{A}_3 \xrightarrow{\text{TA}} \text{K}_6$	TA'nın aldolaz etkinliği iki triozu birleştirerek bir adet altı karbonlu ketoz oluşturur.
2	$\text{K}_6 + \text{A}_3 \xrightarrow{\text{TK}} \text{A}_4 + \text{K}_5$	TK, K6'dan A3'e iki karbon aktarır. K5'i son ürün olarak ayırınız.
3	$\text{K}_3 + \text{A}_4 \xrightarrow{\text{TA}} \text{K}_7$	TA'nın aldolaz etkinliği, kalan K3'ü A4 ile birleştirerek bir adet yedi karbonlu ketoz oluşturur.
4	$\text{K}_7 + \text{A}_3 \xrightarrow{\text{TK}} \text{A}_5 + \text{K}_5$	TK, K7'den kalan A3'e iki karbon aktararak iki pentoz daha oluşturur.

Cevap kâğıdındaki şema için bu dört basamağı **K6**, **A4** ve **K7** üzerinden sırayla birbirine bağlayınız. **2. basamakta bir K5 çıkış dalı** çiziniz ve 4. basamağı **A5 ve K5** ile sonlandırınız. Ardışık tepkimeleri **TA**, **TK**, **TA**, **TK** olarak etiketleyiniz.

Ara ürünler sadeleştirildiğinde şu sonuç elde edilir:



Fosforilasyon gösterilmediğinde moleküler denge şöyledir:



Dolayısıyla

$$5 \times 3 = 3 \times 5 = 15$$

karbon atomu korunur. Her şeker üç ile yedi arasında karbon içerir ve gösterilen her tepkime enzimattır. İki aldolaz basamağı da katılma tepkimesidir; net su ayrılması içermezler.

Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi.