

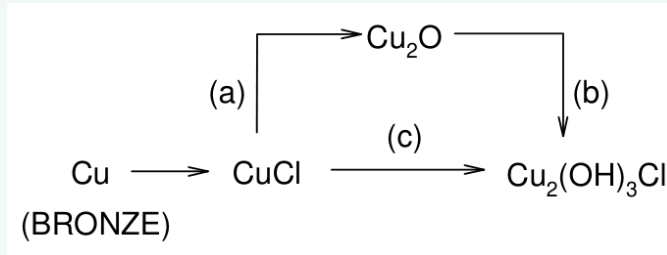
IChO 1995

Teorik sorular ve çözümler · Pekin, Çin · 6 teori sorusu, tam çözümleriyle

eulersolve.org/icho/1995/

Soru 1: Antik bronzun ve bir Cu-Zn alaşımının korozyonu

1.1 Kazılarda ortaya çıkarılan, karilyon adı verilen antik Çin bronz müzik aletinin yüzeyi tamamen pasla kaplanmıştı. Kimyasal analiz, pasın CuCl , Cu_2O ve $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ içerdiğini gösterdi. Benzetim deneyleri, hem havanın hem de Cl içeren sulu çözeltinin etkisiyle önce CuCl oluştuğunu, ardından aşağıdaki iki farklı yoldan $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ meydana geldiğini gösterdi:



İlgili türlerin standart molar oluşum Gibbs serbest enerjilerini kullanarak aşağıdaki soruları cevaplayınız:

Tür	$\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$	$\text{CuO}(\text{s})$	$\text{CuCl}(\text{s})$	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}(\text{s})$	$\text{Cl}(\text{aq})$	$\text{OH}(\text{aq})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
$\Delta_f G^0(298 \text{ K}) (\text{kJ mol}^{-1})$	-146	-130	-120	-1338	-131	-157	-237

- (a), (b) ve (c) tepkimelerinin denkleştirilmiş denklemlerini yazınız.
- (a), (b) ve (c) tepkimeleri için standart molar Gibbs serbest enerjisini $\Delta_f G^0(298 \text{ K})$ hesaplayınız.
- $T = 298 \text{ K}$, $c(\text{HCl}) = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ olduğunda, hesaplama yaparak (a) tepkimesinin havada kendiliğinden ilerlediği yönü belirleyiniz.

1.2 (c) tepkimesinin kinetik parametrelerini elde etmek amacıyla bir benzetim deneyinde çeşitli sıcaklıklarda hız sabitleri k_c ölçülmüştür. Aşağıda verilen verilere dayanarak aşağıdaki soruları cevaplayınız:

$t \text{ } ^\circ\text{C}$	25	40
$k_c / \text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$	1.29×10^{-4}	2.50×10^{-4}

- (c) tepkimesinin aktivasyon enerjisini hesaplamak için kullanılan denklemini yazınız ve değerini bulunuz.
- (c) tepkimesinin toplam tepkime derecesini belirleyiniz.
- (c) tepkimesinin hız belirleyen basamağının katı CuCl üzerinde $\text{O}_2(\text{g})$ 'nin tek tabakalı adsorpsiyonu olduğu bilindiğine göre, bu heterojen (c) tepkimesinin toplam hız denklemini yazınız. Hangi koşulda tepkime derecesi ii)'de verdiğinizle aynı olabilir? Yalnızca O_2 'nin adsorplanabildiğini varsayınız.

1.3 Bir bakır levha, Cu(1) ve Cu(2) olmak üzere iki parçaya ayrılmıştır. Ardından Cu(1) dövülerek Cu(1) ile Cu(2)'nin bazı termodinamik özelliklerinin farklı olması sağlanmıştır.

i) Cu(1) ve Cu(2) kullanılarak Cu(1)|CuSO₄(aq)|Cu(2) biçiminde bir galvanik hücre tasarlanmıştır ve bu hücrenin elektromotor kuvveti E , $E = \Phi_R - \Phi_L$ olarak ifade edilmiştir; burada Φ_R ve Φ_L , sırasıyla sağ ve sol elektrot potansiyelleridir (yani yarı hücre potansiyelleridir). Aşağıdakilerden doğru E değerini seçiniz ve seçiminizin termodinamik gerekçesini belirtiniz.

(A) $E < 0$ (B) $E = 0$ (C) $E > 0$ (D) Belirlenemez

ii) Hücrenin net tepkimesini yazınız.

1.4 Bir Cu–Zn alaşımında Cu ve Zn'nin mol kesirleri sırasıyla 0.750 ve 0.250'dir. Alaşımın yapı tipi saf bakırinkiyle aynıdır; tek fark, Zn atomlarının bazı Cu atomlarının yerini rastgele ve istatistiksel olarak almasıdır; yani her atom konumunun Cu ve Zn tarafından işgal edilme olasılığı alaşımın bileşimiyle orantılıdır. Bu anlamda alaşımın Cu_xZn_{1-x} istatistiksel atomlarından oluştuğu düşünülebilir. X-ışını analizi, alaşımdaki atomların yüzey merkezli kübik sıkı paketlenme düzeninde olduğunu göstermektedir. Alaşımın yoğunluğu $d = 8.51 \text{ g cm}^{-3}$ 'tür. Alaşımdaki istatistiksel atomların yarıçapını hesaplayınız.

Verilen: $A_r(\text{Cu}) = 63.5$, $A_r(\text{Zn}) = 65.4$.

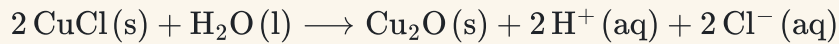
Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

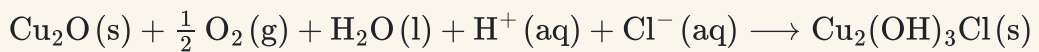
Aşağıdaki tepkime Gibbs enerjileri, her biri iki bakır atomu içeren denklemlerin **yazıldığı hâline** aittir.

- **1.1(i)**

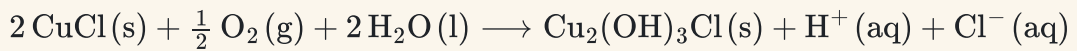
(a)



(b)



(c)



- **1.1(ii)**

$$\Delta_r G_a^\circ = +69, \quad \Delta_r G_b^\circ = -824, \quad \Delta_r G_c^\circ = -755 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- **1.1(iii)** $\Delta_r G_a = -22.3 \text{ kJ mol}^{-1}$. (a) tepkimesi kendiliğinden Cu₂O oluşumu yönünde ilerler.

- **1.2(i)**

$$E_a = \frac{R \ln(k_{c,2}/k_{c,1})}{1/T_1 - 1/T_2} = 34.2 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

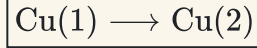
- **1.2(ii)** Ölçülen toplam tepkime derecesi 0 'dır.

- **1.2(iii)** Kastedilen Langmuir doygunluk hız yasası şöyledir:

$$v = k_{\text{sat}} \frac{K_{\text{ads}} p_{\text{O}_2}}{1 + K_{\text{ads}} p_{\text{O}_2}}$$

$K_{\text{ads}} p_{\text{O}_2} \gg 1$ olduğunda sıfırıncı dereceden olur ve $k_c = k_{\text{sat}}$ 'tır.

- **1.3(i)** $(C) E > 0$, çünkü dövülmüş bakırın kimyasal potansiyeli daha yüksektir.
- **1.3(ii)**



Bakır, dövülmüş elektrottan çözünür ve dövülmemiş elektrot üzerinde birikir.

- **1.4**

$$r = 1.30 \times 10^{-8} \text{ cm} = 130 \text{ pm}.$$

Çözüm

Kimyasal adlar ve SMILES

Bu adlar ve gösterimler çözümün tamamında geçerlidir.

Tür	Ad	SMILES
H ₂ O	Su	O
O ₂	Dioksijen	O=O
H ⁺	Termodinamik proton kabulüne göre hidrojen iyonu	[H+]
Cl ⁻	Klorür iyonu	[Cl-]
OH ⁻	Hidroksit iyonu	[OH-]
Cu ²⁺	Bakır(II) iyonu	[Cu+2]
SO ₄ ²⁻	Sülfat iyonu	[O-]S(=O)(=O)[O-]
HCl(aq)	Ayrışmış iyonlar biçiminde gösterilen hidroklorik asit	[H+] . [Cl-]
CuCl	Bakır(I) klorür	[Cu+] . [Cl-]
Cu ₂ O	Bakır(I) oksit	[Cu+] . [Cu+] . [O-2]
CuO	Bakır(II) oksit	[Cu+2] . [O-2]
Cu ₂ (OH) ₃ Cl	Bakır(II) hidroksiklorür veya bazik bakır(II) klorür	[Cu+2] . [Cu+2] . [OH-] . [OH-] . [OH-] . [Cl-]
CuSO ₄	Bakır(II) sülfat	[Cu+2] . [O-]S(=O)(=O)[O-]

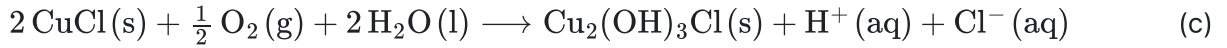
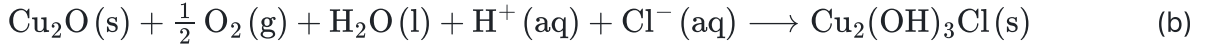
İyonik katılar için bağlantısız SMILES gösterimleri, bileşimi ve formal yükleri belirtir; kristaldeki bağlantı düzenini veya koordinasyon geometrisini tanımlamaz. Bakır ve çinkonun atomik gösterimleri [Cu] ve [Zn] şeklindedir, ancak bunlar metalik örgüleri veya deformasyonu kodlamaz. İstatistiksel bir alaşım atomu, ortalama bir örgü konumunun betimlemesidir ve moleküler SMILES gösterimi yoktur.

1.1(i) Denkleştirilmiş tepkimeler

(a) tepkimesinde bakırın yükseltgenme basamağı +1 olarak kalır: bakır(I) klorür hidrolize uğrayarak bakır(I) okside dönüşür.



$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 'de üç hidroksit iyonunun ve bir klorür iyonunun toplam yükü -4 olduğundan, her iki bakır atomunun yükseltgenme basamağı $+2$ 'dir. Bu nedenle (b) ve (c) tepkimeleri bakır(I)'in yükseltgenmesini gerektirir. Dioksijen, yükseltgen madde olarak görev yapar.



Her denklemden hem atomlar hem de yük dengelenmiştir. (a) ve (b) toplanıp ortak türler sadeleştirildiğinde (c) elde edilir.

1.1(ii) Standart tepkime Gibbs enerjileri

Denkleştirilmiş bir tepkime için,

$$\Delta_r G^\circ = \sum_{\text{ürünler}} \nu_i \Delta_f G_i^\circ - \sum_{\text{girenler}} \nu_i \Delta_f G_i^\circ.$$

Kabul gereği tanımlanan

$$\Delta_f G^\circ[\text{H}^+(\text{aq})] = 0, \quad \Delta_f G^\circ[\text{O}_2(\text{g})] = 0,$$

değerlerini ve $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}(\text{s})$ için verilen $-1338 \text{ kJ mol}^{-1}$ değerini kullanırız.

(a) için,

$$\begin{aligned} \Delta_r G_a^\circ &= [-146 + 2(-131)] - [2(-120) + (-237)] \\ &= \boxed{+69 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

(b) için,

$$\begin{aligned} \Delta_r G_b^\circ &= -1338 - [(-146) + (-237) + (-131)] \\ &= \boxed{-824 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

(c) için,

$$\begin{aligned} \Delta_r G_c^\circ &= [-1338 + (-131)] - [2(-120) + 2(-237)] \\ &= \boxed{-755 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

Bağımsız hesaplamalar Hess yasasını sağlar:

$$69 - 824 = -755 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Tam sayı katsayılar elde etmek için (b) ve (c) denklemleri ikiyle çarpılırsa tepkime Gibbs enerjileri de iki katına çıkarak sırasıyla -1648 ve $-1510 \text{ kJ mol}^{-1}$ olur.

1.1(iii) Belirtilen asit derişiminde kendiliğinden ilerleme yönü

(a) tepkimesi için saf katıların ve sıvı suyun aktiviteleri bir alınır. Dolayısıyla,

$$Q_a = a_{\text{H}^+}^2 a_{\text{Cl}^-}^2.$$

Seyreltik hidroklorik asidin tamamen ayrıştığı kabul edilip aktiviteler yaklaşık olarak derişimlerin $c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ 'e bölünmesiyle hesaplandığında,

$$a_{\text{H}^+} \simeq a_{\text{Cl}^-} \simeq 1.0 \times 10^{-4},$$

böylece

$$Q_a = (10^{-4})^2(10^{-4})^2 = 10^{-16}.$$

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

$$\begin{aligned}\Delta_r G_a &= \Delta_r G_a^\circ + RT \ln Q_a \\ &= 69.0 + \frac{(8.314)(298) \ln(10^{-16})}{1000} \\ &= 69.0 - 91.3 \\ &= \boxed{-22.3 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

Dolayısıyla, belirtilen koşullarda (a) tepkimesi kendiliğinden sağa doğru ilerleyerek bakır(I) oksit oluşturur. (a) tepkimesinin kendisi oksijen tüketmediği için oksijen basıncı bu hesaplamada yer almaz.

1.2(i) Aktivasyon enerjisi

Arrhenius denklemi şöyledir:

$$k_c = A e^{-E_a/(RT)}.$$

İki sıcaklıktaki değerlerin oranı alınarak A elenir:

$$\ln \left(\frac{k_{c,2}}{k_{c,1}} \right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

$T_1 = 298.15 \text{ K}$ ve $T_2 = 313.15 \text{ K}$ için,

$$\begin{aligned}E_a &= \frac{(8.314) \ln [(2.50 \times 10^{-4})/(1.29 \times 10^{-4})]}{1/298.15 - 1/313.15} \\ &= 3.424 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1} \\ &= \boxed{34.2 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

Bu, ölçülen hız sabitiyle ilişkili görünür aktivasyon enerjisidir.

1.2(ii) Toplam tepkime derecesi

Toplam derecesi n olan bir tepkimede derişime dayalı hız sabitinin boyutları şöyledir:

$$[k] = (\text{mol dm}^{-3})^{1-n} \text{ s}^{-1}.$$

Verilen birimler şöyledir:

$$[k_c] = \text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}.$$

Buradan $1 - n = 1$ olur ve

$$\boxed{n = 0}.$$

Dolayısıyla ölçüm koşullarında $v = k_c$ 'dir.

1.2(iii) Yüzey hız denklemi ve sıfıncı derece sınırı

Kastedilen model, sayısı sabit yüzey merkezleri üzerinde tek bileşenli Langmuir adsorpsiyonudur. $p = p_{\text{O}_2}$ olsun ve K_{ads} , birimi basıncın tersi olan bir adsorpsiyon parametresi olsun.

Moleküler adsorpsiyon için yüzeyin kaplanan kesri şöyledir:

$$\theta = \frac{K_{\text{ads}} p}{1 + K_{\text{ads}} p}.$$

Buna karşılık gelen fenomenolojik doyunluk hız denklemi şöyledir:

$$v = k_{\text{sat}} \frac{K_{\text{ads}} p}{1 + K_{\text{ads}} p}.$$

Eşdeğer olarak $v = k'p/(1 + K_{\text{ads}}p)$ biçiminde yazılabilir; burada $k' = k_{\text{sat}}K_{\text{ads}}$ 'tir. k_{sat} katsayısı, birim tepkime hacmi başına kullanılabilir reaktif yüzeyi içerir.

Yeterince yüksek oksijen basıncında veya yeterince güçlü adsorpsiyon durumunda,

$$K_{\text{ads}}p \gg 1, \quad \theta \simeq 1,$$

ve dolayısıyla

$$v \simeq k_{\text{sat}} = k_c.$$

Yüzey pratik olarak doygundur ve tepkime, (ii) kısmıyla uyumlu olarak oksijene göre sıfırıncı derecedendir. Bu sonuç, açıkta kalan yüzey alanının pratik olarak sabit kaldığını varsayar.

Düşük yüzey kaplanmasında,

$$K_{\text{ads}}p \ll 1, \quad v \simeq k_{\text{sat}}K_{\text{ads}}p,$$

dolayısıyla aynı model, oksijen basıncına birinci dereceden bir bağımlılık öngörür.

1.3(i) Hücrenin elektromotor kuvvetinin işareti

Dövme işlemi, örgü gerinimi ve kusurlar aracılığıyla bakırda deformasyon enerjisi depolar. Bu nedenle dövülmüş bakırın kimyasal potansiyeli daha yüksektir:

$$\mu_1 > \mu_2.$$

Bakırın dövülmüş durumdan dövülmemiş duruma geçişi için

$$\Delta_r G = \mu_2 - \mu_1 < 0.$$

Elektrot sürecinde bakır atomu başına iki elektron aktarılır, dolayısıyla

$$\Delta_r G = -2FE.$$

Böylece,

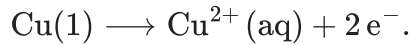
$$E = \frac{\mu_1 - \mu_2}{2F} > 0.$$

Sağ elektrot olan dövülmemiş bakırın indirgenme potansiyeli daha yüksektir:

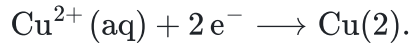
$$\Phi_R > \Phi_L, \quad E > 0, \quad \text{seçenek (C)}.$$

1.3(ii) Net hücre tepkimesi

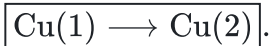
Sol elektrotta dövülmüş bakır çözünür:



Sağ elektrotta bakır birikir:



Bu yarı tepkimeler toplandığında



Sülfat iyonu seyirci iyondur.

1.4 İstatistiksel atomların yarıçapı

Dolu atom konumlarının bir molü başına ortalama molar kütle şöyledir:

$$\begin{aligned}\overline{M} &= x_{\text{Cu}}M_{\text{Cu}} + x_{\text{Zn}}M_{\text{Zn}} \\ &= (0.750)(63.5) + (0.250)(65.4) \\ &= 63.975 \text{ g mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Yüzey merkezli kübik bir birim hücre

$$8 \left(\frac{1}{8} \right) + 6 \left(\frac{1}{2} \right) = 4$$

istatistiksel atom içerir. Dolayısıyla ortalama kütlesi şöyledir:

$$m_{\text{cell}} = \frac{4\overline{M}}{N_A}.$$

Kenar uzunluğu a ile gösterildiğinde,

$$d = \frac{m_{\text{cell}}}{a^3} = \frac{4\overline{M}}{N_A a^3}.$$

$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ kullanılarak,

$$\begin{aligned}a &= \left[\frac{4(63.975)}{(8.51)(6.022 \times 10^{23})} \right]^{1/3} \text{ cm} \\ &= 3.682 \times 10^{-8} \text{ cm}.\end{aligned}$$

Yüzey merkezli kübik sıkı paketlenme modelinde atomlar bir yüzey köşegeni boyunca birbirine temas eder. Bu köşegenin uzunluğu dört yarıçapa eşittir:

$$\sqrt{2}a = 4r.$$

Buradan,

$$\begin{aligned}r &= \frac{a}{2\sqrt{2}} \\ &= 1.302 \times 10^{-8} \text{ cm} \\ &= \boxed{130 \text{ pm}}.\end{aligned}$$

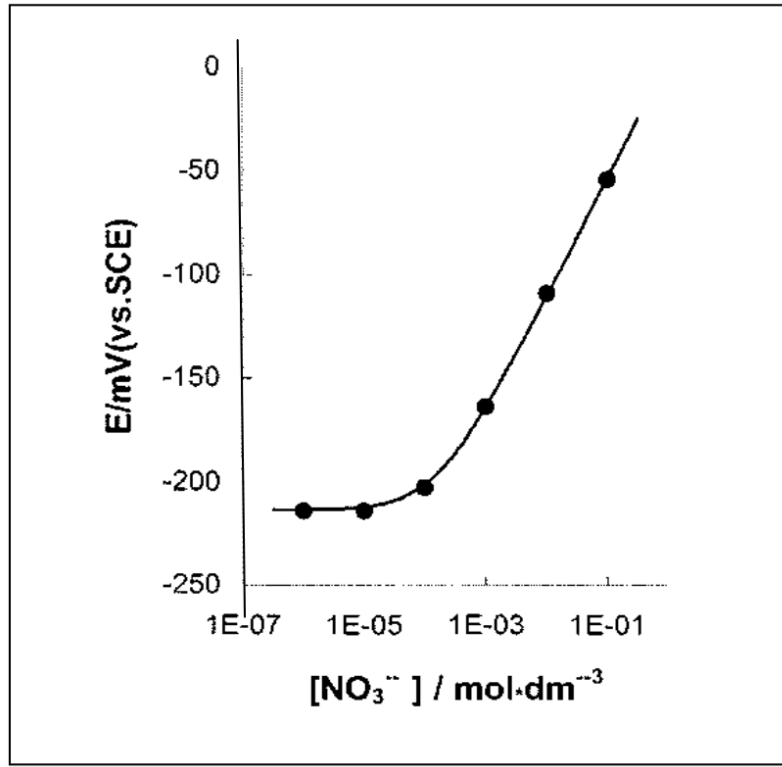
Bu değer, her element için ayrı ayrı belirlenmiş bir yarıçap değil, ortalama istatistiksel atomun etkin yarıçapıdır.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 2: Süt serumunda nitrat: iyon seçici elektrot

Bir süt endüstrisi yan ürünü olan süt serumunun kalitesini kontrol etmek için serumdaki NO_3^- iyonu derişimi, iyon seçici bir elektrotla izlenir. Serumda genellikle, azot kütlesi esas alınarak ölçüldüğünde, litre başına yaklaşık 15 mg NO_3^- iyonu bulunur.

2.1 Bir nitrat iyonu seçici elektrot için, arka plan olarak $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ K}_2\text{SO}_4$, $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ve $2.6 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Cl}^-$ iyonu içeren bir dizi standart nitrat çözeltisi kullanılarak aşağıda gösterilen kalibrasyon eğrisi elde edilmiştir. Yukarıdaki koşullarda serumdaki NO_3^- derişiminin ölçülmesinin mümkün olup olmadığına karar veriniz.



2.2 Cl^- , SO_4^{2-} ve ClO_4^- iyonlarının NO_3^- iyonuna göre seçicilik katsayıları aşağıdaki gibi verilmiştir:

$$K_{\text{NO}_3^-, \text{Cl}^-} = \frac{c_{\text{NO}_3^-}}{c_{\text{Cl}^-}} = 4.9 \times 10^{-2} \quad K_{\text{NO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}} = \frac{c_{\text{NO}_3^-}}{c_{\text{SO}_4^{2-}}^{1/2}} = 4.1 \times 10^{-3}$$

$$K_{\text{NO}_3^-, \text{ClO}_4^-} = \frac{c_{\text{NO}_3^-}}{c_{\text{ClO}_4^-}} = 1.0 \times 10^{-3}$$

Burada derişimlerin birimi mol dm^{-3} 'tür. Serumda $1.40 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ NO}_3^-$ ve $1.60 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Cl}^-$ bulunduğunda, NO_3^- derişimindeki hatayı %1 içinde tutmak üzere, Cl^- iyonunun NO_3^- tayinine girişimini azaltmak için aşağıdakilerden hangisi en uygundur?

- (a) AgNO_3 (b) Ag_2SO_4 (c) AgClO_4

Ölçülecek numune çözeltisinin 1 dm^3 'üne eklenmesi gereken tuz miktarını hesaplayınız.

2.3 NO_3^- iyonu derişimi bu yöntemle 298 K'de belirlenmiştir. 25.00 cm^3 numune çözeltisi için elektriksel potansiyel, E , -160 mV olarak ölçülmüştür. Yukarıdaki çözeltiye 1.00 cm^3 hacminde $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ NO}_3^-$ standart çözeltisi eklendikten sonra E , -130 mV değerine değişmektedir. Serumun pNO_3 değerini bulunuz.

2.4 CH_3COO^- iyonunun NO_3^- iyonuna göre seçicilik katsayısı

$K(\text{NO}_3^-/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 2.7 \times 10^{-3}$ 'tür. 2.2 sorusundaki numune çözeltisine Ag_2SO_4 yerine AgCH_3COO eklenirse, altında 2.2 sorusundaki aynı koşulun sağlanabileceği pH üst sınırını bulunuz.

$$K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 3.2 \times 10^{-10} \quad K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 8.0 \times 10^{-5}$$

$$K_{\text{sp}}(\text{AgCH}_3\text{COO}) = 8.0 \times 10^{-3} \quad K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 2.2 \times 10^{-5}$$

$$A_r(\text{N}) = 14.00$$

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **2.1: Evet.** Beklenen nitrat derişimi $1.07 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ olup kalibrasyon eğrisinin yaklaşık doğrusal kısmının başlangıcına yakındır.
- **2.2: Gümüş sülfat**, Ag_2SO_4 , SMILES $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Ag}^+] \cdot [\text{O}^-] \text{S}(=\text{O})(=\text{O}) [\text{O}^-]$, seçilir. 1 dm^3 'e eklenmesi gereken en az miktar $7.86 \times 10^{-3} \text{ mol}$, yani yaklaşık 2.45 g'dır.
- **2.3:** $\text{pNO}_3 = 4.77$; bu değer $c_{\text{NO}_3^-} = 1.71 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ derişimine karşılık gelir.
- **2.4:** Alışılmış nicel çöktürme yaklaşımı $\text{pH}_{\text{max}} \approx 4.34$ sonucunu verir. Hem kalan klorürün hem de asetatın girişimi hesaba katıldığında, biraz daha sıkı olan $\text{pH}_{\text{max}} \approx 4.33$ sınırı elde edilir.

Çözüm

2.1 — Ölçümün yapılabilirliği

Nitratın, NO_3^- , SMILES gösterimi $[\text{O}^-] [\text{N}^+] (= \text{O}) [\text{O}^-]$ 'dir. Her nitrat iyonu bir azot atomu içerir. Verilen derişim **azot kütlesi cinsinden** ifade edildiği için,

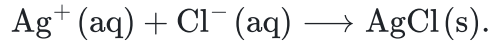
$$c_{\text{NO}_3^-} = \frac{15 \times 10^{-3} \text{ g dm}^{-3}}{14.00 \text{ g mol}^{-1}} = 1.07 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

E' 'nin $\log c_{\text{NO}_3^-}$ 'e karşı grafiği, $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ civarında yaklaşık doğrusal hâle gelir ve daha yüksek derişimlerde de böyle kalır. Dolayısıyla beklenen serum derişimi, derişime duyarlı olan kullanılabilir bölgede yer alır.

Bu nedenle, **verilen kalibrasyon kullanılarak ölçüm yapılabilir.**

2.2 — Gümüş tuzunun seçimi ve en az miktarı

Gümüş(I) iyonu, $[\text{Ag}^+]$, klorürü, $[\text{Cl}^-]$, gümüş klorür, $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$, olarak çöktürür:



Aday tuzlar şunlardır:

Tuz	Adı ve SMILES gösterimi	Değerlendirme
AgNO_3	Gümüş nitrat, $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{O}^-] [\text{N}^+] (= \text{O}) [\text{O}^-]$	Analitin kendisini büyük miktarda ekler.
Ag_2SO_4	Gümüş sülfat, $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Ag}^+] \cdot [\text{O}^-] \text{S}(=\text{O})(=\text{O}) [\text{O}^-]$	Sülfat zaten yüksek derişimli, kalibrasyonda hesaba katılan arka planı oluşturduğu için uygundur.
AgClO_4	Gümüş perklorat, $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{O}^-] \text{Cl}(=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$	Çok fazla ek perklorat girişimine yol açar.

Burada sülfat $[\text{O}^-] \text{S}(=\text{O})(=\text{O}) [\text{O}^-]$, perklorat ise $[\text{O}^-] \text{Cl}(=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$ şeklindedir. Bu oksoanyonların SMILES gösterimleri, tek birer rezonans yapısını temsil eder. Tuzların birbirinden ayrık bileşenler içeren SMILES gösterimleri iyonik bileşimi belirtir; kristal örgülerini betimlemez.

Gümüş perklorat kullanıldığında, başlangıçtaki klorürün neredeyse tamamen uzaklaştırılması yaklaşık $0.0160 \text{ mol dm}^{-3}$ perklorat eklenmesine neden olur. Yalnızca bunun nitrat eşdeğeri katkısı

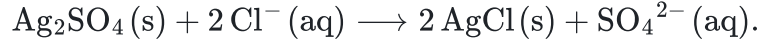
$$(1.0 \times 10^{-3})(1.60 \times 10^{-2}) = 1.60 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3},$$

olur ve bu değeri izin verilen hatayı aşar:

$$B = 0.01(1.40 \times 10^{-3}) = 1.40 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Daha fazla klorür bırakmak bu sorunu çözemez; çünkü klorürün seçicilik katsayısı daha büyüktür.

Gümüş sülfat için, çözelti zaten 0.5 M potasyum sülfat içerdiğinden, sülfatın elektrot yanıtına katkısı mevcut 0.5 mol dm^{-3} arka planın bir parçası olarak ele alınır. Çöktürme tepkimesi şöyledir:



İzin verilen en yüksek kalan klorür derişimi şu koşulu sağlar:

$$K_{\text{NO}_3^-, \text{Cl}^-} c_{\text{Cl}^-} \leq B.$$

Buna göre,

$$c_{\text{Cl}^-, \text{max}} = \frac{1.40 \times 10^{-5}}{4.9 \times 10^{-2}} = 2.857 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Bu sınırdaki, çözünmüş gümüş derişimi şöyledir:

$$c_{\text{Ag}^+} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{c_{\text{Cl}^-}} = \frac{3.2 \times 10^{-10}}{2.857 \times 10^{-4}} = 1.12 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Eklenen gümüş, hem çöken gümüş klorürü hem de çözeltide kalan bu küçük miktarı karşılamalıdır. Katı tuz eklenmesinden kaynaklanan hacim değışimi ihmal edilirse,

$$2n_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} = V(c_{\text{Cl}^-,0} - c_{\text{Cl}^-, \text{max}} + c_{\text{Ag}^+}).$$

$V = 1 \text{ dm}^3$ için,

$$n_{\text{Ag}_2\text{SO}_4, \text{min}} = \frac{1}{2} (1.60 \times 10^{-2} - 2.857 \times 10^{-4} + 1.12 \times 10^{-6}) = 7.8577 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Dolayısıyla,

$$n_{\text{Ag}_2\text{SO}_4, \text{min}} = 7.86 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

$M(\text{Ag}_2\text{SO}_4) \approx 311.8 \text{ g mol}^{-1}$ kullanıldığında, bu miktar yaklaşık 2.45 g'dır.

Bu doz, eklenen gümüş sülfatın tamamen çözünmesiyle uyumludur: hesaplanan son durumda,

$$c_{\text{Ag}^+}^2 c_{\text{SO}_4^{2-}} \approx (1.12 \times 10^{-6})^2 (0.51) \approx 6.4 \times 10^{-13} \ll 8.0 \times 10^{-5}.$$

Dolayısıyla katı gümüş sülfata göre doygunluk, en düşük dozu belirlemez.

2.3 — Standart ekleme

298 K'de tek değerlikli bir iyon için Nernst eğiminin mutlak değeri şöyledir:

$$S = \frac{2.303RT}{F} = 0.05913 \text{ V}.$$

Soruda gösterilen ölçüm potansiyelinin polaritesine göre, nitrat derişiminin artması E' 'yi artırır. Buna göre,

$$E_2 - E_1 = S \log_{10} \frac{c_2}{c_1}.$$

$\Delta E = 30 \text{ mV}$ olduğundan,

$$r = \frac{c_2}{c_1} = 10^{30/59.13} = 3.216.$$

Başlangıçtaki nitrat derişimi c olsun. Eklenen standarttan kaynaklanan seyrelme hesaba katılırsa,

-- --

$$c_2 = \frac{cV_0 + c_s V_s}{V_0 + V_s}.$$

Dolayısıyla,

$$c = \frac{c_s V_s}{r(V_0 + V_s) - V_0}.$$

Değerler yerine konulduğunda,

$$c = \frac{(1.00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3})(0.00100 \text{ dm}^3)}{3.216(0.02600 \text{ dm}^3) - 0.02500 \text{ dm}^3} = 1.706 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

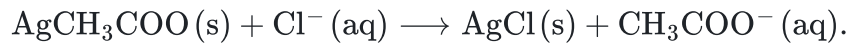
Böylece,

$$\text{pNO}_3 = -\log_{10} \left(\frac{c_{\text{NO}_3^-}}{1 \text{ mol dm}^{-3}} \right) = 4.77.$$

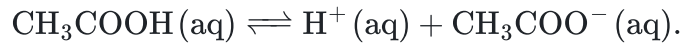
2.4 — Protonlanmayla asetat girişiminin bastırılması

İlgili türler gümüş asetat, AgCH_3COO , $[\text{Ag}^+] \cdot \text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-]$; asetat, CH_3COO^- , $\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-]$; asetik asit, CH_3COOH , $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$; ve hidrojen iyonu, H^+ , $[\text{H}^+]$ 'dir.

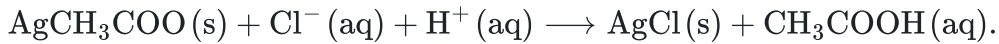
Gümüş asetat, klorürü şu tepkimeyle uzaklaştırır:



Asitlendirme, girişime neden olan asetatın derişimini düşürür:



Toplam tepkime şu şekilde yazılabilir:



Alışılmış nicel çöktürme yaklaşımı. Yaklaşık $0.0160 \text{ mol dm}^{-3}$ klorürün uzaklaştırılması, aynı toplam derişimde asetat türlerinin eklenmesine neden olur:

$$C_{\text{Ac}} = c_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + c_{\text{CH}_3\text{COOH}} \approx 1.60 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Kalan klorürün girişimi ihmal edilirse, en yüksek serbest asetat derişimi şöyledir:

$$c_{\text{CH}_3\text{COO}^-, \text{max}} = \frac{B}{K_{\text{NO}_3^-, \text{CH}_3\text{COO}^-}} = \frac{1.40 \times 10^{-5}}{2.7 \times 10^{-3}} = 5.185 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Şu bağıntı kullanılarak,

$$K_a = \frac{c_{\text{H}^+} c_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}},$$

en düşük hidrojen iyonu derişimi elde edilir:

$$\begin{aligned} c_{\text{H}^+, \text{min}} &= K_a \frac{C_{\text{Ac}} - c_{\text{CH}_3\text{COO}^-, \text{max}}}{c_{\text{CH}_3\text{COO}^-, \text{max}}} \\ &= (2.2 \times 10^{-5}) \frac{0.0160 - 0.005185}{0.005185} = 4.589 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

Dolayısıyla,

$$\text{pH}_{\text{max}} \approx 4.34.$$

Daha düşük pH, protonlanmayı artırır ve asetat girişimini azaltır.

Her iki girişimin de hesaba katılması. 2.2'deki en düşük sülfat dozunda izin verilen klorür derişimi, %1'lik hata payının tamamını zaten kullanır. Asetat bulunduğunda klorürün daha tam olarak çöktürölmesi gerekir.

Kesin en yüksek pH değeri bulmak için $x = c_{\text{Cl}^-}$ olsun ve

$$\alpha = \frac{K_a}{K_a + c_{\text{H}^+}}$$

toplam asetatin asetat iyonu hâlinde bulunan kesrini gösterebilir. Gümüş klorür dengesi ve gümüş madde denkliliği şu bağıntıları verir:

$$c_{\text{Ag}^+} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{x},$$
$$C_{\text{Ac}} = 0.0160 - x + \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{x}.$$

Buna göre toplam nitrat eşdeğeri girişim şöyledir:

$$\Delta c = k_{\text{Cl}}x + k_{\text{Ac}}\alpha \left(0.0160 - x + \frac{K_{\text{sp}}}{x} \right),$$

burada $k_{\text{Cl}} = 0.049$ ve $k_{\text{Ac}} = 0.0027$ 'dir.

$b = k_{\text{Ac}}\alpha$ yazılırsa,

$$\Delta c = 0.0160b + (k_{\text{Cl}} - b)x + \frac{bK_{\text{sp}}}{x}.$$

Sabit bir pH için, gümüş asetat dozu değiştirildiğinde bunun alabileceği en küçük değer şöyledir:

$$\Delta c_{\text{min}} = 0.0160b + 2\sqrt{(k_{\text{Cl}} - b)bK_{\text{sp}}}.$$

Bu değer $B = 1.40 \times 10^{-5}$ 'e eşitlendiğinde,

$$\alpha = 0.31874, \quad c_{\text{H}^+} = K_a \frac{1 - \alpha}{\alpha} = 4.702 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3},$$

ve dolayısıyla

$$\boxed{\text{pH}_{\text{max}} = 4.3277 \approx 4.33}.$$

Bu sınıra yaklaşık olarak şu değerlerle ulaşılabilir:

$$c_{\text{Cl}^-} = 2.39 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}, \quad C_{\text{Ac}} = 0.01613 \text{ mol dm}^{-3},$$

bu da litre başına 0.01613 mol gümüş asetata karşılık gelir. Çözünmüş iyonların derişimleri çarpımı yalnızca

$$c_{\text{Ag}^+} c_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \approx 6.9 \times 10^{-7} < K_{\text{sp}}(\text{AgCH}_3\text{COO}),$$

olduğundan, gümüş asetatin çözünürlüğü bu sonucun elde edilmesini engellemez.

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

Soru 3: Gliseraldehit ve halkalı dimeri

1,3-Dihidroksiaseton, gliseraldehide dönüştürülebilir. Bu gliseraldehit bekletildiğinde kendiliğinden altı üyeli halkalı bir dimere, $C_6H_{12}O_6$, dönüşür. Dimerin kızılötesi spektrumunda $1600 - 1800 \text{ cm}^{-1}$ arasında hiçbir soğurma piki görülmez ve dimerin dipol momentinin sıfır olduğu belirlenmiştir.

3.1 Oluşan gliseraldehidin Fischer izdüşümü yapı formülünü (formüllerini) yazınız ve konfigürasyonunu D(+) ve/veya L(-) kullanarak belirtiniz.

3.2 1,3-Dihidroksiasetonun gliseraldehide dönüşümündeki tepkime ara ürününün yapı formülünü yazınız.

3.3 Dimerin yapı formülünü yazınız.

3.4 Dipol momenti verilerine uyan olası stereoizomerleri Haworth izdüşümü formülünü kullanarak gösteriniz.

3.5 Yukarıdaki formüllerde her bir kiral karbon atomunu *R* veya *S* ile belirtiniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 3.1: D(+)-gliseraldehit**, (2R)-2,3-dihidroksiopropanal, $O=C[C@H](O)CO$, ve **L(-)-gliseraldehit**, (2S)-2,3-dihidroksiopropanal, $O=C[C@@H](O)CO$, bileşiklerinin rasemik karışımı. Fischer izdüşümlerinde CHO grubunu üste, CH_2OH grubunu alta yerleştiriniz; OH, D(+) için sağda, L(-) için soldadır.
- 3.2: 1,2-Enediol**, prop-1-en-1,2,3-triol, $HO-CH=C(OH)-CH_2OH$, $OC=C(O)CO$.
- 3.3:** Halkalı bis-hemiasetal **3,6-bis(hidroksimetil)-1,4-dioksan-2,5-diol**, $O1C(O)C(CO)OC(O)C1CO$. Halka atomlarının sırası $O1-C2-C3-O4-C5-C6$ şeklindedir; C2 ve C5, OH taşıırken C3 ve C6, CH_2OH taşır.
- 3.4:** Simetri merkezine sahip iki mezo stereoizomer dipol momenti koşulunu sağlar:

I: (2R,3R,5S,6S)-3,6-bis(hidroksimetil)-1,4-dioksan-2,5-diol, $O1[C@@H](O)[C@@H](CO)O[C@H](O)[C@@H]1CO$. Her bir komşu hidroksil/hidroksimetil çifti **cis** konumundadır.

II: (2S,3R,5R,6S)-3,6-bis(hidroksimetil)-1,4-dioksan-2,5-diol, $O1[C@H](O)[C@@H](CO)O[C@@H](O)[C@@H]1CO$. Her bir komşu hidroksil/hidroksimetil çifti **trans** konumundadır.

- 3.5:** D(+)-gliseraldehit *R*; L(-)-gliseraldehit *S* konfigürasyonundadır. Sırasıyla **C2, C3, C5, C6** halka konumları için dimer **I**, *R, R, S, S*, dimer **II** ise *S, R, R, S* konfigürasyonundadır. Enediolde kiral karbon atomu yoktur.

Çözüm

3.1 — Gliseraldehit oluşumu ve Fischer izdüşümleri

Başlangıç bileşiği **1,3-dihidroksiaseton** (1,3-dihidroksipropan-2-on), $\text{OCC}(=\text{O})\text{CO}$, akiraldir. Keton grubunun uç konumda bir aldehit grubuna dönüşmesi, C2'de bir stereojenik merkez oluşturur. Herhangi bir kiral reaktif veya katalizör belirtilmediğinden, iki enantiyomer eşit miktarlarda oluşur.

Fischer izdüşümlerini karbon zinciri dikey olacak şekilde çiziniz:

Konum	D(+)-gliseraldehit	L(-)-gliseraldehit
Üst	CHO	CHO
Merkezdeki karbonun solu	H	OH
Merkezdeki karbonun sağ	OH	H
Alt	CH ₂ OH	CH ₂ OH

Fischer izdüşümlerinde alışıldığı üzere, yatay bağlar gözlemciye doğru, dikey bağlar ise gözlemciden uzağa yönelir. Karışım rasemiktir ve bu nedenle net optik çevirmesi sıfırdır.

3.2 — Tepkime ara ürünü

Ketoz–aldoz dönüşümü enediol üzerinden ilerler:



Her bir türün molekül formülü $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ olduğundan, her iki basamak da denkleştirilmiş tautomerleşme tepkimeleridir.

İlk basamakta, proton aktarımları ve karbonil π elektronlarının yeniden dağılımı C1–C2 çift bağını ve ikinci hidroksil grubunu oluşturur. İkinci basamakta, uçtaki hidroksil oksijeni aldehit karbonilini oluştururken C2 bir proton alır.

C2, enediolde düzlemseldir. İki yüzünden gerçekleşen protonlanma, gliseraldehidin iki konfigürasyonunu eşit miktarlarda oluşturur. Bu sonuca varmak için ara ürünün E/Z geometrisinin belirtilmesi gerekmez.

3.3 — Halkalı dimerin bağlanma düzeni

Karbonil soğurmasının bulunmaması, aldehit gruplarının tepkimede tüketildiğini gösterir. Her bir gliseraldehit molekülü şunları sağlar:

- Hemiasetal karbonu olarak kendi aldehit karbonunu.
- Halkadaki bir eter oksijeni olarak C2'deki hidroksil oksijenini.

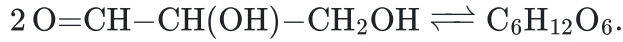
Bir molekülün C2'deki hidroksil oksijeni, diğer molekülün aldehit karbonuna saldırır; karbonil π elektronları oksijene geçer ve proton aktarımı bir hemiasetal oluşturur. Kalan hidroksil ve aldehit grupları arasında gerçekleşen karşılık gelen tepkime halkayı kapatır.

Her bir molekül halkaya iki karbon ve bir oksijen katar; böylece halka altı atomdan oluşur. Son karbonun başlangıçtaki oksijene bağlanmasıyla oluşan bağlanma düzeni şöyledir:



Dolayısıyla ürün, Cevap 3.3'te tanımlanan **halkalı bis-hemiasetaldir**. Önceden karbonil oksijeni olan iki oksijeni artık hidroksil oksijenidir.

Denkleştirilmiş dimerleşme tepkimesi şöyledir:



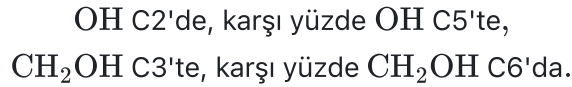
Su ayrılmaz. İki hemiasetal bağının oluşumu sırasında iki monomerin tüm atomları korunur.

3.4 — Haworth izdüşümleri ve sıfır dipol momenti

Aşağıda kesin olarak tanımlanan Haworth gösterim kuralını kullanınız:

- Halkaya yukarıdan bakıldığında atomlar **saat yönünde** O1–C2–C3–O4–C5–C6 sırasıyla dizilir.
- O1'i sağ üste, C2'yi sağa, C3'ü sağ alta, O4'ü sol alta, C5'i sola ve C6'yı sol üste çiziniz.
- "Yukarı" ve "aşağı", halka düzleminin üstünü ve altını ifade eder. Sübstitüent taşıyan her karbondan hidrojen karşı yüze yönelir.

Halkanın merkezindeki bir inversiyon merkezi **O1 ile O4'ü, C2 ile C5'i ve C3 ile C6'yı** yer değiştirir. Bu nedenle, birbirine karşılık gelen sübstitüentler karşı yüzlerde bulunmalıdır:



Birbirinden farklı iki Haworth izdüşümü şöyledir:

Dimer	C2–OH	C3–CH ₂ OH	C5–OH	C6–CH ₂ OH
I	Yukarı	Yukarı	Aşağı	Aşağı
II	Aşağı	Yukarı	Yukarı	Aşağı

I'de, her bir komşu hidroksil/hidroksimetil çifti aynı yüzde bulunur; II'de ise her bir çift karşı yüzlerde bulunur. Dört yukarı/aşağı yöneliminin tamamının tersine çevrilmesi ek stereoizomerler vermez: oluşan konfigürasyonlar, özdeş iki yarı yer değiştirdiğinde eşdeğerdir.

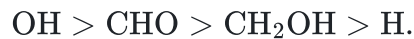
Bu konfigürasyonlar, birbirine karşılık gelen yan zincirlerin de inversiyonla birbirine dönüştüğü, simetri merkezine sahip sandalye konformasyonlarına izin verir. İnversiyon, böyle bir molekülü değiştirmeden bırakırken dipol vektörünü tersine çevirdiğinden,

$$\mu = -\mu \implies \mu = 0.$$

Her iki yapı da mezodur ve bir D-gliseraldehit kalıntısı ile bir L-gliseraldehit kalıntısı içerir. Haworth izdüşümleri ve stereokimyasal SMILES gösterimleri bunların konfigürasyonlarını belirtir; gerçek halkanın düzlemsel olduğu anlamına gelmez.

3.5 — Mutlak konfigürasyonlar

Gliseraldehit için C2'deki öncelik sırası şöyledir:



Aldehit karbonu, hidroksimetil karbonundan daha yüksek önceliğe sahiptir; çünkü CIP karşılaştırmasında karbonil çift bağı, iki oksijene bağlanma olarak ele alınır. Bu öncelikler Fischer izdüşümlerine uygulandığında **D(+): R** ve **L(-): S** elde edilir.

Dimer için:

- C2 ve C5'te:** halka oksijeni > hidroksil oksijeni > komşu halka karbonu > hidrojen. Halka oksijeni, hidrojene değil karbona bağlı olduğu için hidroksil oksijeninden daha yüksek önceliğe sahiptir.
- C3 ve C6'da:** halka oksijeni > komşu hemiasetal karbonu > hidroksimetil karbonu > hidrojen. Hemiasetal karbonunun iki oksijen komşusu varken hidroksimetil karbonunun yalnızca bir oksijen komşusu vardır.

Yukarıda tanımlanan saat yönündeki Haworth gösterim kuralına göre, C2/C5'te yukarı yönelmiş bir hidroksil *R* konfigürasyonunu, C3/C6'da yukarı yönelmiş bir hidroksimetil grubu da *R* konfigürasyonunu verir. Aşağı yönelim *S* konfigürasyonunu verir.

Yapı	C2	C3	C5	C6
Dimer I	<i>R</i>	<i>R</i>	<i>S</i>	<i>S</i>
Dimer II	<i>S</i>	<i>R</i>	<i>R</i>	<i>S</i>

Başlangıçtaki gliseraldehit stereomerkezleri, konfigürasyonları değişmeden C3 ve C6 hâline gelir. Ek iki stereomerkez, C2 ve C5, hemiasetal oluşumu sırasında ortaya çıkar.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 4: Bakteriyel poli(3-hidroksialkanoik asitler)

Poli[(R)-3-hidroksialkanoik asitler], PHA'lar, çeşitli bakteriler tarafından sentezlenir ve hücre içi karbon ve enerji depolama maddeleri olarak işlev görür. Bu polimerler ayrıca toprak, anaerobik atık su ve deniz suyu gibi ortamlarda biyolojik olarak parçalanabilir. Doğaları gereği çevrede biyolojik süreçler aracılığıyla parçalanabilmeleri, kullanışlı fiziksel özellikleri, hidrolitik parçalanmalarının yavaş olması ve diğer elverişli özellikleri, bakteriyel poliestерleri hem tek kullanımlık, biyolojik olarak parçalanabilen plastikler (temiz bir çevre için yararlıdır) hem de özel tıbbi ürünler açısından ilgi çekici malzemeler hâline getirir.

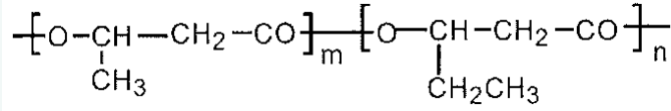
4.1 Bakteriler tarafından üretilen PHB, poli(3-hidroksibütanoik asit), yalnızca (R)-HB tekrar birimleri içerirken, polimer kimyacıları tarafından sentezlenen PHB yalnızca (R)-HB veya yalnızca (S)-HB ya da dönüşümlü olarak hem (R)- hem de (S)-HB veya rastgele dağılımlarla her ikisini birden içerebilir. Ataktik PHB'nin, sindiyotaktik PHB'nin ve izotaktik PHB'lerin zincir yapılarını çizin ve her kiral karbonu (R) veya (S) ile belirtiniz. Her zincir için beş monomer birimi yeterlidir.

{Not: "PHB" kısaltmasında P, "poli" veya "polimeri" anlamına gelir; HB ise poli(3-hidroksibütanoik asit) moleküllerinde bulunan monomer birimlerini temsil eder.)

4.2 Ürünlerin stereokimyasından bağımsız olarak, polimer kimyacılarının bir PHB sentezlemek için kullanabileceği iki monomer türü öneriniz.

4.3 Poli[(R)-3-hidroksibütanoik asit], bakterilerin (*Alcaligenes Eutrophus* gibi) azot içermeyen bir ortamda sodyum asetatla beslenmesiyle sentezlenebilir. Asetatın PHB'ye dönüşümündeki temel basamakların, asetat moleküllerinin koenzim A ile etkinleştirilmesi ve ardından koenzim A ile etkinleştirilmiş asetoasetatın oluşması olduğu düşünülmektedir; bu asetoasetat daha sonra bir redüktaz tarafından indirgenerek koenzim A ile etkinleştirilmiş 3-hidroksibütirat monomerini oluşturur. Monomerin polimerleşmesi, polimer moleküllerini tek bir stereospesifiklikle oluşturacak bir polimeraz tarafından gerçekleştirilir. Bu basamakları yapı formülleriyle çizin. Çizimde koenzim A için geleneksel -S-CoA kısaltması (-CoA da uygundur) kullanılmalıdır.

4.4 Besleme ortamında sodyum asetat yerine (tek karbon kaynağı olarak) sodyum propanoat kullanılırsa, başlıca ürün, aşağıdaki genel yapıya sahip bir 3-hidroksibütanoik asit ve 3-hidroksipentanoik asit kopolimeri olacaktır:



Bu sonucu gerekçelendiriniz.

(Not: Kopolimerin oluşması için iki farklı monomer gereklidir. Yapı formülündeki m ve n harfleri birim sayılarını gösterir ve cevapla bir ilgileri yoktur; başka bir deyişle, cevabınızda bunları kullanmayabilirsiniz.)

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

Aşağıdaki kısaltılmış CoA SMILES gösterimlerinde *, soruda istenen kısaltmayla uyumlu olarak, kükürdün ötesindeki değişmeden kalan CoA kalıntısını temsil eder.

- **4.1:** PHB ana zinciri boyunca, beş birimlik temsili konfigürasyonlar şöyledir:
- **Ataktik:** Düzensiz bir dizilimi örnekleyen *R, R, S, S, R*.
- **Sindiyotaktik:** *R, S, R, S, R*.
- **İzotaktik:** *R, R, R, R, R* veya *S, S, S, S, S*.

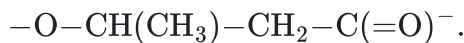
Beş birimlik açık yapılar aşağıda verilmiştir.

- **4.2:** Polikondenzasyon yoluyla **3-hidroksibütanoik asit**, CC(O)CC(=O)O; ve halka açılma polimerleşmesi yoluyla **β-bütirolakton (4-metiloksetan-2-on)**, CC1CC(=O)O1.
- **4.3:** Etkinleştirme, **asetil-CoA**, CC(=O)S*, verir. İki molekülün kondenzasyonu **asetoasetil-CoA**, CC(=O)CC(=O)S*, verir; stereoseçici indirgenme **(R)-3-hidroksibütanoil-CoA**, C[C@@H](O)CC(=O)S*, verir ve bu, tüm birimleri (*R*) olan PHB'ye polimerleşir.
- **4.4:** Propanoat, **propionil-CoA**, CCC(=O)S*, ve metabolizma yoluyla asetil-CoA sağlar. İki asetil biriminin birleşmesi dört karbonlu monomeri; asetil ve propionil birimlerinin birleşmesi ise **(R)-3-hidroksipentanoil-CoA**, CC[C@@H](O)CC(=O)S*, verir. Etkinleştirilmiş her iki hidroksiasidin polimere katılması kopolimeri oluşturur.

Çözüm

4.1 — Taktisite ve beş birimlik yapılar

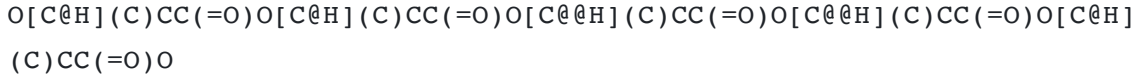
PHB ana zinciri, aşağıdaki birimin tekrarlarından oluşur:



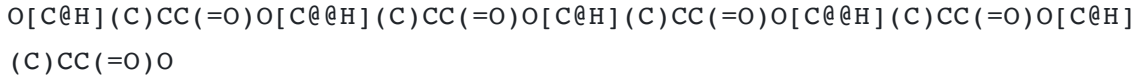
Metil grubunu taşıyan karbon, stereojenik karbondur. Bu karbona bağlı grupların öncelik sırası oksijen > CH2C(=O) üzerinden ilerleyen zincir > metil > hidrojenidir.

Açık bir çizim için, bu ana zincir birimini art arda beş kez çizin ve stereojenik karbonlarını soldan sağa aşağıdaki konfigürasyonlarla işaretleyiniz. Aşağıdaki SMILES gösterimleri, hidroksil ve karboksilik asit uç gruplarına sahip beş birimlik zincirleri temsil eder; bu uç grupları yalnızca her bir örneği tam bir molekül hâline getirir.

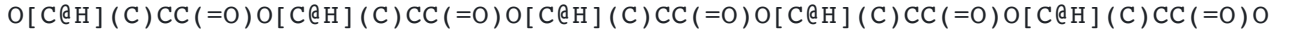
- **Ataktik PHB, örnek dizilim R, R, S, S, R :**



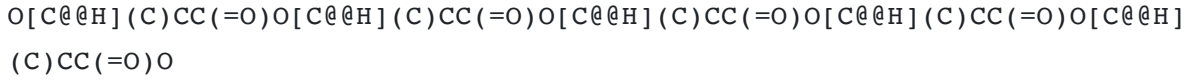
- **Sindiyotaktik PHB, dizilim R, S, R, S, R :**



- **İzotaktik poli[(R)-3-hidroksibütanoik asit], dizilim R, R, R, R, R :**



- **İzotaktik poli[(S)-3-hidroksibütanoik asit], dizilim S, S, S, S, S :**

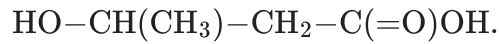


Ataktik, konfigürasyonların polimer boyunca rastgele dağıldığı anlamına gelir; gösterilen beş birimlik dizilim bir örnektir. Sindiyotaktik, konfigürasyonların dönüşümlü olması anlamına gelirken, izotaktik, zincirin tamamında aynı konfigürasyonun bulunması anlamına gelir. Bu tanımlamalar, konfigürasyonu zincirin konformasyonundan bağımsız olarak belirtir.

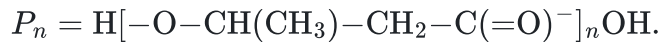
4.2 — İki uygun monomer türü

Hidroksiasit yolu.

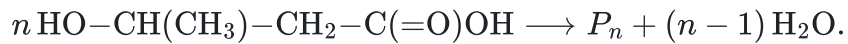
3-Hidroksibütanoik asit, $\text{CC}(\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{O}$, poliester oluşumu için gerekli olan hem alkol hem de karboksilik asit gruplarını içerir:



n birim içeren, hidroksil/karboksil uçlu bir PHB zincirini şöyle tanımlayalım:



Polikondenzasyonunun denkliği şöyledir:



n monomer arasında $n-1$ ester bağı vardır; dolayısıyla $n-1$ su molekülü, o, ayrılır.

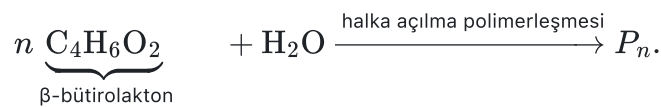
Lakton yolu.

β -Bütirolakton veya 4-metiloksetan-2-on, $\text{CC}1\text{CC}(=\text{O})\text{O}1$, karşılık gelen halkalı esterdir. Dört üyeli halkası şu sırayı izler:



Son karbondan tekrar oksijene uzanan bir bağ halkayı kapatır. Bu halkanın açılması, PHB ana zincirindeki bağlanma düzenini tam olarak sağlar.

Aynı hidroksil/karboksil uç grupları için, uç gruplarını oluşturmak üzere yapılan son işlemler de dâhil olmak üzere toplam denklik şöyledir:



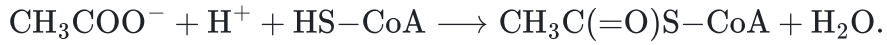
Su, seçilen uç gruplarını sağlamak için yer alır. Bu kısımda her iki monomerin de stereokimyası serbesttir.

4.3 — Asetattan biyosentez

Sodyum asetat, $\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-] \cdot [\text{Na}^+]$, asetat iyonu, $\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-]$, sağlar; sodyum iyonu, $[\text{Na}^+]$, seyirci iyonudur.

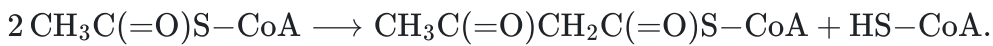
Tiyol biçimindeki koenzim A, $\text{HS}-\text{CoA}$ şeklinde yazılır; kısaltılmış SMILES gösterimi s^* şeklindedir. Aşağıda etkinleştirme, metabolik enerjiyle eşleşme sayesinde yürüyen denkleştirilmiş kondenzasyon bileşeni olarak ifade edilmiştir. İndirgenme, denkleştirilmiş bir yarı tepkime olarak ifade edilmiştir: protonlar, $[\text{H}^+]$, ve elektronlar, hücrel kofaktörlerin sağladığı indirgeme eşdeğerlerini temsil eder.

Asetil-CoA'ya etkinleştirme



Ürün, asetattan türeyen açıl grubunu etkinleştiren bir tiyoester olan **asetil-CoA**, $\text{CC}(=\text{O})\text{s}^*$, bileşiğidir.

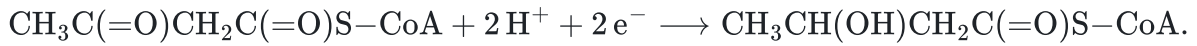
Asetoasetil-CoA'ya kondenzasyon



Ürün **asetoasetil-CoA (3-oksobütanoil-CoA)**, $\text{CC}(=\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{s}^*$, bileşiğidir.

Bu, Claisen tipi bir kondenzasyondur. Bir asetil-CoA'nın metil grubunda oluşan karbon nükleofili, diğerinin tiyoester karboniline saldırır. Açıl süstitüsüyonu karbon-karbon bağı oluşturur ve koenzim A'yı serbest bırakır. Böylece iki karbonlu iki öncül, gerekli dört karbonlu iskeleti oluşturur.

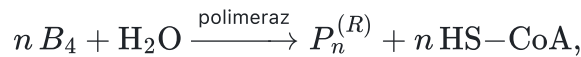
Stereoseçici indirgenme



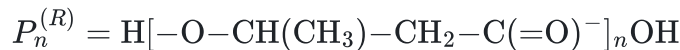
Redüktaz, özgül olarak B_4 ile gösterilen **(R)-3-hidroksibütanoil-CoA**, $\text{C}[\text{C}@@\text{H}](\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{s}^*$, üretir. Ketonun indirgenmesi stereojenik karbonu oluşturur; tiyoester, polimerleşme için kullanılabilir durumda kalır.

Polimerleşme

Farklı monomerlerin hidroksi grubu ve etkinleştirilmiş karboksil grubu, koenzim A'yı serbest bırakarak ester bağları oluşturur. Yukarıda kullanılan hidroksil/karboksil uçlu zincir için, hidrolitik sonlanma da dâhil olmak üzere toplam denklik şöyledir:



burada



her stereojenik karbonunda (R) konfigürasyonuna sahiptir.

Su, son etkinleştirilmiş zincir ucunun hidrolizi için yer alır. Ester oluşumu açıl karbonunda gerçekleştiğinden, zincire katılan monomerlerin (R) konfigürasyonları korunur.

4.4 — Propanoat neden hem dört hem de beş karbonlu tekrar birimleri verir?

Sodyum propanoat, $\text{CCC}(=\text{O})[\text{O}^-] \cdot [\text{Na}^+]$, propanoat iyonu, $\text{CCC}(=\text{O})[\text{O}^-]$, sağlar. Bunun etkinleştirilmesi **propionil-CoA**, $\text{CCC}(=\text{O})\text{s}^*$, verir:

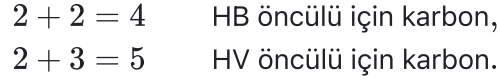


Karbon kaynağı, polimere katılmadan önce metabolize edilir. Propanoattan türeyen maddenin bir kısmı, oksidatif metabolizma yoluyla asetil-CoA sağlar. Karbon zincirindeki bu kısaltmayı ifade eden denkleştirilmiş bir net yükseltgenme tepkimesi şöyledir:



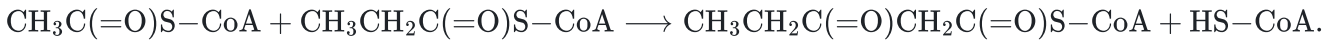
Burada karbondioksit $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ ile gösterilir. Bu denklem, çok basamaklı bir dönüşümün toplam karbon ve redoks denkleğini verir.

Sonuç olarak, hücrelerde hem iki karbonlu asetil-CoA hem de üç karbonlu propiyonil-CoA bulunur:

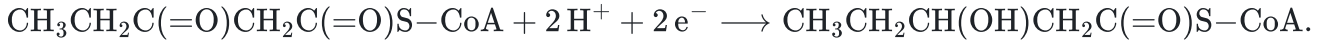


Dört karbonlu yol, 4.3'te daha önce gösterilen asetil-CoA'nın kendi kendine kondenzasyonu ve indirgenmesidir.

Beş karbonlu yol için asetil-CoA karbon nükleofilini, propiyonil-CoA ise açıl grubunu sağlar:



Ürün **3-okso-pentanoil-CoA**, $\text{CCC}(=\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{S}^*$, bileşiğidir. Ardından stereoseçici indirgenme şu ürünü verir:



Ürün, B_5 ile gösterilen **(R)-3-hidroksipentanoil-CoA**, $\text{CC}[\text{C}@\text{H}](\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{S}^*$, bileşiğidir.

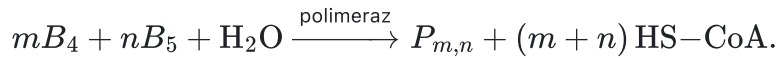
Etkinleştirilmiş iki monomerin karşılıkları şöyledir:

Hidroksiasit	SMILES	Oluşan poliestер tekrar birimi
(R)-3-Hidroksibütanoik asit	$\text{C}[\text{C}@\text{H}](\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{O}$	$-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})^-$
(R)-3-Hidroksipentanoik asit	$\text{CC}[\text{C}@\text{H}](\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{O}$	$-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})^-$

Bunların polimere katılması, yaygın olarak PHBV adı verilen **poli[(R)-3-hidroksibütirat-ko-(R)-3-hidroksivalerat]** oluşturur. Hidroksil/karboksil uçlu bir dimer olarak gösterilen örnek bir HB-HV çiftinin SMILES gösterimi şöyledir:



m HB birimi ve n HV birimi içeren bir zincir için, karşılık gelen toplam polimerleşme denkliği şöyledir:



Dolayısıyla, sağlanan tek bir karbon kaynağı metabolizma yoluyla iki farklı etkinleştirilmiş monomer oluşturabilir. Genel formül, iki tekrar birimi türünü tanımlar; bunların dizilimini veya göreceli miktarlarını belirlemez.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 5: Biyolojide azot monoksit ve demir-kükürt nitrozil kompleksleri

Azot monoksitin insan vücudu üzerindeki etkisi iki yönlüdür. Sinir hücrelerinde oluşan azot monoksit hücrelere zarar verirken, kan damarlarının endotel hücrelerinde oluşan azot monoksit damarları gevşetebilir ve kan basıncını kontrol edebilir.

5.1 NO molekülünün en yüksek enerjili dolu molekül orbitalini (HOMO) ve en düşük enerjili boş molekül orbitalini (LUMO), π , σ , π^* veya σ^* simgelerinden birini kullanarak belirtiniz ve ilgili orbitalde bulunan elektronu veya elektronları $\uparrow$ ve/veya $\downarrow$ simgelerini kullanarak gösteriniz.

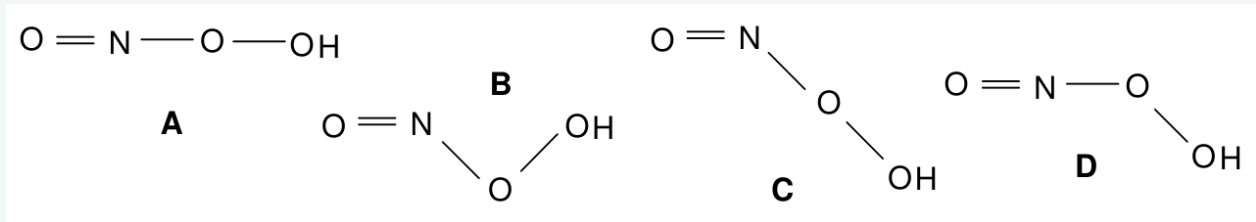
5.2 Kan damarlarının gevşemesi, NO molekülünün, hem içeren bir enzimin bileşeni olan demir iyonuna koordine olması aracılığıyla gerçekleşen bir dizi değişimden kaynaklanır. Koordine olmuş NO'nun CO molekülü gibi davrandığı (izoelektronik olduğu) bilinmektedir; aşağıdaki türlerden hangisi demir kompleksinde gerçekte bulunmaktadır?

- a) NO b) NO⁺ c) NO⁻

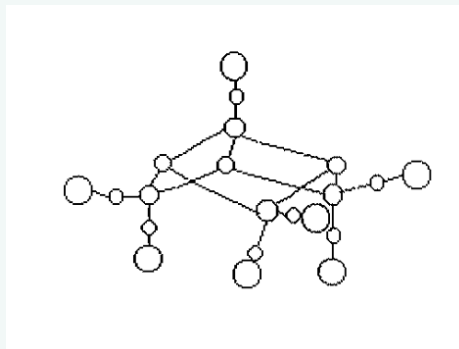
5.3 Hücre hasarına, O₂⁻ ile NO arasındaki tepkimenin ürünlerinden biri olan OH serbest radikali neden olur:



Bu tepkimede HOONO bileşimine sahip bir ara ürün oluşur. HOONO zayıf bir asittir. Ara ürün için bağ açılarını doğru gösteren yapı formülünü seçiniz.



5.4 Etin korunması için genellikle sodyum nitrit eklenir ve bunun sonucunda NO oluşur. Ardından NO, proteinlerin parçalanmasıyla açığa çıkan kükürt ve demir atomlarıyla tepkimeye girerek [Fe₄S₃(NO)₇]⁻ oluşturur. Bu kompleks anyon bakteriyostatiktir ve antiseptik özellik taşır. X-ışını kristalografisi, kompleks anyonun aşağıda gösterilen yapıya sahip olduğunu ortaya koymaktadır:



i) Demir atomlarına karşılık gelen tüm daireleri karalayınız ve üst → sol → sağ sırasıyla dairelerin yanına Fe(A), Fe(B), Fe(C) ve Fe(D) simgelerini ekleyiniz.

ii) Demir atomlarının 3d elektron kabuğunun dizilimi, modern yapı analizi yöntemleriyle incelenmiştir. Dört demir atomunun ortalama yükseltgenme basamağının -0.5 olduğu bilindiğine göre, her birinin 3d kabuğu dizilimini sırasıyla veriniz. Her demir atomunun sp hibritleşmesi yaptığını varsayınız.

5.5 [Fe₄S₃(NO)₇]⁻ anyonu indirgenebilir ve halkalı bir Fe₂S₂ yapı birimi içeren yeni bir [Fe₂S₂(NO)₄]²⁻ kompleksi oluşur.

i) [Fe₂S₂(NO)₄]²⁻ anyonunun yapı formülünü yazınız.

ii) Her demir atomunun yükseltgenme basamağını Arap rakamlarıyla veriniz.

iii) $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{NO})_4]^{2-}$, kanserojen bir madde olan $[\text{Fe}_2(\text{SCH}_3)_2(\text{NO})_4]^n$ 'ye dönüştürülebilir. Şu üç türden hangisi $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{NO})_4]^{2-}$ 'ye eklenir: CH_3^+ , $\bullet\text{CH}_3$ veya CH_3^- ? n değerini belirleyiniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

Aşağıdaki kompleks yapılarında genişletilmiş koordinasyon SMILES gösterimi kullanılmaktadır: oklar donörden metale doğru bağları, Fe-Fe tekli bağları ise çözümde açıklanan yerleştirilmiş bağlanma modelini temsil eder. Bu dizgeler koordinasyon geometrisini veya spin eşleşmesini belirtmez.

- **5.1:** Azot monoksit, NO, $[\text{N}]=\text{O}$: **HOMO** = π^* , $\uparrow$ **içerir**; **LUMO** = π^* , **boş**ur, yani dejenere çiftin diğer üyesidir.
- **5.2: b)** NO^+ , nitrozonyum iyonu, $\text{N}\#[\text{O}^+]$.
- **5.3: B**, peroksinitröz asit, HOONO , $\text{O}=\text{N}-\text{O}$. Hem $\text{O}=\text{N}-\text{O}$ hem de $\text{N}-\text{O}-\text{O}$ açıları bükülmüş geometriye karşılık gelir.
- **5.4(i):** NO ligandları taşıyan dört daireyi karalayınız: üstteki demiri **A**, ardından tabandaki üç demiri **soldan sağa B, C, D** olarak etiketleyiniz. Bu, **Roussin'in siyah tuzu anyonu**, $[\text{Fe}_4\text{S}_3(\text{NO})_7]^-$ 'dur; koordinasyon SMILES gösterimi şöyledir:

$[\text{Fe}^+] 1 2 4 5 6 (< - \text{N}\# [\text{O}^+]) < - [\text{S} - 2] 3 - > [\text{Fe} -] - 4 (< - \text{N}\# [\text{O}^+]) (< - \text{N}\# [\text{O}^+]) < - [\text{S} - 2] - > 1 - >$
 $[\text{Fe} -] - 5 (< - \text{N}\# [\text{O}^+]) (< - \text{N}\# [\text{O}^+]) < - [\text{S} - 2] - > 2 - > [\text{Fe} -] - 6 < - 3 (< - \text{N}\# [\text{O}^+]) < - \text{N}\# [\text{O}^+]$

- **5.4(ii):** Geleneksel yerleştirilmiş bağlanma modelinde,

$$\boxed{A : 3d^7; \quad B : 3d^9; \quad C : 3d^9; \quad D : 3d^9.}$$

Bunlara karşılık gelen biçimsel yükseltgenme basamakları $+1, -1, -1, -1$ 'dir.

- **5.5(i): Roussin'in kırmızı tuzu anyonu**, $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{NO})_4]^{2-}$: demir ve kükürt atomlarının dönüşümlü olarak yer aldığı dört üyeli bir $\text{Fe}-\text{S}-\text{Fe}-\text{S}$ halkası; her demirde N üzerinden bağlı iki uç NO ligandı ve halka boyunca uzanan bir Fe-Fe bağı bulunur. Koordinasyon SMILES gösterimi:

$[\text{S} - 2] 1 - > [\text{Fe} -] 2 (< - \text{N}\# [\text{O}^+]) (< - \text{N}\# [\text{O}^+]) < - [\text{S} - 2] - > [\text{Fe} -] 2 < - 1 (< - \text{N}\# [\text{O}^+]) < - \text{N}\# [\text{O}^+]$

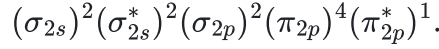
- **5.5(ii):** Her demirin yükseltgenme basamağı -1 'dir.
- **5.5(iii):** Biçimsel olarak her kükürde bir tane olmak üzere **iki metil katyonu**, CH_3^+ , $[\text{CH}_3^+]$, eklenir. $n = 0$. Ürün, **Roussin'in kırmızı tuzunun metil ester**i, $[\text{Fe}_2(\text{SCH}_3)_2(\text{NO})_4]$ 'dir; koordinasyon SMILES gösterimi şöyledir:

$\text{C} [\text{S} -] 1 - > [\text{Fe} -] 2 (< - \text{N}\# [\text{O}^+]) (< - \text{N}\# [\text{O}^+]) < - [\text{S} -] (\text{C}) - > [\text{Fe} -] 2 < - 1 (< - \text{N}\# [\text{O}^+]) < - \text{N}\# [\text{O}^+]$

Çözüm

5.1

Azot monoksitin $5 + 6 = 11$ değerlik elektronu vardır. Değerlik molekül orbitallerindeki elektron yerleşimi şöyledir:



Elektron bulunan en yüksek enerjili düzey, yalnızca bir elektron içeren, iki kat dejenere karşıt bağlayıcı π^* düzeyidir:



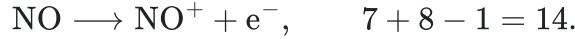
Dolayısıyla HOMO tek elektronla doluyken, aynı π^* çiftinin diğer uzaysal orbitali boştur. Elektronun hangi üyede bulunduğu seçimi keyfidir.

5.2

Karbon monoksit, CO, $[C^-] \equiv [O^+]$, şu elektron sayısına sahiptir:

$$6 + 8 = 14 \text{ toplam elektron.}$$

Nötr azot monoksitte ise $7 + 8 = 15$ elektron vardır. Bu nedenle bir elektronun uzaklaştırılması, izoelektronik nitrozonyum iyonunu oluşturur:



Eşdeğer bir ifadeyle, hem karbon monoksitin hem de nitrozonyumun on değerlik elektronu vardır. Sonuç olarak **b seçeneği**, NO^+ , koordine olmuş ligandın istenen biçimsel tanımıdır.

5.3

Peroksinitröz asitte atomların bağlanma sırası şöyledir:

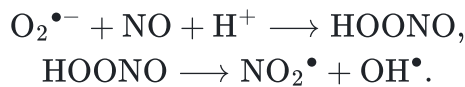


İlgili elektron bölgesi sayıları şöyledir:

- Azot üzerinde: bir çift bağ, bir tekli bağ ve bir ortaklanmamış elektron çifti, üç elektron bölgesi oluşturur. Elektron bölgelerinin düzeni yaklaşık olarak üçgen düzlemseldir ve $O=N-O$ bağ açısı bükülmüş geometriye karşılık gelir.
- Azot ile hidroksil oksijeni arasındaki oksijen üzerinde: iki tekli bağ ve iki ortaklanmamış elektron çifti, dört elektron bölgesi oluşturur. Elektron bölgelerinin düzeni yaklaşık olarak dört yüzlüdür ve $N-O-O$ açısı da bükülmüş geometriye karşılık gelir.

Bu elektron bölgesi düzenleri için ideal referans açıları sırasıyla 120° ve 109.5° 'dir; soruda molekülün kesin bağ açıları verilmemiştir. **Gerekli iki bükülmeyi de yalnızca B gösterir.** SMILES gösterimi, belirli bir torsiyon konformasyonu seçmeden atomların bağlanma düzenini verir.

Denkleştirilmiş tepkime dizisi şöyledir:



Diğer türler **süperoksit radikal anyonu**, $[O^-][O]$; bir **proton**, $[H^+]$; **azot dioksit radikali**, $O=[N^+][O^-]$; ve **hidroksil radikali**, $[OH]$ 'dir.

Peroksit $O-O$ bağının homolitik olarak kırılması, her bir parçaya bir elektron vererek iki radikali oluşturur.

5.4(i)

Her demiri, doğrudan bağlı NO ligandı veya ligandları aracılığıyla belirleyiniz:

Etiket	Karalanacak daire	Bu demire bağlı ligandlar
Fe(A)	Dikey NO grubunun hemen altındaki üst orta daire	Bir NO ve üç kükürt
Fe(B)	Sola ve aşağıya yönelen NO gruplarını taşıyan sol taban dairesi	İki NO ve iki kükürt
Fe(C)	Sağa yönelen kısa NO grubunu ve sol aşağıya yönelen NO grubunu taşıyan alt orta/ön daire	İki NO ve iki kükürt
Fe(D)	Sağa ve aşağıya yönelen NO gruplarını taşıyan sağ taban dairesi	İki NO ve iki kükürt

Çekirdekdeki diğer üç atom, köprü oluşturan **sülfür iyonlarıdır**; biçimsel olarak S^{2-} , $[S-2]$. Her biri üç demir arasında köprü oluşturur. Bağlantıları şöyledir:

$$(A, B, C), \quad (A, B, D), \quad (A, C, D).$$

Dolayısıyla A, üç kükürdün tümüne bağlıyken tabandaki her demir iki kükürde bağlıdır. Her NO, yaklaşık doğrusal Fe–N–O geometrisiyle azot üzerinden bağlanır. Her demirdeki dört ligandın yönelimi, bozulmuş bir dört yüzlü düzen oluşturur.

5.4(ii)

Basılı metindeki sp varsayımının, bu dört ligand yönelimini tanımlamak için sp^3 olarak düzeltilmesi gerektiği anlaşılmaktadır.

Biçimsel nitrozonyum ve sülfür atamaları kullanıldığında yük dengesi şu sonucu verir:

$$\sum_i x_i + 3(-2) + 7(+1) = -1,$$

dolayısıyla

$$\sum_i x_i = -2, \quad \bar{x} = -0.5.$$

Demir, 8. grup elementidir; dolayısıyla biçimsel yükseltgenme basamağı x olan bir demirin d -elektron sayısı şöyledir:

$$d^{8-x}.$$

Geleneksel yerelleştirilmiş bağlanma tanımında üç Fe–Fe bağı vardır: A–B, A–C ve A–D. Her demir, dört ligandın donör elektron çiftlerinden sekiz elektron alır; her Fe–Fe bağı, her iki ucundaki elektron sayımına birer elektron katkıda bulunur.

18 elektron sayımı A'ya uygulandığında,

$$(8 - x_A) + 8 + 3 = 18 \implies x_A = +1, \quad d_A^7.$$

Tabandaki her demir için,

$$(8 - x_{\text{basal}}) + 8 + 1 = 18 \implies x_{\text{basal}} = -1, \quad d_{\text{basal}}^9.$$

Böylece ortalama yükseltgenme basamağı,

$$\frac{(+1) + 3(-1)}{4} = -0.5,$$

olup istenen değerdir. Metal–metal etkileşimleri yoluyla eşleşme gerçekleşmeden önce biçimsel $3d$ orbital dolulukları şöyledir:

$$A : 3d^7 : [\uparrow\downarrow][\uparrow\downarrow][\uparrow][\uparrow][\uparrow],$$

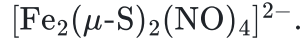
$$B, C, D : 3d^9 : [\uparrow\downarrow][\uparrow\downarrow][\uparrow\downarrow][\uparrow\downarrow][\uparrow].$$

Bunlar yerel elektron sayımı tanımlarıdır; kümenin tamamının altı bağımsız eşleşmemiş elektrona sahip olduğu iddiası değildir.

5.5(i)

Karşılıklı iki köşesinde demir atomları, diğer iki köşesinde kükürtler bulunan dört üyeli bir halka çiziniz. Her iki kükürt de her iki demir arasında köprü oluşturur. Her demire N üzerinden bağlı iki uç NO ligandı bağlayınız ve karşılıklı demir köşelerini birleştiren geleneksel Fe–Fe bağına gösteriniz.

Bu, şu bağlanma düzenini verir:



Dört üyeli halka çizimi, atomların bağlanma düzenini belirtir; koordinasyon SMILES gösterimi üç boyutlu geometriyi belirlemez.

5.5(ii)

Eşdeğer iki demir atomunun yükseltgenme basamağı x 'tir. İki sülfür ve dört nitrozonyum ligandı ile,

$$2x + 2(-2) + 4(+1) = -2.$$

Buradan

$$2x = -2 \implies \boxed{x = -1}.$$

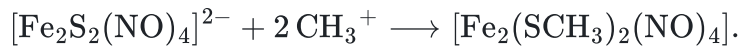
Dolayısıyla her demirin dokuz d elektronu vardır. Fe–Fe bağı da dâhil edildiğinde elektron sayısı şöyledir:

$$9 + 4(2) + 1 = 18.$$

5.5(iii)

Köprü oluşturan her sülfür metillenerek köprü oluşturan bir **metantiyolat ligandına**, SCH_3^- , $\text{C}[\text{S-}]$, dönüşür. S–C bağının oluşumunda kükürdün bir ortaklanmamış elektron çifti ve seçenekler arasında CH_3^+ ile temsil edilen elektrofilik bir metil grubu kullanılır.

Denkleştirilmiş biçimsel metillenme denklemi şöyledir:



Oluşan yük şöyledir:

$$n = -2 + 2(+1) = \boxed{0}.$$

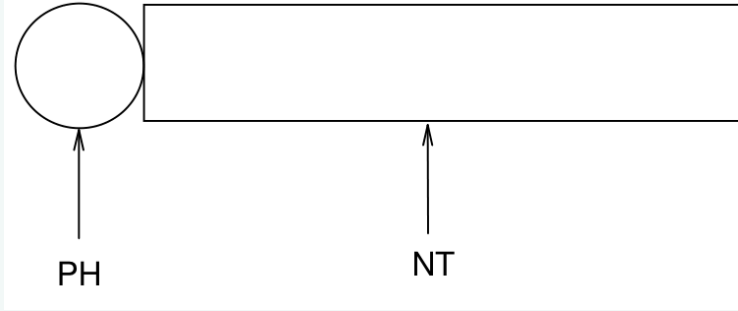
Her iki demirin yükseltgenme basamağı değişmeden kaldığında, ürünün ligand yüklerinden de aynı sonuç elde edilir:

$$n = 2(-1) + 2(-1) + 4(+1) = 0.$$

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 6: AOT yüzey aktif maddesi ve proteinlerin misel ekstraksiyonu

Bir yüzey aktif madde molekülü genellikle Şekil 1'deki gibi modellenenebilir; burada daire polar başı (PH), yani molekülün hidrofilik kısmını, dikdörtgen ise apolar kuyruğu (NT), yani molekülün hidrofobik kısmını temsil eder.



Şekil 1

6.1 AOT bir yüzey aktif maddedir. Sistemik adı (IUPAC adı), sülfobütandioik asit 1,4-bis-(2-etilheksil) esterli sodyum tuzudur (formülü $C_{20}H_{37}NaO_7S$).

i) AOT'nin yapı formülünü yazınız ve cevap kâğıdınızdaki daire ve dikdörtgene PH ve NT kısımlarını yerleştiriniz.

ii) Aşağıdakiler arasında AOT'nin yüzey aktif madde türünü seçiniz.

a) İyonik olmayan; b) Anyonik; c) Katyonik; d) Diğerleri.

6.2 50 mmol AOT içeren sulu bir çözelti izooktanla karıştırıldığında (hacim oranı 1 : 1), izooktan fazında (organik faz) bir misel ekstraksiyon sistemi oluşur.

i) Şekil 1'de gösterilen modeli kullanarak verilen koşulda 10 AOT molekülünden oluşan bir misel çizin.

ii) Bu miselin iç boşluğunda hangi türler bulunur? Kimyasal formüllerini yazınız.

6.3 Aşağıda listelenen proteinleri içeren sulu bir çözelti bulunmaktadır:

Protein	Molekül kütlesi (M_r) $\times 10^4$	İzoelektronik nokta (PI)
A	1.45	11.1
B	1.37	7.8
C	6.45	4.9
D	6.80	4.9
E	2.40	4.7
F	2.38	0.5

Proteinler, AOT misel ekstraksiyon sistemi çözeltiyle karıştırılarak ayrılabilir. Çözeltinin pH değeri 4.5'e ayarlandığında, yukarıda listelenen altı proteinden yalnızca üçü misellere ekstrakte edilebilir. Hangi proteinler ekstrakte edilir?

6.4 Misellere giren üç protein, Şekil 2'de gösterilen aşağıdaki işlemle birbirinden ayrılacaktır. Ekstrakte edilen her protein, sırayla kendisine ait ayrı bir su fazına aktarılabilir.

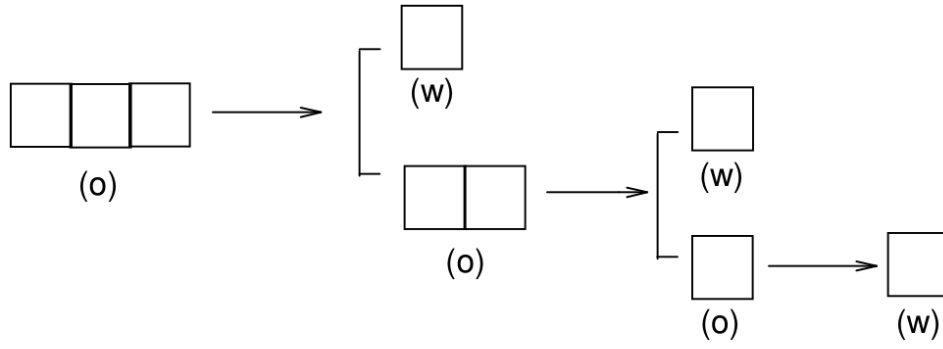


Fig. 2

Şekil 2

Not: (w) su fazını; (o) organik fazı temsil eder

Önce ekstrakte edilen üç proteini soldaki kutulara yazınız, ardından verilen işlemle bunları ayırınız ve her okun üzerine ayırma koşullarını da yazınız.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

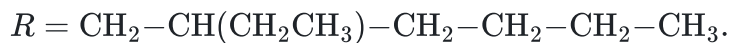
Cevaplar

- **6.1(i) AOT, sodyum bis(2-etilheksil) sülfosüksinattır, SMILES:**
CCCCC(CC)COC(=O)CC(S(=O)(=O)[O-])C(=O)OCC(CC)CCCC.[Na+]. PH kısmı, sülfonat içeren polar merkezdir; NT kısmı ise iki adet 2-etilheksil hidrokarbon zincirinden oluşur.
- **6.1(ii) b) Anyonik.**
- **6.2(i) Bir ters misel** çiziniz: sulu bir boşluğu çevreleyen on polar baş dairesi ve izooktanın içine doğru radyal olarak dışarı uzanan on kuyruk dikdörtgeni.
- **6.2(ii) Su, H₂O, SMILES o, ve sodyum iyonları, Na⁺, SMILES [Na⁺].**
- **6.3 A, B ve E** proteinleri.
- **6.4 E'yi, ardından B'yi, ardından A'yı** ayrı sulu fazlara aktarınız. Uygun ardışık koşullar $4.7 < \text{pH} < 7.8$, ardından $7.8 < \text{pH} < 11.1$, ardından $\text{pH} > 11.1$ şeklindedir; örneğin sırasıyla **pH 6.0, 9.0 ve 12.0**.

Çözüm

6.1(i) Yapı ve hidrofilik/hidrofobik bölgeler

R , bir 2-etilheksil grubunu gösterebilir:



AOT'nin yoğunlaştırılmış yapı formülü şöyledir:



İki ester grubunun her biri bir 2-etilheksil zinciri taşır ve sülfonat grubu doğrudan merkezdeki bir karbon atomuna bağlıdır. İki R grubu 16 karbon atomu sağlar; merkezdeki iskelet ise dört karbon atomu sağlar ve böylece belirtilen $\text{C}_{20}\text{H}_{37}\text{NaO}_7\text{S}$ formülü elde edilir.

Cevap kâğıdındaki model için:

- **Daire, PH:** sülfonat içeren polar bölgeyi buraya yerleştiriniz. Başlıca iyonik hidrofilik grup, bağlı sülfonat grubu, $-\text{SO}_3^-$, olup bu parçanın SMILES gösterimi $[*] \text{S} (= \text{O}) (= \text{O}) [\text{O} -]$ şeklindedir. Ester grupları da polarlığa katkıda bulunur. Sodyum, karşı iyonudur.
- **Dikdörtgen, NT:** her biri $[*] \text{CC} (\text{CC}) \text{CCCC}$ parça SMILES gösterimiyle temsil edilen iki 2-etilheksil grubunu buraya yerleştiriniz. Bu hidrokarbon zincirleri hidrofobik bölgeyi oluşturur.

Burada $[*]$, molekülün geri kalanına bağlanma yerini gösterir. AOT'nin iki hidrokarbon zinciri olmasına rağmen, sorudaki basitleştirilmiş model apolar bölgenin tamamını tek bir dikdörtgenle temsil eder.

Herhangi bir stereokimyasal konfigürasyon belirtilmediğinden, AOT'nin SMILES gösteriminde stereokimya belirtilmemiştir.

6.1(ii) Yüzey aktif madde sınıflandırması

Amfifilik organik iyon, negatif yüklü bir sülfonat grubu taşır. Pozitif sodyum iyonu, karşı iyondur. Dolayısıyla AOT, **anyonik bir yüzey aktif maddedir**; doğru seçenek **b**'dir.

6.2(i) Organik fazdaki düzenlenme

İzooktan, **2,2,4-trimetilpentandır**, C_8H_{18} , SMILES $\text{CC} (\text{C}) (\text{C}) \text{CC} (\text{C}) \text{C}$. Apolar bir çözücü olduğu için hidrokarbon kuyrukları bu sürekli organik faza yönelir. Polar başlar, içeride hapsolmuş suyun etrafında toplanarak bir **ters misel** oluşturur.

İstenen çizimi aşağıdaki gibi tarif ediniz:

- Merkezdeki sulu boşluğun etrafına, aralarında yaklaşık 36° olacak şekilde tam **on daire** yerleştiriniz.
- Her dairenin dışa bakan tarafına bir dikdörtgen bağlayınız.
- On dikdörtgenin tümünü boşluktan radyal olarak dışarıya, çevredeki izooktanın içine doğru yöneltiniz.

Böylece negatif yüklü başlar içteki sulu yüzey boyunca dizilir ve apolar kuyruklar dış kısmı oluşturur.

6.2(ii) Boşluğun içeriği

Boşlukta **su**, H_2O , **ve hidratlanmış sodyum karşı iyonları**, Na^+ bulunur. Polar ortam bu iyonları barındırırken, bağlı sülfonat grupları boşluğun sınırı boyunca dizilir.

İçeride tutulan su miktarı belirtilmemiştir.

6.3 Proteinlerin seçimi

Tablodaki PI, geleneksel olarak pI ile gösterilen **izoelektrik noktayı** belirtir. İlgili yük ilişkileri şöyledir:

$$\begin{aligned} \text{pH} < pI &\Rightarrow \text{proteinin net yükü pozitif,} \\ \text{pH} = pI &\Rightarrow \text{proteinin net yükü sıfır,} \\ \text{pH} > pI &\Rightarrow \text{proteinin net yükü negatif.} \end{aligned}$$

AOT'nin içe dönük başları negatif yüklüdür, dolayısıyla pozitif yüklü proteinleri çeker. Ayrıca, bir proteinin içeri girebilmesi için miselin sulu bölgesine sığması gerekir.

pH 4.5'te:

Protein	M_r	Net yük	Öngörülen modeldeki sonuç
A	1.45×10^4	Pozitif	Çekilir ve yeterince küçüktür
B	1.37×10^4	Pozitif	Çekilir ve yeterince küçüktür
C	6.45×10^4	Pozitif	Daha büyük boyutu nedeniyle içeri alınmaz

Protein	M_r	Net yük	Öngörülen modeldeki sonuç
D	6.80×10^4	Pozitif	Daha büyük boyutu nedeniyle içeri alınmaz
E	2.40×10^4	Pozitif	Çekilir ve yeterince küçüktür
F	2.38×10^4	Negatif	İçeri girmesi elektrostatik açıdan elverişsizdir

F proteini için $pH > pI$ olduğundan yükü AOT başlarıyla aynı işaretlidir. A–E proteinlerinin tümü elverişli olan pozitif yüke sahiptir, ancak C ve D'nin molekül kütleleri A, B ve E'ninkinden çok daha büyüktür.

Bu boyut farkı, misellere tam olarak üç proteinin girdiğine ilişkin verilen bilgiyle birlikte kullanıldığında şu sonuç elde edilir:

A, B ve E.

6.4 Ardışık geri ekstraksiyon

pH'ı aşamalı olarak yükseltiniz. pH bir proteinin pI değerini aştığında, proteinin net yükü negatif olur; bu da proteinin negatif yüklü misel içinden dış sulu faza geçmesini kolaylaştırır.

İlgili üç izoelektrik nokta şöyledir:

$$pI_E = 4.7 < pI_B = 7.8 < pI_A = 11.1.$$

Başlangıçtaki üç organik faz kutusuna soldan sağa **A, B, E** yazınız. Kalan kutuları ve okların üzerindeki koşulları aşağıdaki gibi tamamlayınız:

Ok	Sulu faz koşulu	Yeni su fazı kutusundaki protein, (w)	Organik faz kutularında kalan proteinler, (o)
Birinci	$4.7 < pH < 7.8$, ör. 6.0	E	A, B
İkinci	$7.8 < pH < 11.1$, ör. 9.0	B	A
Üçüncü	$pH > 11.1$, ör. 12.0	A	Yok

İlk aşamada E negatif yüklüyken A ve B pozitif yüklü kalır. İkinci aşamada B negatif yüklü hâle gelirken A pozitif yüklü kalır. Son aşamada A da negatif yüklü hâle gelir.

Her dengeye getirme işleminden sonra, kalan organik fazı bir sonraki sulu çözeltiyle temas ettirmeden önce sulu fazı ayırıp toplayınız.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.