

IChO 1999

Teorik sorular ve çözümler · Bangkok, Tayland · 6 teori sorusu, tam çözümleriyle

eulersolve.org/icho/1999/

Soru 1: Yanma kalorimetrisi ve Q bileşiğinin moleküler hâli

Bir Q bileşiği (molar kütlesi 122.0 g mol^{-1}) karbon, hidrojen ve oksijenden oluşmaktadır.

BÖLÜM A

25.00°C sıcaklıkta $\text{CO}_2(\text{g})$ ve $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ için standart oluşum entalpileri sırasıyla -393.51 ve $-285.83 \text{ kJ mol}^{-1}$ 'dir. Gaz sabiti, $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

(Bağıl atom kütleleri: H = 1.0; C = 12.0; O = 16.0)

0.6000 g kütleli bir katı Q örneği, başlangıçta 25.000°C sıcaklıkta 710.0 g su içeren bir bomba kalorimetresinde, fazla miktarda oksijen ortamında yakılmaktadır. Tepkime tamamlandıktan sonra sıcaklığın 27.250°C olduğu gözlenmekte ve $1.5144 \text{ g CO}_2(\text{g})$ ile $0.2656 \text{ g H}_2\text{O}(\text{l})$ oluşmaktadır.

1.1 Q'nun molekül formülünü belirleyiniz ve yanması için maddelerin fiziksel hâllerini doğru biçimde gösteren denkleştirilmiş bir tepkime denklemi yazınız.

Suyun özgül ısısının $4.184 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ve tepkimenin iç enerji değişiminin (ΔU^0) $-3079 \text{ kJ mol}^{-1}$ olduğunu kabul ediniz.

1.2 Kalorimetrenin ısı kapasitesini (su hariç) hesaplayınız.

1.3 Q'nun standart oluşum entalpisini (ΔH_f^0) hesaplayınız.

BÖLÜM B

Aşağıdaki veriler, Q'nun 6°C sıcaklıkta benzen ve su arasındaki dağılımına ilişkindir; C_B ve C_W , sırasıyla benzen ve su tabakalarındaki Q türlerinin denge derişimleridir:

Benzende, derişimden ve sıcaklıktan bağımsız olarak yalnızca tek bir Q türünün bulunduğunu varsayınız.

Derişim (mol dm^{-3})

C_B	C_W
0.0118	0.00281
0.0478	0.00566
0.0981	0.00812
0.156	0.0102

1.4 Q'nun benzende monomer mi yoksa dimer mi olduğunu hesaplamayla gösteriniz. Q'nun suda monomer olduğunu varsayınız.

İdeal seyreltik bir çözelti için donma noktası alçalması şu bağıntıyla verilir:

$$T_f^0 - T_f = \frac{R(T_f^0)^2 X_s}{\Delta H_f}$$

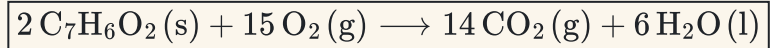
Burada T_f çözeltinin donma noktası, T_f^0 çözücünün donma noktası, ΔH_f çözücünün erime ısısı ve X_s çözünenin mol kesridir. Benzenin molar kütlesi 78.0 g mol^{-1} 'dir. Saf benzen 1 atm basınçta 5.40°C sıcaklıkta donar. Benzenin erime ısısı 9.89 kJ mol^{-1} 'dir.

1.5 5.85 g benzende 0.244 g Q içeren bir çözeltinin 1 atm basınçtaki donma noktasını (T_f) hesaplayınız.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **1.1** Molekül formülü: $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$.



- **1.2** Kalorimetrenin su hariç ısı kapasitesi: 3.759 kJ K^{-1} .
- **1.3** Standart oluşum entalpisi: $\Delta H_f^0(\text{Q}(\text{s})) \approx -532 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- **1.4 Q benzende dimer, Q_2 , hâlinedir**, çünkü C_B/C_W^2 yaklaşık olarak sabittir.
- **1.5** Donma noktası: $T_f = 4.54^\circ \text{C}$.

Çözüm

Belirtilen moleküler türler karbondioksit $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, su O , dioksijen $\text{O}=\text{O}$ ve benzen c1ccccc1 'dir. Veriler, Q'nun molekül formülünü ve birleşme durumunu belirlemektedir. Ek yapısal bilgi olmadan Q veya dimeri için tek bir kimyasal ad ya da SMILES gösterimi belirlenemez.

1.1 Molekül formülü ve yanma denklemi

Yakılan Q'nun madde miktarı şöyledir:

$$n_Q = \frac{0.6000 \text{ g}}{122.0 \text{ g mol}^{-1}} = 4.91803 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Karbonun tamamı karbondioksite, hidrojenin tamamı ise suya geçer:

$$n(\text{C}) = n(\text{CO}_2) = \frac{1.5144 \text{ g}}{44.0 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0344182 \text{ mol,}$$

$$n(\text{H}) = 2n(\text{H}_2\text{O}) = 2 \frac{0.2656 \text{ g}}{18.0 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0295111 \text{ mol.}$$

Dolayısıyla örnekteki kütleleri şöyledir:

$$m(\text{C}) = 0.413018 \text{ g,} \quad m(\text{H}) = 0.0295111 \text{ g.}$$

Q yalnızca karbon, hidrojen ve oksijen içerdiğinden, oksijen içeriği fark alınarak bulunur:

$$m(\text{O}) = 0.6000 - 0.413018 - 0.0295111 = 0.157471 \text{ g,}$$

$$n(\text{O}) = \frac{0.157471 \text{ g}}{16.0 \text{ g mol}^{-1}} = 0.00984192 \text{ mol.}$$

Her bir elementin atomlarının madde miktarı Q'nun madde miktarına bölündüğünde, molekül başına atom sayısı elde edilir:

$$\frac{n(\text{C})}{n_Q} = 6.9984 \approx 7, \quad \frac{n(\text{H})}{n_Q} = 6.0006 \approx 6, \quad \frac{n(\text{O})}{n_Q} = 2.0012 \approx 2.$$

Böylece,

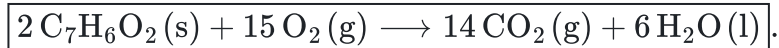
$$\boxed{Q : \text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2},$$

ve molar kütlesi

$$7(12.0) + 6(1.0) + 2(16.0) = 122.0 \text{ g mol}^{-1},$$

olup verilen değerle uyumludur.

Önce karbon, ardından hidrojen ve son olarak oksijen denkleştirildiğinde şu denklem elde edilir:



1.2 Kalorimetrenin ısı kapasitesi

Bomba kalorimetresi sabit hacimde çalıştığından, tepkime ısısı iç enerji değişimine eşittir:

$$q_{\text{rxn}} = n_Q \Delta U^0 = \frac{0.6000}{122.0} (-3079) = -15.1426 \text{ kJ}.$$

Dolayısıyla su ve kalorimetre 15.1426 kJ ısı soğurur. Sıcaklık artışları şöyledir:

$$\Delta T = 27.250 - 25.000 = 2.250 \text{ K}.$$

Suyun soğurduğu ısı şöyledir:

$$q_{\text{water}} = m_{\text{water}} c_{\text{water}} \Delta T = (710.0)(4.184)(2.250) = 6683.94 \text{ J} = 6.68394 \text{ kJ}.$$

Enerjinin korunumundan şu bağıntı elde edilir:

$$-q_{\text{rxn}} = q_{\text{water}} + C_{\text{cal}} \Delta T.$$

Buna göre,

$$C_{\text{cal}} = \frac{15.1426 - 6.68394}{2.250} = 3.7594 \text{ kJ K}^{-1},$$

ya da

$$\boxed{C_{\text{cal}} = 3.759 \text{ kJ K}^{-1}}.$$

1.3 Q'nun standart oluşum entalpisi

Bir mol Q'nun yanması için gazların stokiometrik madde miktarındaki değişim şöyledir:

$$\Delta n_g = 7 - \frac{15}{2} = -\frac{1}{2}.$$

Su sıvı hâlde olduğundan Δn_g 'ye katkıda bulunmaz. Şu bağıntı

$$\Delta H_c^0 = \Delta U^0 + \Delta n_g RT$$

$T = 298.15 \text{ K}$ sıcaklıkta kullanıldığında,

$$\begin{aligned} \Delta H_c^0 &= -3079 - \frac{1}{2}(8.314 \times 10^{-3})(298.15) \\ &= -3080.239 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Hess yasasına göre, $\Delta H_f^0(\text{O}_2(\text{g})) = 0$ olmak üzere,

$$\Delta H_c^0 = 7\Delta H_f^0(\text{CO}_2(\text{g})) + 3\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - \Delta H_f^0(\text{Q}(\text{s})).$$

Dolayısıyla,

$$\begin{aligned}\Delta H_f^0(\text{Q}(\text{s})) &= 7(-393.51) + 3(-285.83) - (-3080.239) \\ &= -531.821 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Verilen yanma enerjisinin duyarlılığına uygun olarak,

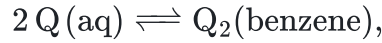
$$\boxed{\Delta H_f^0(\text{Q}(\text{s})) \approx -532 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

1.4 Q'nun benzendeki moleküler hâli

Q her iki çözücünde de monomer hâlinde olsaydı, dağılım dengesi şu koşulu gerektirirdi:

$$\frac{C_B}{C_W} = \text{sabit}.$$

Q benzende dimer oluşturuyorsa, toplam denge şöyledir:



ve buna karşılık gelen derişim ifadesi şu koşulu gerektirir:

$$\frac{C_B}{C_W^2} = \text{sabit}.$$

İki sınavanın sonuçları şöyledir:

C_B (mol dm ⁻³)	C_W (mol dm ⁻³)	C_B/C_W	C_B/C_W^2 (dm ³ mol ⁻¹)
0.0118	0.00281	4.20	1.494×10^3
0.0478	0.00566	8.45	1.492×10^3
0.0981	0.00812	12.1	1.488×10^3
0.156	0.0102	15.3	1.499×10^3

Monomer için hesaplanan oran önemli ölçüde değişirken, dimer için hesaplanan oran yaklaşık olarak sabittir:

$$\frac{C_B}{C_W^2} \approx 1.49 \times 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Bu nedenle,

$$\boxed{\text{Q benzende dimer hâlinde bulunur.}}$$

1.5 Benzen çözeltisinin donma noktası

Moleküler hâlin derişimden ve sıcaklıktan bağımsız olduğu varsayımı, dimer sonucunun donma noktasında da kullanılmasına olanak verir.

Çözünen tanecikleri dimerlerdir ve molar kütleleri şöyledir:

$$M(\text{Q}_2) = 2(122.0) = 244.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

Böylece,

$$n_s = \frac{0.244 \text{ g}}{244.0 \text{ g mol}^{-1}} = 0.00100 \text{ mol},$$

benzenin madde miktarı ise şöyledir:

$$n_{\text{benzene}} = \frac{5.85 \text{ g}}{78.0 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0750 \text{ mol.}$$

Çözünen taneciklerinin mol kesri şöyledir:

$$X_s = \frac{n_s}{n_s + n_{\text{benzene}}} = \frac{0.00100}{0.00100 + 0.0750} = 0.0131579.$$

Çözücünün donma noktası ve erime ısısı gerekli birimlere dönüştürülür:

$$T_f^0 = 5.40 + 273.15 = 278.55 \text{ K}, \quad \Delta H_f = 9890 \text{ J mol}^{-1}.$$

Verilen denklem kullanılarak,

$$\begin{aligned} \Delta T_f &= \frac{R(T_f^0)^2 X_s}{\Delta H_f} \\ &= \frac{(8.314)(278.55)^2(0.0131579)}{9890} \\ &= 0.8582 \text{ K.} \end{aligned}$$

Dolayısıyla,

$$T_f = 5.40 - 0.8582 = 4.5418 \text{ }^\circ\text{C},$$

ve sonuç olarak

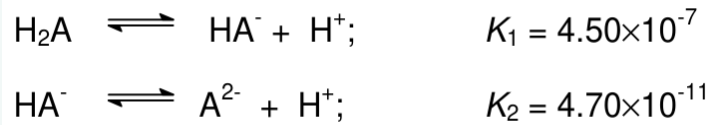
$$\boxed{T_f = 4.54 \text{ }^\circ\text{C}}.$$

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 2: Diprotik bir asit ve bir asit-baz indikatörü

BÖLÜM A

Diprotik bir asit olan H_2A , aşağıdaki ayrışma tepkimelerini verir:



Na_2A ve NaHA karışımı içeren bir çözeltiden alınan 20.00 cm^3 hacmindeki bir örnek, 0.300 M hidroklorik asit ile titre edilir. Titrasyonun ilerleyişi, cam elektrotlu bir pH metre ile izlenir. Titrasyon eğrisi üzerindeki iki nokta aşağıdaki gibidir:

Eklene HCl hacmi, cm^3	pH
1.00	10.33
10.00	8.34

2.1 1.00 cm^3 HCl eklendiğinde ilk olarak hangi tür tepkimeye girer ve oluşan ürün ne olur?

2.2 (2.1)'de oluşan ürünün miktarı (mmol) nedir?

2.3 (2.1)'deki ürünün çözücüyü tepkimesine ait başlıca dengeyi yazınız.

2.4 Başlangıçta bulunan Na_2A ve NaHA miktarları (mmol) nedir?

2.5 İkinci eşdeğerlik noktasına ulaşmak için gereken toplam HCl hacmini hesaplayınız.

BÖLÜM B

I, II ve III çözeltileri, bir pH indikatörü olan HIn ($K_{\text{In}} = 4.19 \times 10^{-4}$) ve tabloda belirtilen diğer reaktifleri içerir. Çözeltilerin aynı kuvvette ölçülen 400 nm'deki absorbans değerleri de tabloda verilmiştir. CH_3COOH için K_a değeri 1.75×10^{-5} 'tir.

Tablo:

	Çözelti I	Çözelti II	Çözelti III
HIn indikatörünün toplam derişimi	$1.00 \times 10^{-5} \text{ M}$	$1.00 \times 10^{-5} \text{ M}$	$1.00 \times 10^{-5} \text{ M}$
Diğer reaktifler	1.00 M HCl	0.100 M NaOH	1.00 M CH_3COOH
400'deki absorbans	0.000	0.300	?

2.6 III çözeltisinin 400 nm'deki absorbansını hesaplayınız.

2.7 II ve III çözeltilerinin 1 : 1 hacim oranında karıştırılmasıyla elde edilen çözeltide, H_2O , H^+ ve OH^- dışında bulunan tüm kimyasal türler nelerdir?

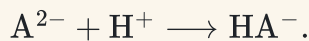
2.8 (2.7)'deki çözeltinin 400 nm'deki absorbansı nedir?

2.9 (2.7)'deki çözeltinin 400 nm'deki geçirgenliği nedir?

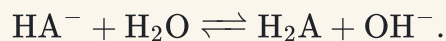
Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **2.1:** Önce A^{2-} dianyonu tepkimeye girerek hidrojen anyonu HA^- 'yi oluşturur:



- **2.2:** Stokiyometrik olarak 0.300 mmol HA^- oluşur.
- **2.3:**



- **2.4:** Başlangıçta 3.00 mmol disodyum tuzu Na_2A ve 2.40 mmol sodyum hidrojen tuzu NaHA bulunur.
- **2.5:** Toplam 28.0 cm^3 hidroklorik asit.
- **2.6:** Absorbans $\mathcal{A}_{400} \approx 0.027$.
- **2.7:** Sodyum iyonu Na^+ , $[\text{Na}^+]$; asetik asit CH_3COOH , $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$; asetat iyonu CH_3COO^- , $\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-]$; indikatörün asidik biçimi HIn ; ve indikatör anyonu In^- .
- **2.8:** Absorbans $\mathcal{A}_{400} = 0.218$.
- **2.9:** Geçirgenlik $T = 0.605$ veya 60.5%.

A ve In ile temsil edilen yapılar belirtilmemiştir. Bu nedenle bunların asit-baz biçimlerine veya karşılık gelen tuzlarına benzersiz moleküler SMILES gösterimleri atanamaz.

Çözüm

Aşağıda kullanılan ve yapıları belirtilmiş olan diğer türler su, O ; hidrojen iyonu, $[H^+]$; hidroksit iyonu, $[OH^-]$; ve klorür iyonu, $[Cl^-]$ 'dir. Sulu hidroklorik asit ve sodyum hidroksit, iyonik olarak sırasıyla $[H^+] \cdot [Cl^-]$ ve $[Na^+] \cdot [OH^-]$ biçiminde gösterilir.

2.1

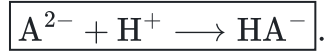
Verilen ayrışma sabitleri şöyledir:

$$K_1 = 4.50 \times 10^{-7}, \quad K_2 = 4.70 \times 10^{-11}.$$

A^{2-} ve HA^- türlerinin protonlanma sabitleri sırasıyla şöyledir:

$$\frac{1}{K_2} = 2.13 \times 10^{10}, \quad \frac{1}{K_1} = 2.22 \times 10^6.$$

Dolayısıyla A^{2-} daha kuvvetli bazdır ve öncelikli olarak protonlanır:



Ürün, diprotik asidin bir protonunu kaybetmiş biçimi olan hidrojen anyonu HA^- 'dir.

2.2

Eklenen hidrojen iyonu miktarı şöyledir:

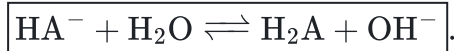
$$n(H^+) = 0.300 \text{ mol L}^{-1} \times 1.00 \times 10^{-3} \text{ L} = 3.00 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Tepkimenin stokiyometrisi 1:1 olduğundan oluşan HA^- miktarı şöyledir:

$$n(HA^-)_{\text{formed}} = 0.300 \text{ mmol}.$$

2.3

HA^- iyonu amfiprotiktir. Suyla verdiği başlıca tepkime bazik hidrolizdir:



Sulu çözeltiler için yaygın olarak kullanılan $K_w = 1.00 \times 10^{-14}$ değeriyle,

$$K_b(HA^-) = \frac{K_w}{K_1} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{4.50 \times 10^{-7}} = 2.22 \times 10^{-8}.$$

Bu değer, iyonun asit ayrışma sabiti olan $K_2 = 4.70 \times 10^{-11}$ 'in yaklaşık 473 katıdır; bu da bazik tepkimenin neden baskın olduğunu açıklar.

2.4

Alınan örnekteki başlangıç miktarları

$$x = n_0(\text{Na}_2\text{A}), \quad y = n_0(\text{NaHA}),$$

olsun; her ikisi de mmol cinsinden ifade edilsin.

Birinci eşdeğerlik noktasında, başlangıçtaki dianyon protonlanarak HA^- 'ye dönüşmüştür. Bu amfiprotik iyonun baskın olduğu bir çözelti için,

$$[H^+] \simeq \sqrt{K_1 K_2},$$

ve dolayısıyla

-- --

$$pH \simeq \frac{pK_1 + pK_2}{2} = \frac{6.3468 + 10.3279}{2} = 8.3373.$$

Bu sonuç, 10.00 cm^3 asit eklendikten sonra ölçülen $pH = 8.34$ değeriyle uyumludur. Dolayısıyla, olağan titrasyon yaklaşımları çerçevesinde bu nokta birinci eşdeğerlik noktasıdır:

$$x = 0.300 \text{ mmol cm}^{-3} \times 10.00 \text{ cm}^3 = 3.00 \text{ mmol}.$$

1.00 cm^3 eklendikten sonra stokiyometrik miktarlar şöyledir:

$$n(A^{2-}) = x - 0.300, \quad n(HA^-) = y + 0.300.$$

Bu tampon çözelti için,

$$pH = pK_2 + \log_{10} \frac{[A^{2-}]}{[HA^-]}.$$

$pH = 10.33 \simeq pK_2$ olduğundan iki derişim ve dolayısıyla aynı çözeltideki miktarları yaklaşık olarak eşittir:

$$x - 0.300 = y + 0.300.$$

Bunun sonucunda,

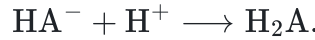
$$y = 3.00 - 0.600 = 2.40 \text{ mmol}.$$

Dolayısıyla,

$$\boxed{n_0(\text{Na}_2\text{A}) = 3.00 \text{ mmol}}, \quad \boxed{n_0(\text{NaHA}) = 2.40 \text{ mmol}}.$$

2.5

İkinci eşdeğerlik noktasında, H_2A 'ya kadar protonlanma stokiyometrik olarak tamamlanmıştır:



Başlangıçtaki her bir A^{2-} için toplam iki hidrojen iyonu gerekirken, başlangıçtaki her bir HA^- için bir hidrojen iyonu gerekir. Buna göre,

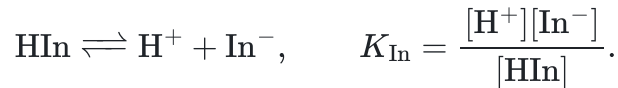
$$n(\text{HCl})_{\text{total}} = 2x + y = 2(3.00) + 2.40 = 8.40 \text{ mmol}.$$

Böylece,

$$\boxed{V_{\text{HCl}} = \frac{8.40 \text{ mmol}}{0.300 \text{ mmol cm}^{-3}} = 28.0 \text{ cm}^3}.$$

2.6

İndikatör dengesi şöyledir:



I çözeltisi kuvvetli asidik olduğundan indikatör neredeyse tamamen HIn biçimindedir. Absorbansının 0.000 olması, asidik biçimin 400 nm'deki soğurmasının ihmal edilebilir düzeyde olduğunu gösterir.

II çözeltisi kuvvetli bazik olduğundan indikatör hemen hemen tamamen In^- biçimindedir. Dolayısıyla Beer–Lambert yasası şu sonucu verir:

$$\varepsilon_{-}\ell = \frac{0.300}{1.00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}} = 3.00 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1},$$

burada ℓ , küvetin optik yol uzunluğudur.

$C_{\text{In}} = [\text{HIn}] + [\text{In}^-]$ yazıldığında, indikatör dengesi şu sonucu verir:

$$[\text{In}^-] = C_{\text{In}} \frac{K_{\text{In}}}{K_{\text{In}} + [\text{H}^+]}$$

Dolayısıyla, $C_{\text{In}} = 1.00 \times 10^{-5}$ M olduğunda,

$$\mathcal{A}_{400} = 0.300 \frac{K_{\text{In}}}{K_{\text{In}} + [\text{H}^+]}$$

III çözeltisinde asetik asit şu tepkimeye göre ayrışır:



Asetik asidin derişimi, indikatörün derişiminden çok daha yüksek olduğundan indikatörün pH üzerindeki etkisi ihmal edilebilir. Zayıf asit yaklaşımı kullanıldığında,

$$[\text{H}^+] \simeq \sqrt{K_a C} = \sqrt{(1.75 \times 10^{-5})(1.00)} = 4.18 \times 10^{-3} \text{ M}.$$

Böylece,

$$\mathcal{A}_{\text{III}} = 0.300 \frac{4.19 \times 10^{-4}}{4.19 \times 10^{-4} + 4.18 \times 10^{-3}} \simeq 0.0273.$$

Tabloda kullanılan absorbans hassasiyetinde,

$$\boxed{\mathcal{A}_{\text{III}} \approx 0.027}.$$

2.7

II çözeltisindeki hidroksit, III çözeltisindeki asetik asidin bir kısmını nötrleştirir:



Başlangıç hacimleri eşit ve V olduğunda, asetik asit ve hidroksit miktarları sırasıyla $1.00V$ ve $0.100V$ ile orantılıdır. Asetik asit fazlası kalır ve karışım bir asetik asit/asetat tamponu içerir.

İndikatörün her iki biçimi de şu denge yoluyla bulunur:



Eşdeğer olarak, bu biçimlerin tamponla proton alışverişi şöyle yazılabilir:



Soruda belirtilen üç tür dışında, tam liste şöyledir:

Tür	Adı	SMILES
Na^+	Sodyum iyonu	[Na+]
CH_3COOH	Asetik asit	CC(=O)O
CH_3COO^-	Asetat iyonu	CC(=O)[O-]
HIn	İndikatörün asidik biçimi	Yapısı belirtilmemiş
In^-	İndikatörün eşlenik baz anyonu	Yapısı belirtilmemiş

2.8

Nötrleşmenin ve başlangıç hacminin iki katına seyreltilmenin ardından tampon derişimleri yaklaşık olarak şöyledir:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{1.00 - 0.100}{2} = 0.450 \text{ M},$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{0.100}{2} = 0.0500 \text{ M}.$$

Bundan sonra dengeye ulaşılırken meydana gelen değişimler bu derişimlere kıyasla küçüktür. Buna göre,

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \simeq 1.75 \times 10^{-5} \frac{0.450}{0.0500} = 1.575 \times 10^{-4} \text{ M}.$$

Her iki başlangıç çözeltisinin toplam indikatör derişimi aynı olduğundan karıştırıldıklarında bu derişim değişmez:

$$C_{\text{In,mix}} = \frac{C_{\text{In}}V + C_{\text{In}}V}{2V} = 1.00 \times 10^{-5} \text{ M}.$$

Dolayısıyla indikatörün ışığı soğuran biçimdeki kesri şöyledir:

$$\frac{[\text{In}^-]}{C_{\text{In,mix}}} = \frac{4.19 \times 10^{-4}}{4.19 \times 10^{-4} + 1.575 \times 10^{-4}} = 0.7268.$$

Böylece,

$$\boxed{\mathcal{A}_{\text{mix}} = 0.300(0.7268) = 0.218}.$$

2.9

Absorbans ile geçirgenlik arasındaki ilişki şöyledir:

$$\mathcal{A} = -\log_{10} T, \quad T = \frac{I}{I_0}.$$

Yuvarlanmamış absorbans değeri kullanıldığında,

$$T = 10^{-0.2180399} = 0.605285.$$

Böylece,

$$\boxed{T = 0.605}, \quad \boxed{\%T = 60.5\%}.$$

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 3: Toryum bozunma serisi

Doğada bulunan radyoaktif bozunma serilerinden biri $^{232}_{90}\text{Th}$ ile başlar ve kararlı $^{208}_{82}\text{Pb}$ ile sona erer.

3.1 Bu seride kaç beta (β^-) bozunması vardır? Hesaplayarak gösteriniz.

3.2 Zincirin tamamında MeV cinsinden ne kadar enerji açığa çıkar?

3.3 1.00 kilogram ^{232}Th ($t_{1/2} = 1.40 \times 10^{10}$ yıl) tarafından üretilen enerjinin üretim hızını (gücü) watt ($1 \text{ W} = \text{J s}^{-1}$) cinsinden hesaplayınız.

3.4 ^{228}Th , toryum serisinin bir üyesidir. 1.00 gram ^{228}Th ($t_{1/2} = 1.91$ yıl) bir kapt 20.0 yıl boyunca saklandığında toplanan helyumun 0°C ve 1 atm'deki hacmi cm^3 cinsinden ne kadardır? Tüm ara nüklitlerin yarı ömürleri, ^{228}Th 'nin yarı ömrüne kıyasla kısadır.

3.5 Toryum serisinin bir üyesi izole edildikten sonra, bu nüklidin 1.50×10^{10} atomunu içerdği ve dakikada 3440 parçalanma hızıyla bozunduğu belirlenmiştir. Yarı ömrü yıl cinsinden ne kadardır?

Gerekli atom kütleleri şunlardır:

$${}^4_2\text{He} = 4.00260 \text{ u}, \quad {}^{208}_{82}\text{Pb} = 207.97664 \text{ u}, \quad {}^{232}_{90}\text{Th} = 232.03805 \text{ u}; \quad \text{ve } 1\text{u} = 931.5 \text{ MeV}$$

$$1 \text{ MeV} = 1.602 \times 10^{-13} \text{ J}$$

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

İdeal bir gazın 0°C ve 1 atm 'deki molar hacmi $22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ 'dir.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **3.1:** 4 beta eksi bozunması.
- **3.2:** Tamamlanan her bozunma zinciri başına 42.67 MeV .
- **3.3:** Zincirin tamamının seküler dengede olduğu varsayımıyla $2.79 \times 10^{-5} \text{ W}$.
- **3.4:** $4.91 \times 10^2 \text{ cm}^3$ helyum.
- **3.5:** 5.75 years.

Çözüm

3.1

Alfa bozunması kütle numarasını 4, atom numarasını ise 2 azaltır. Beta eksi bozunması kütle numarasını değiştirmez ve atom numarasını 1 artırır.

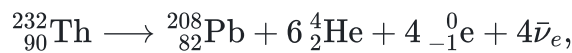
Alfa ve beta eksi bozunmalarının sayıları sırasıyla a ve b olsun. Kütle numarasının korunumundan şu sonuç elde edilir:

$$232 = 208 + 4a \implies a = 6.$$

Dolayısıyla atom numarasındaki değişim şu bağıntıyı sağlar:

$$82 = 90 - 2(6) + b \implies \boxed{b = 4}.$$

Toplam çekirdek tepkimesi denklemi şöyledir:



burada $\bar{\nu}_e$ bir elektron antinötrinosunu gösterir.

3.2

Verilen nötr atom kütleleri kullanıldığında kütle eksikliği şöyledir:

$$\begin{aligned} \Delta m &= M({}^{232}\text{Th}) - M({}^{208}\text{Pb}) - 6M({}^4\text{He}) \\ &= 232.03805 - 207.97664 - 6(4.00260) \\ &= 0.04581 \text{ u}. \end{aligned}$$

Beta elektronunun kütlesi için ayrı bir terime gerek yoktur: çekirdek tepkimesinin kütle bilançosu nötr atom kütleleriyle ifade edildiğinde elektron kütleleri birbirini götürür.

Sonuç olarak,

$$Q = \Delta mc^2 = (0.04581 \text{ u})(931.5 \text{ MeV u}^{-1}) = \boxed{42.67 \text{ MeV}}.$$

Yuvarlama hatasını önlemek için ek basamaklar korunarak joule cinsinden,

$$Q = (42.672015)(1.602 \times 10^{-13}) = 6.83606 \times 10^{-12} \text{ J}.$$

3.3

Zincirin tamamında açığa çıkan enerjinin kullanılması, yavru nüklitlerin seküler dengede olduğunu varsayar: bu durumda saniyede tamamlanan zincir sayısı toryum-232'nin aktivitesine eşittir.

Toryum-232 atomlarının sayısı şöyledir:

$$N = \frac{1000 \text{ g}}{232.03805 \text{ g mol}^{-1}} (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) = 2.59526 \times 10^{24}.$$

Bir yıl 365 gün olarak alındığında,

$$t_{1/2} = (1.40 \times 10^{10})(365)(24)(3600) = 4.41504 \times 10^{17} \text{ s}.$$

Bozunma sabiti ve aktivite şöyledir:

$$\lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}},$$

$$A = \lambda N = \frac{(\ln 2)(2.59526 \times 10^{24})}{4.41504 \times 10^{17} \text{ s}} = 4.07448 \times 10^6 \text{ s}^{-1}.$$

Böylece nükleer enerjinin toplam açığa çıkma hızı şöyledir:

$$P = AQ$$

$$= (4.07448 \times 10^6 \text{ s}^{-1})(6.83606 \times 10^{-12} \text{ J})$$

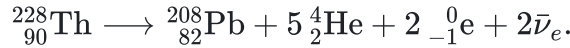
$$= \boxed{2.79 \times 10^{-5} \text{ W}}.$$

3.4

Kütle numarasının 228'den 208'e düşmesi, tamamlanan her zincir başına

$$a = \frac{228 - 208}{4} = 5$$

alfa bozunması gerektirir. Atom numarası bilançosu ayrıca iki beta eksi bozunması olduğunu gösterir; dolayısıyla toplam çekirdek tepkimesi denklemi şöyledir:



Her alfa parçacığı sonunda bir helyum-4 atomuna, ${}^4\text{He}$, SMILES [4He], dönüşür. Dolayısıyla tamamlanan her zincir beş helyum atomu üretir.

Toryum-228'in 20.0 yıl boyunca bozunan kesri şöyledir:

$$f = 1 - \exp(-\lambda t) = 1 - 2^{-t/t_{1/2}} = 1 - 2^{-20.0/1.91} = 0.9992955.$$

Ara nüklitlerin yarı ömürleri kısa olduğundan, bozunan her toryum-228 atomunun zincirini tamamladığını yaklaşık olarak kabul ederiz. $M({}^{228}\text{Th}) \approx 228 \text{ g mol}^{-1}$ kullanıldığında,

$$n_{\text{He}} = 5 \left(\frac{1.00 \text{ g}}{228 \text{ g mol}^{-1}} \right) (0.9992955) = 0.0219144 \text{ mol}.$$

Belirtilen sıcaklık ve basınçta,

$$\begin{aligned}
 V_{\text{He}} &= (0.0219144 \text{ mol})(22.4 \times 10^3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}) \\
 &= 490.882 \text{ cm}^3 \\
 &= \boxed{4.91 \times 10^2 \text{ cm}^3}.
 \end{aligned}$$

3.5

İzole edilmiş bir radyonüklidin aktivitesi $A = \lambda N$ olur. Dolayısıyla,

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

Değerler yerine konulduğunda,

$$t_{1/2} = \frac{(1.50 \times 10^{10})(\ln 2)}{3440 \text{ min}^{-1}} = 3.02244 \times 10^6 \text{ min}.$$

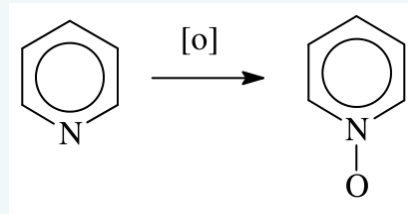
Yıla dönüştürüldüğünde,

$$t_{1/2} = \frac{3.02244 \times 10^6}{60 \times 24 \times 365} \text{ years} = \boxed{5.75 \text{ years}}.$$

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

Soru 4: L ligandının demir ve krom kompleksleri

L ligandı birçok geçiş metaliyle kompleks oluşturabilir. **L**, bir bipyridin, buzlu asetik asit ve hidrojen peroksit karışımının 70 – 80 °C'ye ısıtılıp bu sıcaklıkta 3 saat tutulmasıyla sentezlenir. Son ürün **L**, ince iğneler hâlinde kristallenir ve molekül kütlesi 188'dir. Piridin ile gerçekleşen benzer bir tepkime şöyledir:



L'nin Fe ve Cr ile oluşturduğu komplekslerin formülleri sırasıyla $\text{FeL}_m(\text{ClO}_4)_n \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**A**) ve $\text{CrL}_x\text{Cl}_y(\text{ClO}_4)_z \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**B**) şeklindedir. Bunların element analizleri ve fiziksel özellikleri Tablo 4a ve 4b'de verilmiştir. Renk ile dalga boyu arasındaki ilişki Tablo 4c'de verilmiştir.

Tablo 4a: Element analizleri.

Kompleks	Element analizleri, (kütlece %)
A	Fe 5.740, C 37.030, H 3.090, Cl 10.940, N 8.640
B	Cr 8.440, C 38.930, H 2.920, Cl 17.250, N 9.080

Aşağıdaki verileri kullanınız:

Atom numarası: Cr = 24, Fe = 26

Bağıl atom kütlesi: H = 1, C = 12, N = 14, O = 16, Cl = 35.45, Cr = 52, Fe = 55.8

Tablo 4b: Fiziksel özellikler

Kompleks	Manyetik moment, μ B.M.	Renk
A	6.13	Sarı
B	Ölçülmemiş	Mor

Tablo 4c Dalga boyu ile renk arasındaki ilişki.

Dalga boyu (nm) ve soğurulan renk	Tamamlayıcı renk
400 (mor)	Sarı yeşil
450 (mavi)	Sarı
490 (mavi yeşil)	Turuncu
500 (yeşil)	Kırmızı
570 (sarı yeşil)	Mor
580 (sarı)	Mavi
600 (turuncu)	Mavi yeşil
650 (kırmızı)	Yeşil

4.1 L'nin molekül formülünü yazınız.

4.2 L iki dişli bir şelat ligandı ise kullanılan bipiridin yapısını çizin. L'nin yapısını da çizin.

4.3 L ligandının herhangi bir yükü, yani net yükü var mıdır?

4.4 Bir L molekülünün metal iyonuna (M) bağlanmasıyla oluşan yapıyı çizin.

4.5 Tablo 4a'daki verilerden A'nın basit formülünü belirleyiniz. $\text{FeL}_m(\text{ClO}_4)_n \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ formülündeki m ve n değerleri nedir? A'nın tam formülünü alışımlı IUPAC gösterimiyle yazınız. A suda çözündüğünde katyonun anyona oranı nedir?

4.6 A'daki Fe'nin yükseltgenme basamağı nedir? Kompleksteki Fe iyonunda kaç d-elektronu bulunur? Bu kompleks için mümkün olan yüksek spinli ve düşük spinli elektron dizilimlerini yazınız. Yüksek spinli ve düşük spinli dizilimlerden hangisi doğrudur? Cevabınızı destekleyen en güçlü kanıt nedir?

4.7 Tablo 4c'den A'nın λ_{max} (nm) değerini tahmin ediniz.

4.8 B'nin ayrıntılı analizi, Cr^{3+} iyonu içerdiğini göstermektedir. Bu bileşiğin 'yalnızca spinden kaynaklanan' manyetik momentini hesaplayınız.

4.9 B bileşiği 1 : 1 tipi bir elektrolittir. B'nin basit formülünü ve $\text{CrL}_x\text{Cl}_y(\text{ClO}_4)_z \cdot \text{H}_2\text{O}$ formülündeki x, y, z değerlerini belirleyiniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

Yapıların adları ve SMILES gösterimleri çözümün ilgili kısımlarında verilmiştir.

- 4.1** $\text{L} = \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$.
- 4.2** Başlangıç maddesi **2,2'-bipiridin**; L ise **2,2'-bipiridin N,N'-dioksit**.

- **4.3 L'nin net yükü sıfırdır.**
- **4.4** Her iki N-oksit oksijen atomu da aynı metal iyonuna koordine olur; böylece O, O' üzerinden şelat oluşturan bir ligand ve **yedi üyeli bir şelat halkası** oluşur.
- **4.5** Basit formül $C_{30}H_{30}Cl_3FeN_6O_{21}$ şeklindedir.

$$m = 3, \quad n = 3, \quad A = [Fe(C_{10}H_8N_2O_2)_3](ClO_4)_3 \cdot 3 H_2O$$

Katyonun anyona oranı $1 : 3$ şeklindedir.

- **4.6** Demirin yükseltgenme basamağı $+3$, elektron dizilimi ise d^5 şeklindedir. Mümkün olan oktahedral dizilimler, yüksek spinli $t_{2g}^3 e_g^2$ ve düşük spinli $t_{2g}^5 e_g^0$ dizilimleridir. **A yüksek spinlidir**; ölçülen 6.13 B.M. manyetik moment değeri bunu destekler.
- **4.7** $\lambda_{max} \approx 450 \text{ nm}$.
- **4.8** $\mu_{so} = \sqrt{15} \mu_B = 3.87 \text{ B. M.}$.
- **4.9** Basit formül $C_{20}H_{18}Cl_3CrN_4O_9$ şeklindedir.

$$x = 2, \quad y = 2, \quad z = 1, \quad B = [Cr(C_{10}H_8N_2O_2)_2Cl_2]ClO_4 \cdot H_2O$$

Çözüm

Aşağıdaki koordinasyon SMILES gösterimlerinde $\rightarrow$ ve $\leftarrow$, donör atomdan metale yönelen datif bağları belirtir. Koordinasyon geometrisi ayrıca açıklanmıştır.

4.1 — L'nin molekül formülü

SMILES gösterimi $n1cccc1$ olan piridin molekül formülü C_5H_5N şeklindedir. İki piridin halkasının bir karbon–karbon bağıyla birleştirilmesi, her halkadan bir hidrojenin yerini alarak $C_{10}H_8N_2$ bipiridin formülünü verir.

Bunun bağıl molekül kütlesi

$$M_r(\text{bipiridin}) = 10(12) + 8(1) + 2(14) = 156.$$

Gösterilen tepkime, piridini SMILES gösterimi $[O-][n+]1cccc1$ olan **piridin N-oksit**e dönüştürür. Bipiridin için kütle artışı

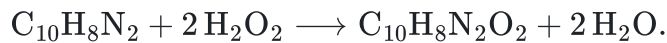
$$188 - 156 = 32 = 2(16),$$

olduğundan her iki azot atomu da yükseltgenir ve iki oksijen atomu eklenir:

$$L = C_{10}H_8N_2O_2.$$

Ligand, SMILES gösterimi $[O-][n+]1cccc1-c1cccc[n+]1[O-]$ olan **2,2'-bipiridin N,N'-dioksit**tir.

Toplam yükseltgenme tepkimesi şu şekilde denkleştirilir:



Burada SMILES gösterimi oo olan hidrojen peroksit yükseltgen; SMILES gösterimi $CC(=O)O$ olan asetik asit tepkime ortamı; SMILES gösterimi O olan su ise birlikte oluşan üründür.

4.2 — Başlangıç maddesinin ve L'nin yapıları

Başlangıç maddesi, SMILES gösterimi $n1cccc1-c1ccccn1$ olan **2,2'-bipiridin**dir.

Yapısını çizmek için:

- Altı üyeli iki aromatik piridin halkası çiziniz.
- Her halkadaki azotu 1 konumu olarak numaralandırınız.
- Bir halkanın 2 numaralı karbonunu doğrudan diğer halkanın 2' numaralı karbonuna bağlayınız.

L''yi çizmek için bu iskeleti koruyup her halka azotuna bir oksijen atomu bağlayınız ve her N-oksit grubunu $N^+ - O^-$ şeklinde gösteriniz. SMILES gösterimi [O-][n+]1cccc1-c1cccc[n+]1[O-] şeklindedir.

2,2' bağlantısı, halkalar arası bağ etrafında dönmeye olanak tanıyarak iki oksijen donörünün aynı metal iyonuna bağlanmaya uygun bir konformasyona gelmesini sağlar.

4.3 — L'nin yükü

Her N-oksit grubunda formal yükü pozitif olan bir azot ve formal yükü negatif olan bir oksijen bulunur. Dolayısıyla

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

Ligand bir bütün olarak elektriksel açıdan nötrdür.

4.4 — Bir L molekülünün koordinasyonu

Her iki oksijen atomu da aynı metal iyonuna ortaklanmamış elektron çiftlerini verir. Dolayısıyla **L**, bir $\kappa^2 O, O'$ ligandır.

Genel bir **metal-L şelat parçasının** datif bağ içeren SMILES gösterimi şöyledir:



Joker karakter *, M'yi temsil eder; bu genel parçada metalin kimliği, yükü ve diğer ligandları belirtilmemiştir.

Çizim için N-oksit gruplarını metale doğru yöneltiniz ve her oksijenden M'ye bir koordinasyon bağı çiziniz. Kapalı şelat halkası boyunca ilerlenirse şu sıra elde edilir:

M → birinci oksijen → birinci azot → karbon 2 → karbon 2' → ikinci azot → ikinci oksijen → M.

Dolayısıyla **şelat halkasında yedi atom** bulunur. Metale bağlanma oksijen üzerinden gerçekleşir.

4.5 — A'nın bileşimi ve formülü

100.000 g bir örnek alalım. Demirin madde miktarı

$$n_{Fe} = \frac{5.740 \text{ g}}{55.8 \text{ g mol}^{-1}} = 0.10287 \text{ mol}.$$

Her ligand on karbon atomu içerdiğinden

$$n_L = \frac{37.030 \text{ g}}{10(12) \text{ g mol}^{-1}} = 0.30858 \text{ mol}.$$

Buna göre,

$$m = \frac{n_L}{n_{Fe}} = \frac{0.30858}{0.10287} \approx \boxed{3}.$$

A'nın verilen formülündeki klorun tamamı perklorata aittir:

$$n = \frac{10.940/35.45}{5.740/55.8} = 3.0000 \approx \boxed{3}.$$

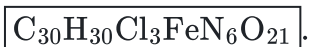
Analizi tamamlamak için, farktan hesaplanan oksijen yüzdesi

$$w_O = 100 - (5.740 + 37.030 + 3.090 + 10.940 + 8.640) = 34.560\%.$$

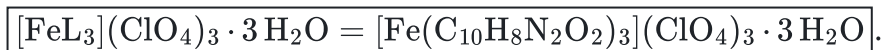
Elementlerin madde miktarlarının demirin madde miktarına bölünmesiyle şu değerler elde edilir:

Element	Fe'ye göre atom oranı
Fe	1.000
C	29.998
H	30.039
Cl	3.000
N	5.999
O	20.998

Böylece basit formül



Üç adet iki dişli ligand, altı oksijen donörü sağlayarak yaklaşık oktahedral bir kompleks katyon oluşturur. Tam koordinasyon formülü



Adı **tris(2,2'-bipiridin N,N'-dioksit)demir(III) perklorat trihidrat**, SMILES gösterimi ise şöyledir:

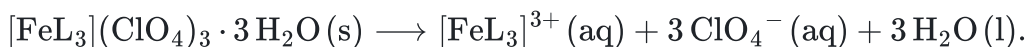
[Fe+3]123(<-[O-][n+]4cccc4-c4cccc[n+]4[O-]->1)(<-[O-][n+]4cccc4-c4cccc[n+]4[O-]->2)<-[O-][n+]4cccc4-c4cccc[n+]4[O-]->3.[O-]Cl(=O)(=O)=O.[O-]Cl(=O)(=O)=O.[O-]Cl(=O)(=O)=O.O.O.O

Tris(L)demir(III) katyonu, ilk bağlantılı bileşendir:

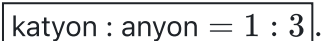
[Fe+3]123(<-[O-][n+]4cccc4-c4cccc[n+]4[O-]->1)(<-[O-][n+]4cccc4-c4cccc[n+]4[O-]->2)<-[O-][n+]4cccc4-c4cccc[n+]4[O-]->3

Karşı iyon, SMILES gösterimi [O-]Cl(=O)(=O)=O olan **perklorat**, ClO_4^- , iyonudur.

Çözünme şu şekilde gösterilir:



Dolayısıyla,



4.6 — Demirin yükseltgenme basamağı, elektron dizilimi ve spini

Üç perklorat iyonunun toplam yükü -3 olur. Her **L** nötr olduğundan demirin yükseltgenme basamağı



Metal, SMILES gösterimi [Fe+3] olan **demir(III)**, Fe^{3+} , iyonudur. *d*-elektronlarının sayısı

$$26 - 3 - 18 = 5,$$

olduğundan bu bir d^5 iyonudur.

Yaklaşık oktahedral kompleks için olası durumlar şöyledir:

Durum	Elektron dizilimi	t_{2g} doluluğu	e_g doluluğu	Eşleşmemiş elektronlar
Yüksek spin	$t_{2g}^3 e_g^2$	$(\uparrow)(\uparrow)(\uparrow)$	$(\uparrow)(\uparrow)$	5
Düşük spin	$t_{2g}^5 e_g^0$	$(\uparrow\downarrow)(\uparrow\downarrow)(\uparrow)$	$() ()$	1

u eşleşmemiş elektron için yalnızca spinden kaynaklanan manyetik moment

$$\mu_{so} = \sqrt{u(u+2)} \mu_B.$$

Buna göre

$$\mu_{HS} = \sqrt{5(7)} \mu_B = 5.92 \text{ B. M.},$$

iken

$$\mu_{LS} = \sqrt{1(3)} \mu_B = 1.73 \text{ B. M..}$$

Ölçülen 6.13 B. M. moment değeri, beş eşleşmemiş elektron için öngörülen değere yakındır. Dolayısıyla,

$$\boxed{\text{A yüksek spinli demir(III) içerir, } t_{2g}^3 e_g^2}.$$

En güçlü kanıt, **ölçülen manyetik moment** tir.

4.7 — A'nın soğurma maksimumu

Gözlenen renk sarıdır. Tablo 4c, sarının 450 nm dalga boyunda soğurulan mavi ışığın tamamlayıcı rengi olduğunu gösterir. Dolayısıyla,

$$\boxed{\lambda_{\max} \approx 450 \text{ nm}}.$$

Bu, verilen renk tablosundan elde edilen tahmini değerdir.

4.8 — B'nin yalnızca spinden kaynaklanan manyetik momenti

SMILES gösterimi $[\text{Cr}+3]$ olan **krom(III)**, Cr^{3+} , iyonunun

$$24 - 3 - 18 = 3$$

d -elektronu vardır.

Oktahedral bir alanda elektron dizilimi $t_{2g}^3 e_g^0$ şeklindedir ve her t_{2g} orbitalinde bir elektron bulunur. Dolayısıyla üç eşleşmemiş elektron vardır:

$$\mu_{so} = \sqrt{3(3+2)} \mu_B = \sqrt{15} \mu_B = \boxed{3.87 \text{ B. M.}}.$$

4.9 — B'nin bileşimi ve formülü

Yine 100.000 g bir örnek kullanıldığında,

$$n_{\text{Cr}} = \frac{8.440}{52} = 0.16231 \text{ mol.}$$

Karbon analizinden elde edilen ligandın kroma oranı

$$x = \frac{38.930/(10 \times 12)}{8.440/52} = 1.9988 \approx \boxed{2}.$$

Krom atomu başına toplam klor atomu sayısı

$$y + z = \frac{17.250/35.45}{8.440/52} = 2.9980 \approx 3.$$

Farktan hesaplanan oksijen yüzdesi

$$w_O = 100 - (8.440 + 38.930 + 2.920 + 17.250 + 9.080) = 23.380\%.$$

Tüm elementlerin oranları şöyledir:

Element	Cr'ye göre atom oranı
Cr	1.000
C	19.988
H	17.991
Cl	2.998
N	3.996
O	9.003

Böylece

$$\boxed{\text{B'nin basit formülü} = \text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{Cl}_3\text{CrN}_4\text{O}_9}.$$

İki ligand dört oksijen atomu, su ise bir oksijen atomu sağlar. Kalan dört oksijen atomu bir perklorata aittir:

$$4 + 1 + 4z = 9 \implies \boxed{z = 1}.$$

$y + z = 3$ olduğundan,

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

Bu sonuç, elektrolit bilgisiyle uyumludur. İki nötr ligand ve SMILES gösterimi $[\text{Cl}-]$ olan koordine olmuş iki **klorür iyonu**, yükü

$$+3 + 2(0) + 2(-1) = +1.$$

olan bir kompleks katyon oluşturur. Bir perklorat karşı iyonu ile 1 : 1 tipi bir elektrolit elde edilir:

$$\boxed{\text{B} = [\text{CrL}_2\text{Cl}_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = [\text{Cr}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{Cl}_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}.$$

Bileşik, **bis(2,2'-bipiridin N,N'-dioksit)dikloridokrom(III) perklorat monohidrat** olup SMILES gösterimi şöyledir:

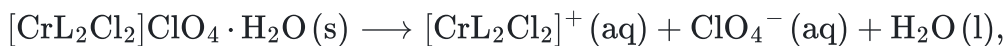
[Cr+3]12(<-[Cl-])(<-[Cl-])(<-[O-][n+]3ccccc3-c3cccc[n+]3[O-]->1)<-[O-][n+]3ccccc3-c3cccc[n+]3[O-]->2.[O-]Cl(=O)(=O)=O.O

Bis(L)dikloridokrom(III) katyonunun SMILES gösterimi şöyledir:

[Cr+3]12(<-[Cl-])(<-[Cl-])(<-[O-][n+]3ccccc3-c3cccc[n+]3[O-]->1)<-[O-][n+]3ccccc3-c3cccc[n+]3[O-]->2

Dört oksijen donörü ve iki klorido donörü yaklaşık oktahedral koordinasyon oluşturur. Verilen bilgiler, klorido ligandlarının cis ya da trans düzenlenmelerinden hangisinin bulunduğunu belirlemez.

Çözünme denklemi



olup katyonun anyona oranının 1 : 1 olduğunu doğrular.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 5: Rosaceae tohumlarından elde edilen glikozit A

Rosaceae tohumlarında bulunan glikozit **A** ($C_{20}H_{27}NO_{11}$), Benedict veya Fehling çözeltileriyle negatif sonuç verir. **A**'nın enzimatik hidrolizi (-) **B**, C_8H_7NO ve **C**, $C_{12}H_{22}O_{11}$ verirken, tam asit hidrolizi organik ürünler olarak (+) **D**, $C_6H_{12}O_6$ ve (-) **E**, $C_8H_8O_3$ verir.

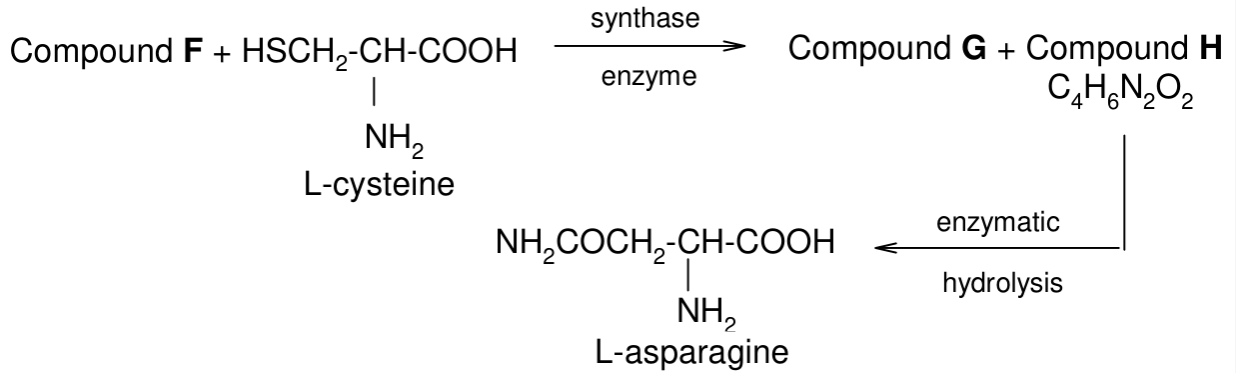
C, bir β -glikozidik bağ içerir ve Benedict veya Fehling çözeltilisiyle pozitif sonuç verir. **C**'nin MeI/Ag₂O ile metillenmesiyle $C_{20}H_{38}O_{11}$ elde edilir; bu bileşiğin asidik hidrolizi 2,3,4-tri-O-metil-D-glukopiranoz ve 2,3,4,6-tetra-O-metil-D-glukopiranoz verir.

($\pm$)**B**, benzaldehidin önce NaHSO₃, ardından NaCN ile tepkimeye sokulmasıyla hazırlanabilir.

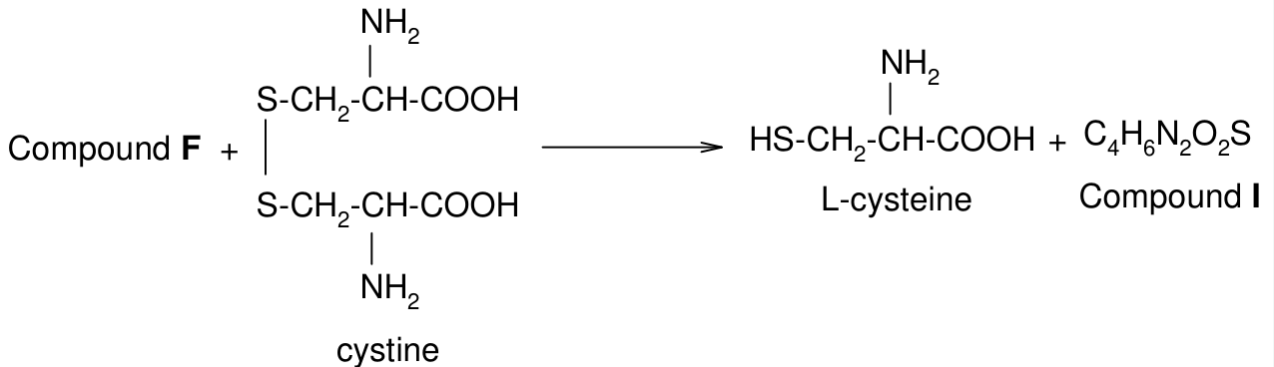
($\pm$)**B**'nin asidik hidrolizi ($\pm$)**E**, $C_8H_8O_3$ verir.

5.1 A – D'nin yapılarını, **B** hariç Haworth izdüşümünde, uygun stereokimyalarıyla yazınız.

Glikozit **A**'nın toksik olduğu saptanmıştır ve bu toksisitenin hidroliz koşullarında açığa çıkan, son derece toksik **F** bileşiğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. **F** bileşiğinin bitkide detoksifikasyonuna aşağıdaki tepkimeler eşlik edebilir (stereokimya gösterilmemiştir).



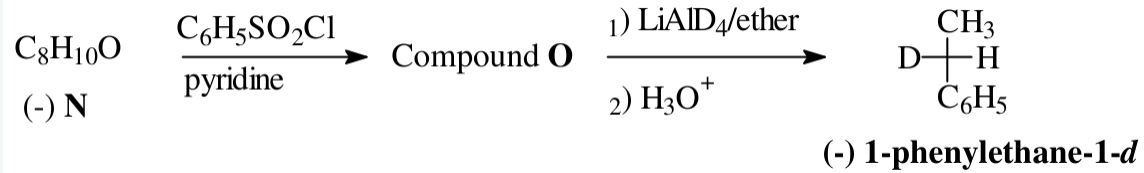
İnsan vücudundaki az miktarda **F** bileşiğinin, sistinle doğrudan tepkimeye girerek L-sistein ve idrarla atılan **I**, $C_4H_6N_2O_2S$ bileşiğini oluşturması yoluyla detoksifiye edildiği düşünülmektedir (stereokimya gösterilmemiştir).



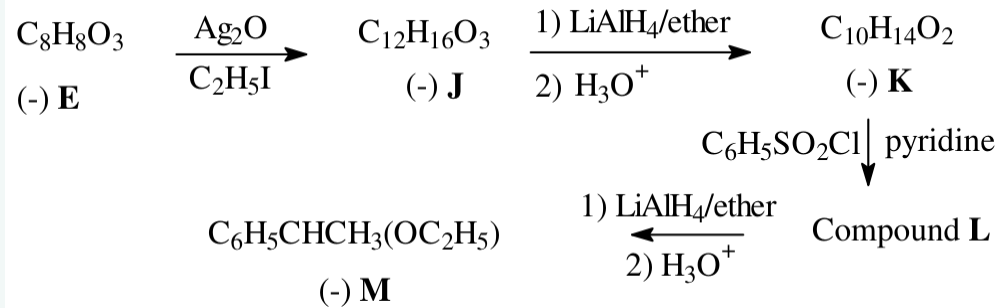
I bileşiğinin IR spektrumunda 2150-2250 cm^{-1} aralığında soğurma görülmez; ancak 1640 cm^{-1} 'de bir bant ve karboksil grubuna ait bantlar gözlenir.

5.2 F ve **G** bileşiklerinin molekül formüllerini, **H** ve **I** bileşiklerinin yapı formüllerini yazınız ve **H**'nin stereokimyasını belirtiniz. (Tablo 5.1, yapının belirlenmesinde yararlı olabilir.)

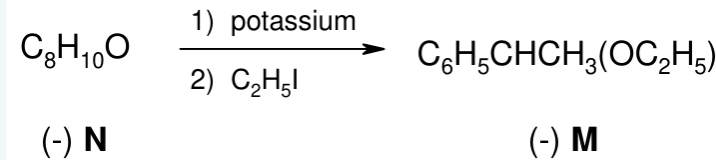
(-)-1-Feniletan-1-*d*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHDCH}_3$, optikçe aktif biçimde hazırlanabilir ve optik çevirme değerinin büyüklüğü nispeten yüksektir; $[\alpha]_D$ değeri -0.6'ya eşittir.



(-)-1-Feniletan-1-*d*'nin mutlak konfigürasyonu, aşağıdaki tepkimeler aracılığıyla (-) **E** ile ilişkilendirilir.



(-) **M** bileşiği, **N** bileşiğinden aşağıdaki şekilde de elde edilebilir.



5.3 (-) **E**'nin mutlak konfigürasyonunu ve tepkime dizisindeki her ara ürünün (**J – O**) yapısını ve konfigürasyonunu, cevap kâğıdında belirtildiği gibi uygun *R*, *S* atamasını yaparak belirleyiniz.

5.4 O bileşiğinin 1-feniletan-1-*d*'ye dönüşümünde rol oynayan mekanizmayı seçiniz.

Tablo 5.1 Karakteristik Kızılötesi Soğurmaları

Gerilme Titreşimi	Bölge (cm^{-1})	Gerilme Titreşimi	Bölge (cm^{-1})
C–H (alkan)	2850-2960	O–H (serbest alkol)	3400-3600
C–H (alken)	3020-3100	O–H (H-bağlı alkol)	3300-3500
C=C	1650-1670	O–H (asit)	2500-3100
C–H (alkin)	3300	C–O	1030-1150
C≡C	2100-2260	NH, NH ₂	3310-3550
C–H (aromatikler)	3030	C–N	1030, 1230
C=C (aromatikler)	1500-1600	C=N	1600-1700

Gerilme Titreşimi	Bölge (cm ⁻¹)	Gerilme Titreşimi	Bölge (cm ⁻¹)
C–H (aldehit)	2700-2775, 2820-2900	C≡N	2210-2260
C=O	1670-1780		

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **5.1: A**, geleneksel olarak (*R*)-mandelonitrilin β-D-gentiyobiyozidi olan **amigdalın** olarak tanımlanır. **B**, (*R*)-mandelonitrildir. **C**, β-D-glukopiranozil-(1 → 6)-D-glukopiranoz olan **gentiyobiyozdur**. **D**, **D-glukozdur**.
- **5.2: F**, hidrojen siyanür, HCN; **G**, hidrojen sülfür, H₂S'dir. **H**, *S* konfigürasyonuna sahip **β-siyano-L-alanindir**. **I**, **2-amino-4,5-dihidro-1,3-tiyazol-4-karboksilik asit** veya eşdeğer olarak bunun 2-iminotiyazolidin tautomeridir.
- **5.3:** Konfigürasyonlar $E : R, J : R, K : R, L : R, M : S, N : S, O : S$ şeklindedir. Yapıları aşağıda belirtilmiştir.
- **5.4:** Benzilik karbonda ters dönmeyle gerçekleşen **döterürün S_N2 yer değiştirmesi**, (*R*)-1-feniletan-1-*d* verir.

Aşağıdaki SMILES gösterimleri yapıları belirtir. İndirgen şekerler **C** ve **D** için, indirgen uçta β anomeri gösterilmiştir; serbest anomerik merkezleri mutarotasyona uğrayabilir.

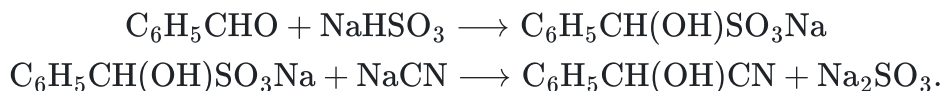
Bileşik	Adı ve stereokimyasal SMILES gösterimi
A	Amigdalın, (<i>R</i>)-mandelonitril β-D-gentiyobiyozit: <chem>N#C[C@H](O[C@@H]1O[C@H](CO[C@@H]2O[C@H](CO)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H]2O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H]1O)c1ccccc1</chem>
B	(<i>R</i>)-Mandelonitril: <chem>N#C[C@H](O)c1ccccc1</chem>
C	Gentiyobiyoz: <chem>O[C@@H]1O[C@H](CO[C@@H]2O[C@H](CO)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H]2O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H]1O</chem>
D	D-Glukoz, β-D-glukopiranoz gösterilmiştir: <chem>O[C@@H]1O[C@H](CO)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H]1O</chem>
E	(<i>R</i>)-Mandelik asit: <chem>O=C(O)[C@H](O)c1ccccc1</chem>
F	Hidrojen siyanür: <chem>C#N</chem>
G	Hidrojen sülfür: <chem>S</chem>
H	β-Siyano-L-alanin, (<i>S</i>)-2-amino-3-siyanopropanoik asit: <chem>N[C@@H](CC#N)C(=O)O</chem>
I	(4 <i>R</i>)-2-Amino-4,5-dihidro-1,3-tiyazol-4-karboksilik asit: <chem>NC1=N[C@@H](CS1)C(=O)O</chem>
J	Etil (<i>R</i>)-2-etoksi-2-fenilasetat: <chem>CCOC(=O)[C@H](OCC)c1ccccc1</chem>
K	(<i>R</i>)-2-Etoksi-2-feniletan-1-ol: <chem>OC[C@H](OCC)c1ccccc1</chem>
L	(<i>R</i>)-2-Etoksi-2-feniletan-1-ol: <chem>CCO[C@@H](COS(=O)(=O)c1ccccc1)c1ccccc1</chem>
M	(<i>S</i>)-1-Etoksi-1-feniletan: <chem>C[C@H](OCC)c1ccccc1</chem>
N	(<i>S</i>)-1-Feniletanol: <chem>C[C@H](O)c1ccccc1</chem>
O	(<i>S</i>)-1-Feniletan-1-ol: <chem>C[C@H](OS(=O)(=O)c1ccccc1)c1ccccc1</chem>

Bileşik	Adı ve stereokimyasal SMILES gösterimi
İzotopik ürün	(R)-1-Feniletan-1-d: [2H][C@H](C)c1ccccc1

Çözüm

5.1 — Aglikonun ve şekerlerin belirlenmesi

Benzaldehit, O=Cc1ccccc1, bir bisülfite katılma bileşiği oluşturur; bu bileşik daha sonra benzaldehidin siyanohidrinine dönüştürülür:



Burada kullanılan türler sodyum hidrojen sülfite [Na+].[O-]S(=O)O, sodyum siyanür [Na+].[C-]#N, sodyum hidroksi(fenil)metansülfonat [Na+].[O-]S(=O)(=O)C(O)c1ccccc1 ve sodyum sülfite [Na+].[O-]S(=O)[O-] tir.

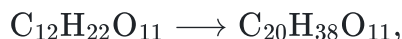
Başlangıçta düzlemsel olan karbonilin her iki yüzüne de saldırı gerçekleşmesi, rasemik mandelonitril, N#CC(O)c1ccccc1, verir. Dolayısıyla **B**, mandelonitrildir. Nitril grubunun hidrolizi mandelik asit verir:



Bu işlem, rasemik **B**'yi rasemik mandelik aside, O=C(O)C(O)c1ccccc1, dönüştürür. Doğal kaynaktan elde edilen **B** ve **E**'nin mutlak konfigürasyonları **5.3**'te belirlenmektedir.

Metilleme analizinin her iki ürünü de D-glukopiranoz türevidir. Dolayısıyla **C**, iki D-glukoz birimi içerir ve **D**, D-glukozdur.

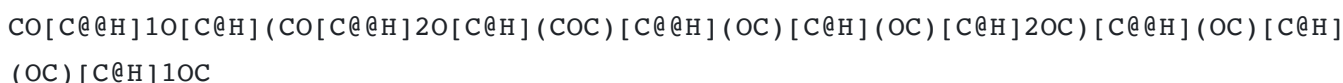
Metilleme sırasında her serbest hidroksil bir metil etere dönüşür. Formüldeki değişim



şeklinde; bu, her biri bir CH_2 ekleyen sekiz adet OH grubunun OCH_3 ile değiştirilmesine karşılık gelir. Denkleştirilmiş metilleme tepkimesi şöyledir:



Metillenmiş ürün olan **okta-O-metilgentiyobiyoz**, β metil-glikozit uç grubuyla şu şekilde gösterilir:



Asit hidrolizi şu ürünleri verir:

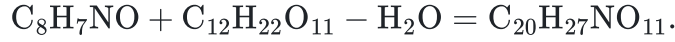
- **2,3,4-Tri-O-metil-D-glukopiranoz**, β anomeri gösterilmiştir: O[C@H]1O[C@H](CO)[C@H](OC)[C@H](OC)[C@H]1OC.
- **2,3,4,6-Tetra-O-metil-D-glukopiranoz**, β anomeri gösterilmiştir: O[C@H]1O[C@H](COC)[C@H](OC)[C@H](OC)[C@H]1OC.

İlk üründe 6 konumunda metillenme yoktur; çünkü bu oksijen başlangıçta şekerler arasındaki bağda yer almaktaydı. İkinci glukozun 2, 3, 4 ve 6 konumlarında serbest hidroksilleri bulunuyordu. Dolayısıyla bağ 1 → 6 bağıdır; verilen β konfigürasyonu, **C**'nin **gentiyobiyoz** olduğunu gösterir.

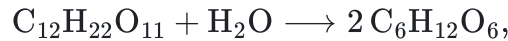
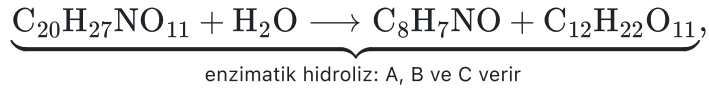
Hidroliz, başlangıçta serbest olan anomerik hidroksile bağlanan metil grubunu da uzaklaştırarak metanol açığa çıkarır:



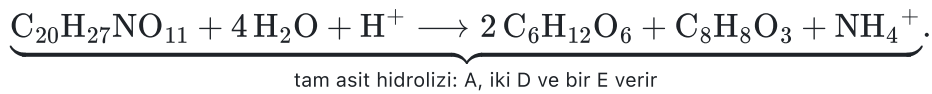
C''nin indirgen özelliği, anomerik merkezlerden birinin hemiasetal olarak kaldığını gösterir. **A'**'da bu merkez, mandelonitrilin hidroksil oksijenine bağlanarak asetale dönüşmüştür. Bu nedenle **A** indirgen değildir. Formülü, **B** ve **C'**'nin kondenzasyonu ile uyumludur:



Hidroliz tepkimeleri aşağıdaki şekilde denkleştirilir:



ve nitril hidrolizi de dahil edildiğinde,

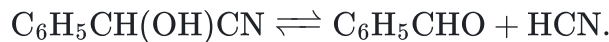


Haworth gösterimlerinin açıklamaları. Her glukopiranoz halkasını, halka oksijeni sağ üstte ve C1 sağda olacak şekilde çiziniz. Her D-glukoz biriminde C5'teki hidroksimetil sübstitüenti **yukarı**, C2, C3 ve C4'teki sübstitüentler ise sırasıyla **aşağı**, **yukarı** ve **aşağı** yönelir.

- **C'**'de, indirgen olmayan glukozun C1–O bağı **yukarı** yönelir ve indirgen glukozun O6 atomuna bağlanır. İndirgen glukozun C1–OH grubu aşağı, α, veya yukarı, β, yönelebilir.
- **A'**'nın geleneksel yapısında, indirgen birimin C1–O bağı da **yukarı** yönelir ve bu oksijen (*R*)-mandelonitrilin karbonuna bağlanır.
- **D'**'de C1–OH aşağı veya yukarı yönelebilir. α-D-glukopiranoz alternatifi $O[C@H]1O[C@H](CO)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H]1O$ şeklindedir.
- **B** için, CN üstte, fenil altta, H solda ve OH sağda olacak şekilde bir Fischer izdüşümü kullanınız. Bu, *R* konfigürasyonudur.

5.2 — Toksik bileşik ve detoksifikasyon ürünleri

Mandelonitril, benzaldehit ve hidrojen siyanüre ayrışabilir:



Dolayısıyla **F = HCN**. Glikozit hidrolizinin bu ayrışmayla birleştirilmesi şu denklemi verir:



Bitkideki tepkime, L-sisteinin sülfhidril grubunu bir siyano grubuyla değiştirir:



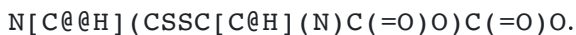
Burada NCCH₂, N≡C–CH₂ anlamına gelir. Dolayısıyla **G = H₂S** ve **H**, β-siyano-L-alanindir.

L-Sistein, $N[C@@H](CS)C(=O)O$ şeklindedir. Yan zincirdeki yer değiştirme sırasında α-karbonunun uzaysal düzenlenmesi korunur. Bu nedenle **H**, **L**, yani *S* amino asididir. Fischer izdüşümünde COOH üstte, CH₂CN altta, NH₂ solda ve H sağda yer alır.

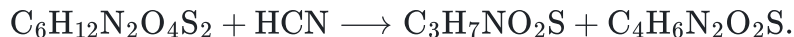
Nitrilin hidratasyonu L-asparajin, $N[C@@H](CC(N)=O)C(=O)O$, verir:



İnsandaki detoksifikasyon tepkimesi için L-sistin'in gösterimi şöyledir:



Toplam denkleştirilmiş tepkime şöyledir:



Siyanür, disülfitteki bir kükürt atomuna saldırarak sistein ve **S-siyano-L-sistein**, $\text{N}[\text{C}@\text{H}] (\text{CSC}\# \text{N})\text{C}(=\text{O})\text{O}$, oluşturur. Ardından amino grubu, siyano karbonuna molekül içi saldırı yaparak beş üyeli bir halka oluşturabilir.

I için,

$$\text{DBE} = \frac{2(4) + 2 + 2 - 6}{2} = 3.$$

Bu üç doymamışlık derecesi, bir karboksil karbonili, bir halka ve bir $\text{C}=\text{N}$ bağıyla açıklanır. Nitril soğurmasının bulunmaması ve verilen $1600\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ imin aralığı içindeki 1640 cm^{-1} bandı, bu halkalı amidin yapısını destekler.

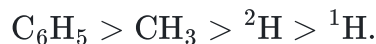
Halkadaki sıralama kükürt–amidin karbonu–azot–karboksil taşıyan karbon–metilen şeklindedir. I, şu iki biçimden biriyle yazılabilir:

- **2-Amino-4,5-dihidro-1,3-tiyazol-4-karboksilik asit:** $\text{NC1}=\text{N}[\text{C}@\text{H}] (\text{CS1})\text{C}(=\text{O})\text{O}.$
- Bunun tautomeri olan **2-iminotiyazolidin-4-karboksilik asit:** $\text{N}=\text{C1N}[\text{C}@\text{H}] (\text{CS1})\text{C}(=\text{O})\text{O}.$

Korunan sistein stereomerkezi *R*'dir; ancak soruda açıkça yalnızca **H** için stereokimya istenmektedir.

5.3 — Mutlak konfigürasyonlar ve ara ürünler

Önce gösterilen döteryumlu ürünün konfigürasyonunu atayalım. CIP öncelikleri şöyledir:

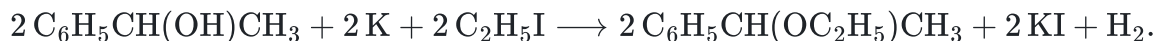


Fenil metilden daha yüksek önceliğe sahiptir; çünkü bağlı olduğu karbon değerlendirilirken karbon komşuları karşılaştırmaya girer, metilin komşuları ise hidrojenlerdir. Döteryum, izotop kütlesi nedeniyle protiyumdan daha yüksek önceliğe sahiptir.

Verilen Fischer izdüşümünde metil üstte, fenil altta, D solda ve H sağdadır. En düşük öncelikli H gözlemciye doğru yöneldiğinden, görünen dönüş yönünün tersi alındığında *R* elde edilir.

Döterür, **O**'nun sülfonat grubunu ters dönmeye yerinden çıkarır. Dolayısıyla **O**, *S*'dir. **N**'nin sülfonillenmesi, stereojenik karbon–oksijen bağı kırılmadan oksijen üzerinde değişiklik yapar; bu nedenle **N** de *S*'dir.

N'den **M**'ye giden yol, oksijenin alkilasyonudur. Bu işlem de stereomerkezi korur:

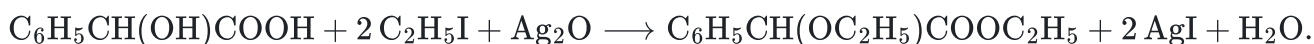


Dolayısıyla **M**, *S*'dir.

Şimdi diğer yolu izleyelim.

1. **E → J: her iki asidik O–H grubunun etillenmesi**

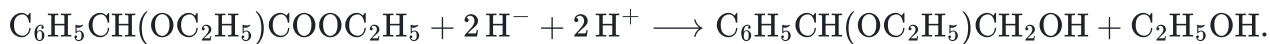
Alkol bir etil etere, karboksilik asit ise bir etil estere dönüşür:



Stereojenik karbondaki hiçbir bağda yer değiştirme olmaz.

2. J → K: esterin indirgenmesi

Ester grubu CH_2OH 'a dönüşürken etil eter değişmeden kalır. İndirgeme ve tepkime sonrası işlemler için denkleştirilmiş net denklem şöyledir:

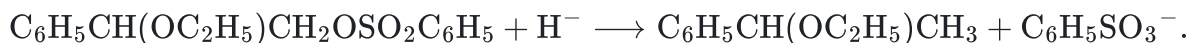


Hidrür ve asit ayrı aşamalarda eklenir.

3. K → L: birincil alkolün sülfonillenmesi



4. L → M: birincil sülfonatin hidrojenle değiştirilmesi



Yer değiştirme, komşu birincil karbonda gerçekleşir; bu nedenle başlangıçtaki stereomerkezin uzaysal düzenlenmesi değişmeden kalır.

Buna rağmen öncelikler değiştiği için **L** ile **M** arasında konfigürasyon tanımlayıcıları değişir:

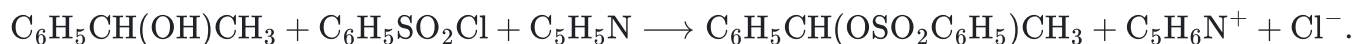
Bileşikler	Stereojenik karbondaki CIP sıralaması
E	$\text{OH} > \text{COOH} > \text{C}_6\text{H}_5 > \text{H}$
J	$\text{OC}_2\text{H}_5 > \text{COOC}_2\text{H}_5 > \text{C}_6\text{H}_5 > \text{H}$
K	$\text{OC}_2\text{H}_5 > \text{CH}_2\text{OH} > \text{C}_6\text{H}_5 > \text{H}$
L	$\text{OC}_2\text{H}_5 > \text{CH}_2\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_5 > \text{C}_6\text{H}_5 > \text{H}$
M	$\text{OC}_2\text{H}_5 > \text{C}_6\text{H}_5 > \text{CH}_3 > \text{H}$

Süstitüe hidroksimetil grubu metile dönüştüğünde ikinci ve üçüncü öncelikler yer değiştirir. Bu nedenle **M**, *S* olmasına rağmen **E**, **J**, **K** ve **L**, *R*'dir. Bu tanımlayıcı değişimi, stereomerkezin ters dönmesi anlamına **gelmez**.

Kesin Fischer çizimleri için aşağıdaki her yapıda **fenili alta**, **H'yi sola** yerleştiriniz. Listelenen grupları üste ve sağa yerleştiriniz; yatay bağlar gözlemciye doğru uzanır.

Bileşik	Üstteki grup	Sağdaki grup	Konfigürasyon
E	COOH	OH	<i>R</i>
J	COOC_2H_5	OC_2H_5	<i>R</i>
K	CH_2OH	OC_2H_5	<i>R</i>
L	$\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_5$	OC_2H_5	<i>R</i>
M	CH_3	OC_2H_5	<i>S</i>
N	CH_3	OH	<i>S</i>
O	CH_3	$\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_5$	<i>S</i>

O'nun oluşumu şu şekilde denkleştirilir:

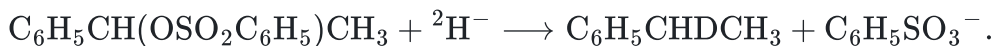


Son olarak, **B**'nin nitril hidrolizi stereojenik karbonunu değiştirmmez. Öncelik sıralaması $\text{OH} > \text{CN} > \text{C}_6\text{H}_5 > \text{H}$ olup **E**'dekiyle aynı sıralamaya karşılık gelir. Dolayısıyla **B** ve **A**'nın mandelonitril merkezi de *R*'dir.

Optik çevirmenin işaretleri tek başlarına bu *R/S* atamalarından hiçbirini belirlemez.

5.4 – O → 1-feniletan-1-d dönüşümünün mekanizması

Mekanizma, eşzamanlı bir S_N2 yer değiştirmesidir:



Döterür, benzilik karbona karbon–oksijen bağının karşı tarafından saldırır. Eşzamanlı olarak bu bağın elektron çifti oksijene geçer ve benzensülfonat ayrılır. Tetrahedral merkez **Walden ters dönmesine** uğrar ve *S*-**O**'dan gösterilen *R* ürünü oluşur.

Yer değiştirme, öncelik sırasını oksijen–fenil–metilden fenil–metil–döteryuma değiştirir. Bu, çift bir döngüsel permütasyondur; dolayısıyla uzaysal ters dönme, tanımlayıcıyı da *S*'den *R*'ye değiştirir.

Eksiksiz olması için, denklemlerde yer alan diğer reaktifler ve küçük ürünler aşağıda verilmiştir:

Tür	SMILES
Su; metanol; etanol	O; CO; CCO
Proton; amonyum; hidrojen	[H+]; [NH4+]; [H][H]
Hidrür; döterür	[H-]; [2H-]
Metil iyodür; etil iyodür	CI; CCI
Gümüş(I) oksit; gümüş iyodür	[Ag+] . [Ag+] . [O-2]; [Ag+] . [I-]
Potasyum; potasyum iyodür	[K]; [K+] . [I-]
Piridin; piridinyum; klorür	n1ccccc1; [nH+]1ccccc1; [Cl-]
Benzensülfonil klorür; benzensülfonat	O=S(=O)(Cl)c1ccccc1; O=S(=O)([O-])c1ccccc1
Lityum alüminyum hidrür	[Li+] . [AlH4-]
Lityum alüminyum döterür	[Li+] . [2H][Al-]([2H])([2H])[2H]
Dietil eter; hidronyum	CCOCC; [OH3+]

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 6: A peptidinin dizisi

A peptidinin molekül ağırlığı 1007'dir. Tam asit hidrolizi sonucunda şu amino asitler eşmolar miktarlarda elde edilir: Asp, sistin, Glu, Gly, Ile, Leu, Pro ve Tyr (bkz. Tablo 1). **A**'nın HCO_2OH ile yükseltgenmesi, iki sisteik asit kalıntısı (**Cya**; tiyol grubu sülfonik aside yükseltgenmiş bir sistein türevi) içeren yalnızca **B**'yi verir.

6.1 Bir disülfid bağının yükseltgenmesi sonucunda kaç sülfonik asit grubu oluşur?

B'nin kısmi hidrolizi bir dizi dipeptit ve tripeptit (B1-B6) verir. Her bir hidroliz ürününün dizisi aşağıdaki yöntemlerle belirlenir.

N-ucundaki amino asit, peptidin 2,4-dinitroflorobenzen (DNFB) ile tepkimeye sokularak DNP-peptit elde edilmesiyle tanımlanır. DNP-peptidin tam asit hidrolizinden sonra, standart DNP-amino asitlerle karşılaştırılarak kolayca tanımlanabilen bir DNP-amino asit elde edilir.

6.2 B1, DNFB ile tepkimeye sokulup ardından asit hidrolizine uğratıldığında DNP-Asp ürünü elde edilir. Bu, B1'in N-ucunda aspartik asit bulunduğunu gösterir. DNP-Asp'nin izoelektrik noktasındaki tam yapısını yazınız (stereokimya gerekli değildir).

Ardından C-ucundaki amino asit, peptidin hidrazin ile 100 °C'de ısıtılmasıyla tanımlanır. Hidrazin, tüm peptit bağlarını koparır ve C-ucundaki amino asit dışındaki tüm amino asitleri amino asit hidrazitlerine dönüştürürken C-ucundaki karboksil grubunu olduğu gibi bırakır.

Bu şekilde N- ve C-uçlarındaki amino asitler tanımlanır ve B1-B6'nın tam dizileri aşağıdaki gibi bulunur:

B1	Asp-Cya	B4	Ile-Glu
B2	Cya-Tyr	B5	Cya-Pro-Leu
B3	Leu-Gly	B6	Tyr-Ile-Glu

B'nin *Bacillus subtilis*'ten elde edilen bir enzimle hidrolizi, aşağıdaki bileşimlere sahip B7-B9'u verir:

B7	Gly—NH ₂ (Glisinamid)
B8	Cya, Glu, Ile, Tyr
B9	Asp, Cya, Leu, Pro

6.3 B8'in DNFB ile tepkimeye sokulup ardından tam asit hidrolizine uğratılması sonucunda DNP-Cya elde ediliyorsa B8'in dizisini yazınız.

6.4 B9'un N- ve C-uçlarındaki amino asitler sırasıyla Asp ve Leu olarak tanımlanmışsa B9'un dizisini yazınız.

6.5 Tablo 1'deki kısaltmaları kullanarak **A**'nın tam yapısını, disülfid bağının konumunu belirterek yazınız.

Ancak yukarıdaki diziye dayanılarak hesaplanan **A**'nın molekül ağırlığı, deneysel değerden 2 kütle birimi daha yüksektir. **A**'nın tam asit hidrolizinden elde edilen karışım dikkatle incelendiğinde, başlangıçta saptanan amino asitlere ek olarak 3 molar eşdeğer amonyak da olduğu görülür.

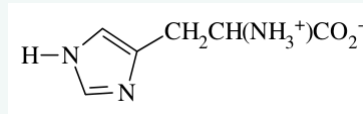
6.6 **A** için düzeltilmiş bir yapı öneriniz ve amonyağın tüm olası kaynaklarını belirtmek üzere yapıdaki ilgili bölgeyi veya bölgeleri daire içine alınız.

6.7 Tablo 2'deki bilgileri kullanarak **A**'nın izoelektrik noktasını hesaplayınız.

Tablo 1: Yaygın amino asitlerin izoelektrik noktadaki formülleri ve simgeleri

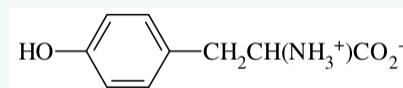
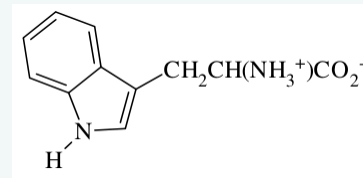
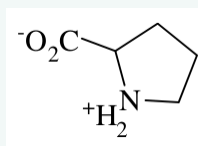
Adı	Formülü	Üç harfli simgesi
Alanin	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Ala
Arjinin	$\text{H}_2\text{NC}(=\text{NH})\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Arg
Asparajin	$\text{H}_2\text{NCOCH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Asn
Aspartik asit	$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Asp

Adı	Formülü	Üç harfli simgesi
Sistein	$\text{HSCH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Cys
Sistin	$[\text{SCH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-]_2$	–
Glutamik asit	$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Glu
Glutamin	$\text{H}_2\text{NCOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Gln
Glisin	$^+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CO}_2^-$	Gly
Histidin	(aşağıdaki şekil)	His
İzolösin	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Ile
Lösin	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Leu
Lizin	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Lys



Tablo 1 (devamı)

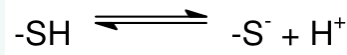
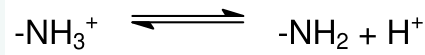
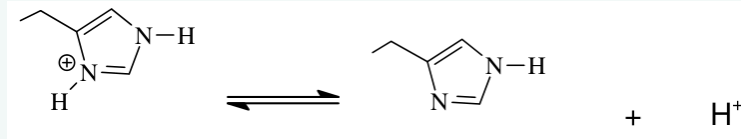
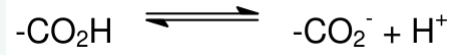
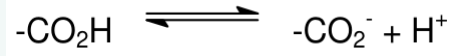
Adı	Formülü	Üç harfli simgesi
Metiyonin	$\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Met
Fenilalanin	$\text{PhCH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Phe
Prolin	(aşağıdaki ilk şekil)	Pro
Serin	$\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Ser
Treonin	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Thr
Triptofan	(aşağıdaki ikinci şekil)	Trp
Tirozin	(aşağıdaki üçüncü şekil)	Tyr
Valin	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Val



Tablo 2: Amino asitlerdeki bazı önemli grupların pK_a değerleri

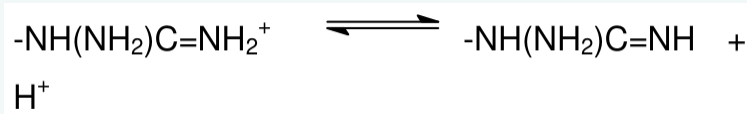
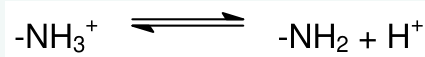
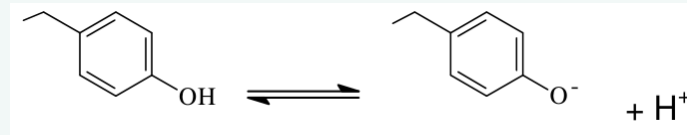
Gruplar	Denge	pK_a
Uç karboksil grubu	(aşağıdaki ilk şekil)	3.1
Asp veya Glu yan zincir karboksil grubu	(aşağıdaki ikinci şekil)	4.4

Gruplar	Denge	pK_a
His yan zinciri	(aşağıdaki üçüncü şekil)	6.5
Uç amino grubu	(aşağıdaki dördüncü şekil)	8.0
Cys yan zinciri	(aşağıdaki beşinci şekil)	8.5



Tablo 2 (devamı)

Gruplar	Denge	pK_a
Tyr yan zinciri	(aşağıdaki ilk şekil)	10.0
Lys yan zincir amino grubu	(aşağıdaki ikinci şekil)	10.0
Arg yan zinciri	(aşağıdaki üçüncü şekil)	12.0



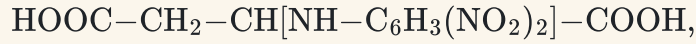
Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

Aşağıdaki peptit SMILES gösterimlerinde, doğal L-kalıntılarının alışılmış stereokimyası ve fonksiyonel grupların nötr gösterimleri kullanılmıştır.

- **6.1:** Disülfid bağı başına **iki** sülfonik asit grubu, $-\text{SO}_3\text{H}$.

- **6.2:** Nötr, zwitteriyonik olmayan biçimde gösterilen **N-(2,4-dinitrofenil)aspartik asit:**



nitro grupları, azotun bağlandığı konuma göre 2 ve 4 konumlarındadır.

SMILES: O=C(O)CC(Nc1ccc([N+](=O)[O-])cc1[N+](=O)[O-])C(=O)O

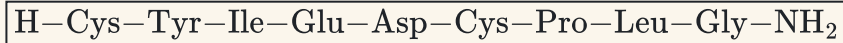
- **6.3: B8 peptidi:** N-ucundan C-ucuna doğru yazılmış olarak **Cya-Tyr-Ile-Glu**.

SMILES: N[C@@H](CS(=O)(=O)O)C(=O)N[C@@H](Cc1ccc(O)cc1)C(=O)N[C@@H]([C@@H](C)CC)C(=O)N[C@@H](CCC(=O)O)C(=O)O

- **6.4: B9 peptidi:** **Asp-Cya-Pro-Leu**.

SMILES: N[C@@H](CC(=O)O)C(=O)N[C@@H](CS(=O)(=O)O)C(=O)N1CCC[C@H]1C(=O)N[C@@H](CC(C)C)C(=O)O

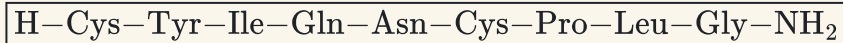
- **6.5: A peptidinin geçici yapısı:**



Cys¹ ve Cys⁶ arasında bir disülfid bağı, N-ucunda serbest bir amino grubu ve C-ucunda bir karboksamit grubu bulunur.

SMILES: N[C@@H](CS1)C(=O)N[C@@H](Cc2ccc(O)cc2)C(=O)N[C@@H]([C@@H](C)CC)C(=O)N[C@@H](CCC(=O)O)C(=O)N[C@@H](CC(=O)O)C(=O)N[C@@H](CS1)C(=O)N2CCC[C@H]2C(=O)N[C@@H](CC(C)C)C(=O)NCC(N)=O

- **6.6: A peptidinin düzeltilmiş yapısı:**



Cys¹-Cys⁶ disülfid bağı korunur. Üç $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$ grubunu daire içine alınız: **Gln⁴ yan zincir amit grubu, Asn⁵ yan zincir amit grubu ve Gly⁹ uç amit grubu.**

SMILES: N[C@@H](CS1)C(=O)N[C@@H](Cc2ccc(O)cc2)C(=O)N[C@@H]([C@@H](C)CC)C(=O)N[C@@H](CCC(N)=O)C(=O)N[C@@H](CC(N)=O)C(=O)N[C@@H](CS1)C(=O)N2CCC[C@H]2C(=O)N[C@@H](CC(C)C)C(=O)NCC(N)=O

- **6.7:** **pI = 9.0**.

Çözüm

6.1

Yükseltgenme, bir disülfid bağındaki her kükürt atomunu bir sülfonik asit grubuna dönüştürür. Dolayısıyla bir disülfid bağı bu gruplardan **iki** tane oluşturur.

Belirtilen yükseltgenin kullanıldığı denkleştirilmiş tepkime şöyledir:



Burada performik asit $\text{O}=\text{COO}$, formik asit $\text{O}=\text{CO}$ ve su O ile gösterilir.

Böylece peptitteki sistein kökenli her kükürt, bir sisteik asit kalıntısının parçası hâline gelir. Serbest L-sisteik asidin, **Cya**, SMILES gösterimi N[C@@H](CS(=O)(=O)O)C(=O)O şeklindedir.

Bir sistin molekülü iki amino asit birimi içerir. L-sistin SMILES gösterimi N[C@@H](CSSC[C@@H](N)C(=O)O)C(=O)O şeklindedir. Dolayısıyla belirtilen eşmolar hidroliz ürünleri **dokuz kalıntıya** karşılık gelir: iki sistein kalıntısı ve diğer yedi amino asidin her birinden birer kalıntı.

6.2

DNFB, serbest N-ucu amino grubunu nükleofilik aromatik sübstitüsyon yoluyla işaretler. H_2N-P ile gösterilen bir N-ucu grubu için biçimsel olarak denkleştirilmiş sübstitüsyon tepkimesi şöyledir:



burada Ar, 2,4-dinitrofenil grubudur. DNFB, **1-floro-2,4-dinitrobenzen**, Fc1ccc([N+](=O)[O-])cc1[N+](=O)[O-]; hidrojen florür ise F ile gösterilir. İşaretleme ortamında baz, oluşan asidi nötrleştirir.

Ardından gerçekleşen peptit bağı hidrolizi, aril-azot bağına olduğu gibi bırakır. Bu nedenle DNP-Asp elde edilmesi, **B1'in N-ucundaki kalıntının Asp olduğunu** gösterir.

Ürün, SMILES gösterimi cevaplarda verilen **N-(2,4-dinitrofenil)aspartik asittir**. Tam yapısını çizmek için:

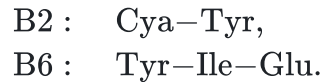
- 1 konumunda amino asit azotunu taşıyan bir benzen halkası çiziniz.
- 2 ve 4 konumlarının her birine bir nitro grubu bağlayınız.
- Bir hidrojen taşıyan azotu, aspartik asidin α -karbonuna bağlayınız.
- Bu α -karbonuna $-COOH$, $-CH_2COOH$ ve hidrojen bağlayınız.

İki nitro grubu, aril grubuna bağlı azotun bazlığını büyük ölçüde azaltır. Bu nedenle gösterilen net yükü sıfır olan biçimde, yüksüz bir $-NH-$ grubu ve protonlanmış iki karboksil grubu bulunur. İstendiği üzere bu yapıda stereokimya belirtilmemiştir.

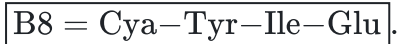
6.3

B8'in bileşimi Cya, Tyr, Ile ve Glu'dur. DNP türevi, **N-ucundaki kalıntının Cya olduğunu** gösterir.

Örtüşen parçalar şunlardır:



Ortak Tyr kalıntıları, bu parçaları tek bir biçimde birleştirir:



B4, Ile-Glu, son iki kalıntıyı bağımsız olarak doğrular.

6.4

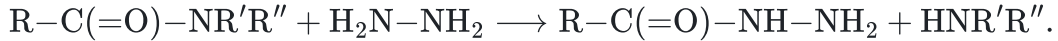
B9, Asp, Cya, Pro ve Leu içerir; N-ucunda Asp, C-ucunda ise Leu bulunur.

B1, Asp-Cya parçasını; B5 ise Cya-Pro-Leu parçasını verir. Ortak Cya kalıntısında birleştirildiklerinde şu dizi elde edilir:



Bu dizi, her iki uç için yapılan tanımlamayla da uyumludur.

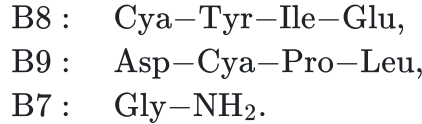
C-ucunun tanımlanmasında kullanılan hidrazinoliz, bir açıl sübstitüsyonudur. Genel denkleştirilmiş biçimi şöyledir:



Hidrazinin SMILES gösterimi **NN** şeklindedir. Soruda açıklanan tanımlama işleminde, C-ucundaki amino asit karboksil grubunu korur ve amino asit hidrazitlerinden ayırt edilir.

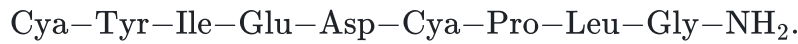
6.5

Enzimatik hidrolizle oluşan üç parça, dokuz kalıntının tamamını içerir:

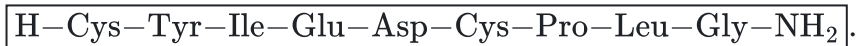


B7, **glisinamid**, $NCC(N)=O$, olduğundan C-ucunun amitleşmiş olduğunu gösterir.

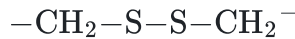
B3 parçası, **Leu-Gly**, B9'un sonunu B7'ye bağlar. Dolayısıyla B9-B7, C-ucundaki beş kalıntılı bölümü oluşturur. B8, N-ucunda kalan dört kalıntıyı sağlar ve yükseltgenmiş yapının geçici dizisi şöyle elde edilir:



Yükseltgenmenin yol açtığı yapısal değişim tersine çevrildiğinde, 1 ve 6 konumlarındaki Cya kalıntılarının yerini disülfid bağıyla bağlanmış sistein kalıntıları alır. Dolayısıyla



Disülfid bağı açıkça göstermek için iki sistein yan zincirinin kükürt atomlarını birbirine bağlayınız; böylece



yan zincir bağlantısı **1 ve 6** numaralı kalıntılar arasında oluşur. N-ucundaki amino grubu serbest kalır. 6.5'in cevabındaki SMILES gösterimi, bu molekül içi bağı açıkça kodlar.

6.6

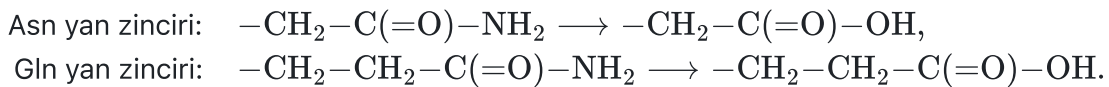
Asit hidrolizi, bir birincil karboksamidi karboksilik aside ve amonyağa dönüştürür. Biçimsel olarak denkleştirilmiş tepkime şöyledir:



Birincil amit parçası $*C(N)=O$, karboksilik asit parçası $*C(=O)O$ ve amonyak **N** ile gösterilir; yıldız işareti yapının geri kalanını belirtir. Asidik hidroliz karışımında açığa çıkan amonyak protonlanarak **amonyuma**, $[NH_4^+]$, dönüşür.

Uçta bulunduğu bilinen glisinamid, **bir eşdeğer** amonyağın kaynağıdır. Geriye kalan iki eşdeğer için **iki ek birincil amit grubu** gerekir.

Asit hidrolizi karışımındaki Asp ve Glu, karşılık gelen yan zincir amitlerinin hidrolizinden kaynaklanabilir:



Bu dönüşümler, yukarıdaki denkleştirilmiş hidroliz tepkimesine göre gerçekleşir. Dolayısıyla başlangıçtaki kalıntılar **Gln⁴ ve Asn⁵** idi.

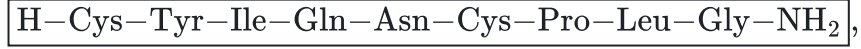
Kütle farkı, tam olarak bu iki değişikliği destekler. $-COOH$ yerine $-CONH_2$ gelmesi, OH yerine NH_2 gelmesi demektir ve molar kütlede yaklaşık olarak şu değişime yol açar:

$$(14 + 2) - (16 + 1) = -1 \text{ g mol}^{-1}.$$

İki değişiklik, molar kütleyi yaklaşık 2 g mol^{-1} azaltır; bu da belirtilen farkla uyumludur:

$$M_r(\text{düzeltilmiş A}) \simeq 1009 - 2 = 1007.$$

Böylece düzeltilmiş yapı şöyledir:



Cys¹–Cys⁶ disülfid bağı aynen korunur.

Daire içine alınacak üç bölge şunlardır:

1. **Gln⁴**: yan zincirdeki $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$.
2. **Asn⁵**: yan zincirdeki $-\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$.
3. **Gly⁹**: uçtaki $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$.

Her biri bir eşdeğer amonyak verir. Ana zincirdeki peptit azotları, hidroliz sırasında ait oldukları amino asit ürünlerine bağlı kalır.

6.7

Düzeltilmiş yapıda, Tablo 2'de yer alan ilgili iyonlaşabilir gruplar şunlardır:

A'daki grup	pK _a	Proton kaybındaki yük değişimi
Serbest N-ucu amino grubu	8.0	+1 → 0
Tyr fenolik grubu	10.0	0 → -1

C-ucu amitleşmiştir; Gln ve Asn yan zincirleri de amit gruplarıdır. İki sistein kükürt atomu bir disülfid bağı oluşturduğundan serbest tiyol grubu bulunmaz.

Elektriksel olarak nötr biçim, N-ucundaki amonyum protonunun kaybı ile Tyr'nin fenolik protonunun kaybı arasında bulunur. Dolayısıyla

$$\boxed{\text{pI} = \frac{8.0 + 10.0}{2} = 9.0}.$$

Daha açık bir ifadeyle, verilen iyonlaşma modeline göre ortalama yük şöyledir:

$$\bar{z} = \frac{1}{1 + 10^{\text{pH}-8.0}} - \frac{1}{1 + 10^{10.0-\text{pH}}}.$$

pH = 9.0 olduğunda, pozitif ve negatif katkıların her ikisinin de büyüklüğü 1/11 olduğundan $\bar{z} = 0$ olur.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.