

IChO 2000

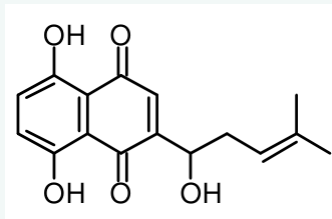
Teorik sorular ve çözümler · Kopenhag, Danimarka · 6 teori sorusu, tam çözümleriyle

eulersolve.org/icho/2000/

Soru 1: Yara İyileştirici Özelliklere Sahip Bileşiklerin Sentezi



Şikonin, Asya'da yetişen *Lithospermum erythrorhizon* bitkisinin köklerinde bulunan kırmızı bir bileşiktir. Kökün özütleri yüzyıllardır halk hekimliğinde kullanılmaktadır ve günümüzde yaraların iyileştirilmesine yönelik merhemlerde kullanılmaktadır.



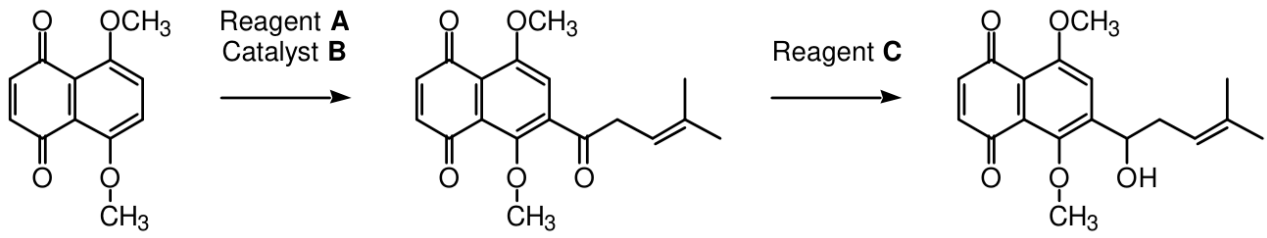
Şikonin

1.1 Şikoninin kaç stereoizomeri mümkündür?

1.2 Şikoninin tüm stereoizomerleri aynı erime noktasına mı sahiptir? X ile işaretleyiniz.

evet	hayır
------	-------

Aşağıdaki tepkime dizisi, şikoninin bir sentez yolunun parçasıdır:



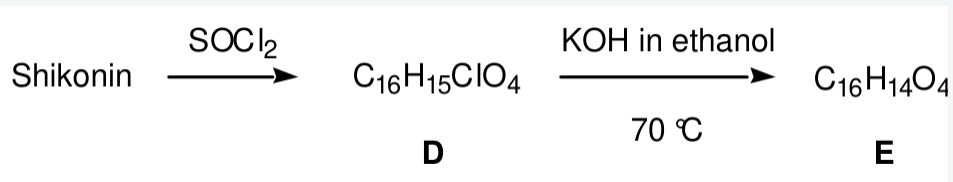
1.3 A reaktifinin yapı formülünü çiziniz.

1.4 A reaktifinin doğru IUPAC adını (uygun kutucuğa X koyarak) belirtiniz.

2-Metil-2-pentenoil klorür	☐
1-Kloro-4-metil-3-penten	☐
4-Metil-3-pentenoil klorür	☐
4-Metil-3-penten-1-ol	☐
4,4-Dimetil-3-bütenoil klorür	☐

1.5 C reaktifinin molekül formülünü yazınız.

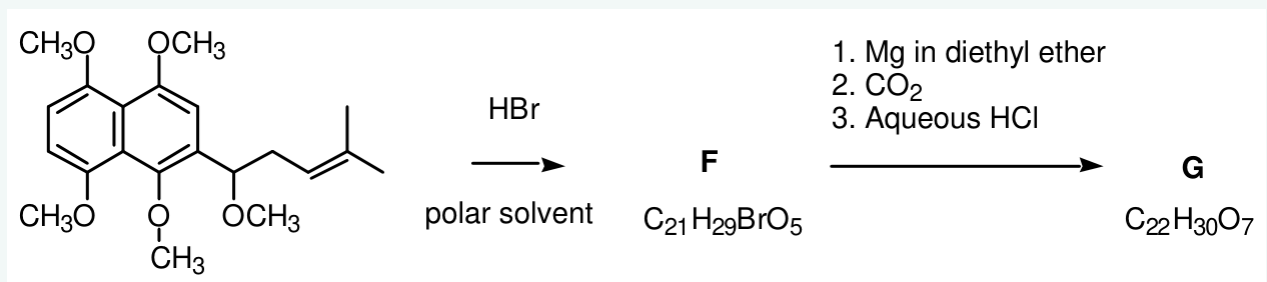
Daha etkili bileşikler elde etmek amacıyla çok sayıda şikonin analogu sentezlenmiştir. Bir tepkime dizisi aşağıda gösterilmiştir:



1.6 E bileşiğinin yapı formülünü çiziniz.

1.7 E bileşiğinin stereoizomerleri varsa, kaç tanesi mümkündür

Yararlı şikonin analoglarına ulaşmak için başka bir yol da aşağıdaki gibidir:



1.8 F bileşiğinin yapı formülünü çiziniz.

1.9 G bileşiğinin yapı formülünü çiziniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 1.1:** Bir enantiyomer çifti oluşturan **2 stereoizomer**.

- **1.2: Evet.** "Evet" sütununa X koyunuz.
- **1.3: A, 4-metilpent-3-enoil klorürdür,** $\text{ClC(=O)CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$. SMILES: CC(C)=CCC(=O)Cl.
- **1.4: Üçüncü seçeneği: 4-Metil-3-pentenoil klorür** işaretleyiniz.
- **1.5: C: NaBH_4 , sodyum borohidrür.** SMILES: [Na+].[BH4-].
- **1.6: E, 5,8-dihidroksi-2-(4-metilpenta-1,3-dien-1-il)naftalen-1,4-diondur.** Yan zinciri $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ şeklindedir. Alken konfigürasyonu belirtilmemiş SMILES: O=C1C(C=CC=C(C)C)=CC(=O)c2c(O)ccc(O)c21.
- **1.7: Halkaya en yakın yan zincir çift bağının (1E) ve (1Z) konfigürasyonlarına sahip 2 stereoizomer.**
- **1.8: F, 2-(4-bromo-1-metoksi-4-metilpentil)-1,4,5,8-tetrametoksinaftalendir.** SMILES: COc1ccc(OC)c2c(OC)c(C(OC)CCC(Br)(C)C)cc(OC)c12.
- **1.9: G, 5-metoksi-2,2-dimetil-5-(1,4,5,8-tetrametoksinaftalen-2-il)pentanoik asittir.** SMILES: COc1ccc(OC)c2c(OC)c(C(OC)CCC(C)(C)C(=O)O)cc(OC)c12.

Çözüm

1.1

Alkolik hidroksil grubunu taşıyan yan zincir karbonunda dört farklı süstitüent bulunur:

- Bir hidroksil grubu.
- Bir hidrojen atomu.
- Süstitüe naftokinon halkası.
- Zincirin geri kalanı, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$.

Bu nedenle bu karbon bir stereojenik merkezdir. Başka stereojenik merkez yoktur ve yan zincirdeki alkenin karbonlarından biri iki özdeş metil grubu taşıdığı için bu alkenin *E/Z* izomerleri olamaz.

Dolayısıyla,

$$N_{\text{stereoizomerler}} = 2^1 = \boxed{2}.$$

İki konfigürasyon şunlardır:

Stereoizomer	İzomerik SMILES
(<i>R</i>)-Şikonin	<chem>O=C1C([C@H](O)CC=C(C)C)=CC(=O)c2c(O)ccc(O)c21</chem>
Alkanin olarak da adlandırılan (<i>S</i>)-Şikonin	<chem>O=C1C([C@@H](O)CC=C(C)C)=CC(=O)c2c(O)ccc(O)c21</chem>

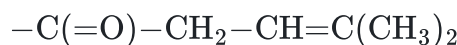
1.2

İki stereoizomer birbirinin enantiyomeridir. Saf enantiyomerler, aynı akiral koşullar altında özdeş erime noktalarına sahiptir; dolayısıyla cevap **evettir**.

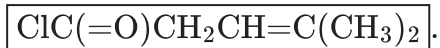
Rasemik bir karışımın erime noktası farklı olabilir; ancak bu, ek bir stereoizomer değil, bu stereoizomerlerin bir karışımıdır.

1.3

İlk dönüşümde aromatik halkaya



grubu bağlanır. Bu bir Friedel–Crafts açılmesidir; dolayısıyla gerekli asit klorür, aromatik halkaya olan bağın yerine klor getirilmesiyle elde edilir:



Bu, **4-metilpent-3-enoil klorür, A**, SMILES CC(C)=CCC(=O)Cl bileşiğidir.

Başlangıç maddesi **5,8-dimetoksinaftalen-1,4-diindur**, SMILES

O=C1C=CC(=O)c2c(OC)ccc(OC)c21. Açılme ürünü **5,8-dimetoksi-6-(4-metilpent-3-enoil)naftalen-1,4-diindur**, SMILES O=C1C=CC(=O)c2c(OC)c(C(=O)CC=C(C)C)cc(OC)c21.

Denkleştirilmiş denklem şöyledir:

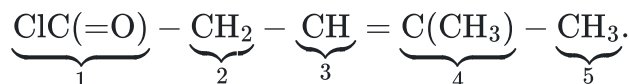


B katalizörü elektrofilik açılmeyle kolaylaştırır. Aromatik bir hidrojenin açıl grubuyla yer değıştirmesi sonucunda hidrojen klorür, SMILES Cl, açığa çıkar.

İstenen çizimde, $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ grubuna bağlı bir asit klorür karbonili gösteriniz.

1.4

Zinciri asit klorürün karbonil karbonundan başlayarak numaralandırınız:

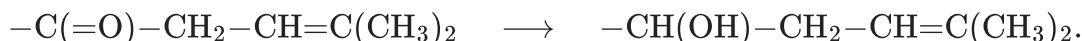


Ana zincirde beş karbon bulunur, çift bağ 3 numaralı karbondan başlar ve metil sübstütüenti 4 numaralı karbondadır.

Bu nedenle üçüncü seçenek olan **4-Metil-3-pentenoil klorür** seçilmelidir. Bu adın güncel sistematik biçimi **4-metilpent-3-enoil klorürdür**.

1.5

Gösterilen net değışim, yan zincirdeki ketonun sekonder bir alkole indirgenmesidir:



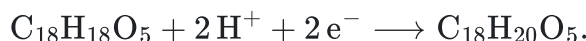
Bu dönüşüm için yaygın olarak kullanılan reaktif **sodyum borohidürdür**:



SMILES [Na+].[BH4-].

Karbonil karbonuna hidrür katılması bir alkoksit oluşturur; protonlanma sonucunda alkol oluşur.

Denkleştirilmiş organik indirgenme yarı denklemi şöyledir:



Ürün **6-(1-hidroksi-4-metilpent-3-en-1-il)-5,8-dimetoksinaftalen-1,4-diindur**, SMILES

O=C1C=CC(=O)c2c(OC)c(C(O)CC=C(C)C)cc(OC)c21.

Akiral reaktifler ve koşullar altında indirgenme, alkol grubunu taşıyan yeni stereojenik merkezde rasemik bir çift oluşturur.

1.6

Tiyonil klorür, SOCl_2 , SMILES $\text{o}=\text{s}(\text{c}1)\text{c}1$, yan zincirdeki alkolik hidroksil grubunu klorla değiştirir. Bu, **D** için verilen formülle uyumludur: OH yerine Cl geçmesi, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_5$ formülünü $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{ClO}_4$ formülüne dönüştürür.

Dolayısıyla **D**, **2-(1-kloro-4-metilpent-3-en-1-il)-5,8-dihidroksinaftalen-1,4-diondur**, SMILES $\text{O}=\text{C}1\text{C}(\text{C}(\text{Cl})\text{CC}=\text{C}(\text{C})\text{C})=\text{CC}(=\text{O})\text{c}2\text{c}(\text{O})\text{ccc}(\text{O})\text{c}21$.

Denkleştirilmiş yer değiştirme denklemi şöyledir:

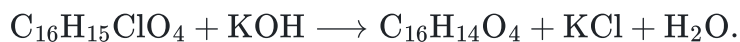


Gaz hâlindeki yan ürünler kükürt dioksit, $\text{o}=\text{s}=\text{o}$, ve hidrojen klorürdür, $\text{c}1$.

D'nin etanol, CCO , içinde potasyum hidroksit, $[\text{K}^+] \cdot [\text{OH}^-]$, ile ısıtılması, yan zincirin ilk iki karbonundan hidrojen klorür eliminasyonuna yol açar. Klor, halkaya komşu karbondan ayrılır ve komşu metilen karbonundan hidrojen uzaklaştırılır:



Denkleştirilmiş eliminasyon denklemi şöyledir:



Yan ürünler potasyum klorür, $[\text{K}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$, ve sudur, O .

Bu nedenle **E**'yi çizerken naftokinon halkasını ve her iki fenolik hidroksil grubunu koruyunuz ve şikoninin yan zincirini



ile değiştiriniz.

Tam yapı **5,8-dihidroksi-2-(4-metilpenta-1,3-dien-1-il)naftalen-1,4-diondur**, SMILES $\text{O}=\text{C}1\text{C}(\text{C}=\text{CC}=\text{C}(\text{C})\text{C})=\text{CC}(=\text{O})\text{c}2\text{c}(\text{O})\text{ccc}(\text{O})\text{c}21$.

1.7

Yeni oluşan çift bağın her bir karbonunda iki farklı sübstitüent bulunur:

- Halka tarafındaki karbonunda: naftokinon grubu ve hidrojen.
- Diğer karbonunda: doymamış zincirin geri kalanı ve hidrojen.

Bu nedenle *E/Z* stereoizomerliği gösterir. Daha uzaktaki çift bağın bir karbonunda hâlâ iki özdeş metil grubu bulunur; bu yüzden ek konfigürasyonlar oluşturmaz. Başlangıçtaki stereojenik merkez düzlemsel hâle gelmiştir.

Böylece,

$$N_{\text{stereoizomerler}} = 2.$$

E'nin stereoizomeri	İzomerik SMILES
5,8-Dihidroksi-2-[(1E)-4-metilpenta-1,3-dien-1-il]naftalen-1,4-dion	$\text{O}=\text{C}1\text{C}(/ \text{C}=\text{C} / \text{C}=\text{C}(\text{C})\text{C})=\text{CC}(=\text{O})\text{c}2\text{c}(\text{O})\text{ccc}(\text{O})\text{c}21$
5,8-Dihidroksi-2-[(1Z)-4-metilpenta-1,3-dien-1-il]naftalen-1,4-dion	$\text{O}=\text{C}1\text{C}(/ \text{C}=\text{C} \backslash \text{C}=\text{C}(\text{C})\text{C})=\text{CC}(=\text{O})\text{c}2\text{c}(\text{O})\text{ccc}(\text{O})\text{c}21$

E çiziminde halka ve zincirin geri kalanı yeni çift bağı karşı taraflarında; *Z* çiziminde ise aynı tarafında yer alır. Aradaki tek bağ etrafında dönme, ek konfigürasyonel stereoizomerler olmayan konformerler oluşturur.

1.8

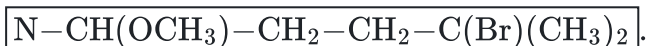
N, **1,4,5,8-tetrametoksinaftalen-2-il** grubunu gösterebilirsin.

Başlangıç bileşiği **1,4,5,8-tetrametoksi-2-(1-metoksi-4-metilpent-3-en-1-il)naftalendir**, SMILES COc1ccc(OC)c2c(OC)c(C(OC)CC=C(C)C)cc(OC)c12. Yan zinciri şöyledir:

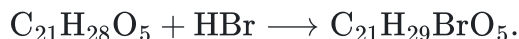


Hidrojen bromür, HBr , belirtilen polar çözücünde alkene iyonik olarak katılır. Protonlanma, pozitif yükü iki metil grubu taşıyan karbona yerleştirerek daha kararlı tersiyer karbokatyonu oluşturur. Ardından bromür, $[Br^-]$, bu karbona bağlanır.

Dolayısıyla Markovnikov ürününün yan zinciri şöyledir:



Denkleştirilmiş denklem şöyledir:



Bu, **F** için verilen formülle örtüşür. Özellikle karbon ve oksijen sayılarının değişmemesi, beş metoksi grubunun tümü korunarak hidrojen bromür katılmasını destekler.

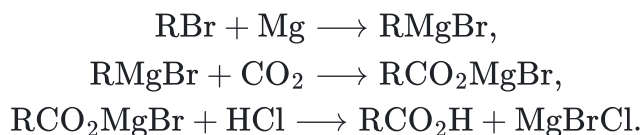
Dolayısıyla **F**, **2-(4-bromo-1-metoksi-4-metilpentil)-1,4,5,8-tetrametoksinaftalendir**, SMILES COc1ccc(OC)c2c(OC)c(C(OC)CCC(Br)(C)C)cc(OC)c12.

Çizim için başlangıçtaki yan zincir çift bağı tek bağına dönüştürünüz, bromu iki metil grubunu taşıyan karbona yerleştiriniz ve diğer alken karbonuna hidrojen ekleyiniz.

1.9

Magnezyum, karbon-brom bağına girerek bir Grignard reaktifi oluşturur. Karbon dioksitle tepkime, karbon dioksitin karbonuna bir karbon-karbon bağı oluşturur; ardından sulu asit karboksilik asidi verir.

F'den brom uzaklaştırıldığında geriye kalan organik grubu *R* ile gösterirsek, denkleştirilmiş basamaklar şöyledir:



İlgili ara ürünler biçimsel olarak şöyle gösterilebilir:

Ara ürün	SMILES
F 'den türetilen alkilmagnezyum bromür	<chem>COc1ccc(OC)c2c(OC)c(C(OC)CCC(C)(C)[Mg]Br)cc(OC)c12</chem>
Bunun magnezyum bromür karboksilatı	<chem>COc1ccc(OC)c2c(OC)c(C(OC)CCC(C)(C)C(=O)O[Mg]Br)cc(OC)c12</chem>

Bu SMILES gösterimleri biçimsel bağlanma düzenini gösterir. Grignard çözeltisinde bulunan eter koordinasyonunu veya agregasyonu belirtmezler. Dietil eter CCOCC; karbon dioksit O=C=O şeklindedir.

Toplam denkleştirilmiş denklem şöyledir:



burada karışık magnezyum halojenür, iyonik olarak $[\text{Mg}^{+2}] \cdot [\text{Br}^-] \cdot [\text{Cl}^-]$ şeklinde gösterilebilir.

Sonuç olarak ürünün yan zinciri şöyledir:



Ek karbon ve iki ek oksijen atomu karbon dioksitten gelir; protonlanma ise ek hidrojeni sağlar. Böylece tam olarak belirtilen $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_7$ formülü elde edilir.

Dolayısıyla **G**, **5-metoksi-2,2-dimetil-5-(1,4,5,8-tetrametoksinaftalen-2-il)pentanoik asittir**, SMILES COc1ccc(OC)c2c(OC)c(C(OC)CCC(C)(C)C(=O)O)cc(OC)c12.

Başlangıçtaki metoksi grubunu taşıyan stereojenik merkezin konfigürasyonu verilen çizimde belirtilmemiştir; bu nedenle **F** ve **G** için verilen SMILES gösterimlerinde de belirtilmemiştir. İki metil grubu taşıyan karbon stereojenik değildir.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 2: Danimarka ile İsveç arasındaki köprü



1 Temmuz 2000 tarihinde, Danimarka ile İsveç'i birbirine bağlayan tünel ve köprü bağlantısı resmen açılmıştır. Bu bağlantı, Kopenhag'dan yapay bir adaya uzanan bir tünelden ve bu adadan İsveç'teki Malmö'ye uzanan bir köprüden oluşmaktadır. Kullanılan başlıca yapı malzemeleri beton ve çeliktir. Bu soru, bu malzemelerin üretimi ve bozunmasıyla ilgili kimyasal tepkimeleri ele almaktadır.

Beton; çimento, su, kum ve küçük taşların karışımından üretilir. Çimento esas olarak kil ve kireç taşının ısıtılması ve öğütülmesiyle oluşan kalsiyum silikatlar ve kalsiyum alüminatlardan oluşur. Çimento üretiminin sonraki aşamalarında, betonun daha sonraki sertleşmesini iyileştirmek amacıyla az miktarda jips, $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, eklenir. Üretimin son aşamasında yüksek sıcaklıkların kullanılması, istenmeyen hemihidratın, $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, oluşmasına yol açabilir. Aşağıdaki tepkimeyi ele alınız:



Aşağıdaki termodinamik veriler 25 °C'de ve 1.00 bar standart basınçta geçerlidir:

Bileşik	$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	S° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}(\text{s})$	-2021.0	194.0
$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}(\text{s})$	-1575.0	130.5
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-241.8	188.6

Gaz sabiti: $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 0.08314 \text{ L bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

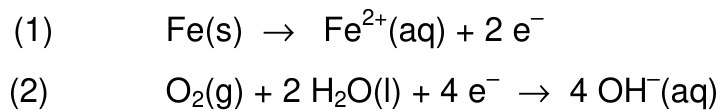
0 °C = 273.15 K.

2.1 1.00 kg $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 'ın hemihidrata, $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}(\text{s})$, dönüşümü için ΔH° değerini (kJ cinsinden) hesaplayınız. Bu tepkime endotermik midir, yoksa ekzotermik midir?

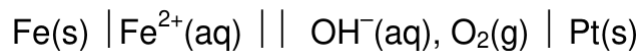
2.2 25 °C'de $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}(\text{s})$, $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ ve $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ içeren kapalı bir kaptaki su buharının denge basıncını (bar cinsinden) hesaplayınız.

2.3 2-2 numaralı soruda tanımlanan sistemde, su buharının denge basıncının 1.00 bar olduğu sıcaklığı hesaplayınız. ΔH° ve ΔS° değerlerinin sıcaklıktan bağımsız olduğunu varsayınız.

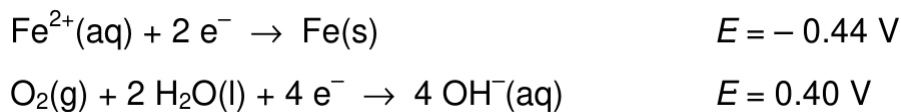
Metallerin korozyonu elektrokimyasal tepkimelerle ilişkilidir. Bu durum, demir yüzeylerinde pas oluşumu için de geçerlidir; burada başlangıçtaki elektrot tepkimeleri genellikle şöyledir:



Bu elektrot tepkimelerinin gerçekleştiği bir elektrokimyasal hücre kurulmuştur. Sıcaklık 25 °C'dir. Hücre, aşağıdaki hücre şemasıyla gösterilmektedir:



Standart elektrot potansiyelleri (25 °C'de):



Nernst çarpanı: $RT \ln 10 / F = 0.05916 \text{ volt}$ (25 °C'de)

Faraday sabiti: $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$

2.4 25 °C'deki standart elektromotor kuvveti (standart hücre gerilimini), E° , hesaplayınız.

2.5 Hücrenin standart koşullar altında boşalması sırasında gerçekleşen toplam tepkimeyi yazınız.

2.6 Toplam hücre tepkimesi için 25 °C'deki denge sabitini hesaplayınız.

2.7 Yukarıda belirtilen toplam tepkimenin standart koşullar altında ve 0.12 A sabit akımla 24 saat boyunca gerçekleşmesine izin verilmektedir. 24 saat sonunda Fe^{2+} 'ye dönüşen Fe'in kütlesini hesaplayınız. Oksijen ve suyun aşırı miktarda bulunduğu varsayılabilir.

2.8 Aşağıdaki koşullarda, 25 °C'deki hücre için E değerini hesaplayınız:

$$[\text{Fe}^{2+}] = 0.015 \text{ M}, \quad \text{pH}_{\text{sağ yarı hücre}} = 9.00, \quad p(\text{O}_2) = 0.700 \text{ bar}.$$

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **2.1:** 1.00 kg jips için $\Delta H^\circ = +484 \text{ kJ}$; tepkime **endotermiktir**.
- **2.2:** $p(\text{H}_2\text{O}) = 8.15 \times 10^{-3} \text{ bar}$.
- **2.3:** $T = 379.7 \text{ K} = 106.5 \text{ }^\circ\text{C}$.
- **2.4:** $E^\circ = 0.84 \text{ V}$.
- **2.5:** $2 \text{ Fe(s)} + \text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{ H}_2\text{O(l)} \longrightarrow 2 \text{ Fe}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{ OH}^-(\text{aq})$.
- **2.6:** 2.5'te yazılan tepkime için boyutsuz denge sabiti $K = 6.2 \times 10^{56}$.
- **2.7:** $m(\text{Fe}) = 3.0 \text{ g}$.
- **2.8:** $E = 1.19 \text{ V}$.

Çözüm

Metin boyunca kullanılan maddelerin ve türlerin kimyasal kimlikleri şöyledir:

Madde veya tür	Adı	SMILES
$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$	Kalsiyum sülfat dihidrat (jips)	$[\text{Ca}+2] \cdot [\text{O}-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-] \cdot \text{O} \cdot \text{O}$
$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O}$	Kalsiyum sülfat hemihidrat	$[\text{Ca}+2] \cdot [\text{O}-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-] \cdot [\text{Ca}+2] \cdot [\text{O}-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-] \cdot \text{O}$
H_2O	Su	O
O_2	Dioksijen	O=O
Fe^{2+}	Demir(II) iyonu	$[\text{Fe}+2]$
OH^-	Hidroksit iyonu	$[\text{OH}-]$
Fe	Demir	$[\text{Fe}]$
Pt	Platin	$[\text{Pt}]$

Hidratların SMILES gösterimleri, kristal örgüdeki yerleşimi veya koordinasyon geometrisini değil, bileşenleri belirtir. Hemihidrat için verilen gösterim, bir su molekülü içerecek şekilde **iki formül birimini** temsil eder. Atom SMILES gösterimleri metalik örgüleri tanımlamaz ve SMILES gösterimleri fiziksel fazları belirtmez.

2.1

Dehidrasyon tepkimesi şöyledir:



Oluşum entalpileri kullanıldığında,

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= \sum \nu \Delta_f H^\circ_{\text{ürünler}} - \sum \nu \Delta_f H^\circ_{\text{girenler}} \\ &= (-1575.0) + \frac{3}{2}(-241.8) - (-2021.0) \\ &= +83.3 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Yaygın olarak kullanılan atomik molar kütlelerle,

$$M(\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}) = 40.08 + 32.06 + 4(16.00) + 2[2(1.008) + 16.00] = 172.172 \text{ g mol}^{-1}.$$

Dolayısıyla,

$$n = \frac{1000 \text{ g}}{172.172 \text{ g mol}^{-1}} = 5.808 \text{ mol},$$

ve

$$\Delta H^\circ = (5.808 \text{ mol})(83.3 \text{ kJ mol}^{-1}) = \boxed{+484 \text{ kJ}}.$$

Entalpi değişiminin pozitif olması, ısı alındığı anlamına gelir: tepkime **endotermiktir**.

2.2

Aynı tepkime için,

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\circ &= 130.5 + \frac{3}{2}(188.6) - 194.0 \\ &= 219.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

$T = 298.15 \text{ K}$ sıcaklığında,

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \\ &= 83300 - (298.15)(219.4) \\ &= 17885.9 \text{ J mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Buna göre boyutsuz denge sabiti şöyledir:

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = \exp\left[-\frac{17885.9}{(8.314)(298.15)}\right] = 7.35 \times 10^{-4}.$$

Her iki saf katının da aktivitesi birdir. Buhar ideal gaz olarak ele alındığında,

$$K_p = \left(\frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p^\circ}\right)^{3/2}, \quad p^\circ = 1.00 \text{ bar}.$$

Böylece,

$$p(\text{H}_2\text{O}) = p^\circ K_p^{2/3} = (1.00 \text{ bar})(7.35 \times 10^{-4})^{2/3} = \boxed{8.15 \times 10^{-3} \text{ bar}}.$$

2.3

Su buharının denge basıncı standart basınca eşit olduğunda,

$$K_p = \left(\frac{1.00 \text{ bar}}{1.00 \text{ bar}} \right)^{3/2} = 1.$$

Dolayısıyla, $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_p = 0$. Entalpi ve entropinin sıcaklıktan bağımsız olması durumunda,

$$0 = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ,$$

buradan

$$T = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ} = \frac{83300 \text{ J mol}^{-1}}{219.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} = 379.67 \text{ K}.$$

Dolayısıyla,

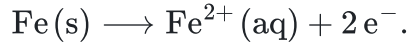
$$\boxed{T = 379.7 \text{ K} = 106.5^\circ \text{C}}.$$

2.4

Oksijen indirgenme çiftinin standart indirgenme potansiyeli daha pozitifdir; bu nedenle oksijen katotta indirgenir:



Demir anotta yükseltgenir:



Demir çifti için tabloda verilen **indirgenme** potansiyeli -0.44 V 'tur. Böylece,

$$E_{\text{hücre}}^\circ = E_{\text{katot}}^\circ - E_{\text{anot, indirgenme}}^\circ = 0.40 - (-0.44) = \boxed{0.84 \text{ V}}.$$

Elektronları denkleştirmek için yarı tepkimeler bir katsayıyla çarpıldığında, elektrot potansiyelleri bu katsayıyla çarpılmaz.

2.5

Demirin yükseltgenme yarı tepkimesi ikiyle çarpıldığında şu elde edilir:



Oksijenin indirgenme yarı tepkimesi eklendiğinde dört elektron sadeleşir:



Hem atomlar hem de toplam yük dengededir. Standart hücre geriliminin pozitif olması, standart koşullar altında kendiliğinden gerçekleşen boşalmanın bu yönde olduğunu gösterir.

2.6

2.5'te yazıldığı biçimiyle toplam tepkimede, tepkimenin her bir molü başına $n = 4$ mol elektron aktarılır. Aşağıdaki bağıntılar birleştirildiğinde,

$$\Delta_r G^\circ = -nFE^\circ \quad \text{ve} \quad \Delta_r G^\circ = -RT \ln K$$

şu elde edilir:

$$\log_{10} K = \frac{nFE^\circ}{RT \ln 10} = \frac{nE^\circ}{0.05916 \text{ V}}.$$

Dolayısıyla,

$$\log_{10} K = \frac{4(0.84)}{0.05916} = 56.795,$$

ve

$$\boxed{K = 10^{56.795} \approx 6.2 \times 10^{56}}.$$

Bu boyutsuz değer, özellikle **2.5**'teki iki demir atomu içeren denkleme karşılık gelir.

2.7

Geçen elektrik yükü şöyledir:

$$q = It = (0.12 \text{ C s}^{-1})(24 \times 3600 \text{ s}) = 10368 \text{ C}.$$

Demir(II)'ye dönüşen her bir mol demir iki mol elektron verdiği için,

$$n(\text{Fe}) = \frac{q}{2F} = \frac{10368 \text{ C}}{2(96485 \text{ C mol}^{-1})} = 0.0537286 \text{ mol}.$$

$M(\text{Fe}) = 55.85 \text{ g mol}^{-1}$ kullanıldığında,

$$m(\text{Fe}) = (0.0537286)(55.85) \text{ g} = 3.0007 \text{ g}.$$

Akım değerinin hassasiyetine göre,

$$\boxed{m(\text{Fe}) = 3.0 \text{ g}}.$$

2.8

25 °C'de, $pK_w = 14.00$ kullanıldığında,

$$p\text{OH} = 14.00 - p\text{H} = 14.00 - 9.00 = 5.00,$$

buradan

$$[\text{OH}^-] = 10^{-5.00} \text{ mol L}^{-1}.$$

2.5'teki toplam tepkime için tepkime bölümü şöyledir:

$$Q = \frac{a(\text{Fe}^{2+})^2 a(\text{OH}^-)^4}{p(\text{O}_2)/p^\circ}.$$

Saf demirin ve sıvı suyun aktiviteleri birdir. Çözünmüş iyonların aktiviteleri, derişimlerinin $c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$ değerine bölümüyle yaklaşık olarak ifade edildiğinde,

$$Q = \frac{(0.015)^2 (10^{-5})^4}{0.700} = 3.2143 \times 10^{-24}.$$

Nernst denklemi, $n = 4$ için şu sonucu verir:

$$\begin{aligned} E &= E^\circ - \frac{0.05916 \text{ V}}{4} \log_{10} Q \\ &= 0.84 \text{ V} - \frac{0.05916 \text{ V}}{4} \log_{10}(3.2143 \times 10^{-24}) \\ &= 0.84 \text{ V} + 0.34746 \text{ V} \\ &= 1.18746 \text{ V}. \end{aligned}$$

Böylece,

$$E = 1.19 \text{ V}.$$

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 3: Biyoanorganik Kimya

Kare düzlemsel *cis*-diammin dikloroplatin(II) kompleksi, bazı kanserlerin tedavisinde kullanılan önemli bir ilaçtır.

3.1 *cis*- ve *trans*-diammin dikloroplatin(II)'nin yapılarını çiziniz ve her bir yapıyı *cis* veya *trans* olarak etiketleyiniz.

Bazı iyonik bileşikler de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ basit formülüne sahiptir.

3.2 Aşağıdaki koşullara uyan tüm olası iyonik bileşiklerin molekül formüllerini yazınız: her bileşik

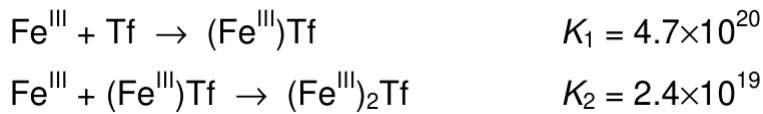
1) $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ basit formülüne sahiptir, 2) bir anyon ve bir katyon içerir ve ayrı, monomerik kare düzlemsel platin(II) komplekslerinden oluşur, 3) yalnızca bir tür katyon ve bir tür anyon içerir. Cevap, her bileşikteki her bir ayrı platin(II) kompleks biriminin bileşimini açıkça göstermelidir.

3.3 Platin(II) iyonunda kaç $5d$ elektronu vardır?

Kare düzlemsel bir kompleksin değerlik d -orbitallerinin enerji yarılma diyagramı, z eksenı boyunca koordine olan iki ligandın neden olduğu metal–ligand etkileşimlerinin ortadan kalktığı, geriye kalan dört liganda (x ve y eksenleri boyunca koordine olan) ait bağların ise güçlendiği bir oktahedral kompleksin diyagramından türetilmiş olarak düşünülebilir.

3.4 Genel olarak kare düzlemsel bir $\text{Pt}(\text{II})$ kompleksinde beş $5d$ orbitalinden hangisi en yüksek enerjiye ulaşır (*yani* elektronlar tarafından işgal edilme olasılığı en düşüktür)?

Serum transferrini (kısaltması: Tf), insan vücudundaki temel işlevi demir(III) taşımak olan monomerik bir proteindir. Her transferrin molekülü, sıcaklığın 25°C olması dışında biyolojik koşullarda, aşağıdaki tepkimelere karşılık gelen K_1 ve K_2 basamaklı bağlanma sabitleriyle en fazla iki demir(III) iyonu bağlayabilir:



İki demir içeren proteinde, $(\text{Fe}^{\text{III}})_2\text{Tf}$, iki demir(III) iyonu birbirine benzer, ancak özdeş olmayan iki bölgeye bağlanır ve tek demir içeren iki olası protein ürünü, $(\text{Fe}^{\text{III}})\text{Tf}$, $\{\text{Fe}^{\text{III}} \cdot \text{Tf}\}$ ve $\{\text{Tf} \cdot \text{Fe}^{\text{III}}\}$ olarak gösterilebilir. Bunların dengedeki bağıl bollukları şu sabitle verilir:

$$K = [\{\text{Tf} \cdot \text{Fe}^{\text{III}}\}] [\{\text{Fe}^{\text{III}} \cdot \text{Tf}\}]^{-1} = 5.9.$$

3.5 Transferrinin tek demir içeren biçimlerinin her birinin oluşumuna sırasıyla karşılık gelen $K'_1 = [\{\text{Fe}^{\text{III}} \cdot \text{Tf}\}] [\text{Fe}^{\text{III}}]^{-1} [\text{Tf}]^{-1}$ ve $K''_1 = [\{\text{Tf} \cdot \text{Fe}^{\text{III}}\}] [\text{Fe}^{\text{III}}]^{-1} [\text{Tf}]^{-1}$ sabitlerinin değerlerini hesaplayınız.

3.6 Tek demir içeren biçimlerin her birinden iki demir içeren transferrinin oluşumuna sırasıyla karşılık gelen $K'_2 = [(\text{Fe}^{\text{III}})_2\text{Tf}] [\text{Fe}^{\text{III}}]^{-1} [\{\text{Fe}^{\text{III}} \cdot \text{Tf}\}]^{-1}$ ve $K''_2 = [(\text{Fe}^{\text{III}})_2\text{Tf}] [\text{Fe}^{\text{III}}]^{-1} [\{\text{Tf} \cdot \text{Fe}^{\text{III}}\}]^{-1}$ sabitlerinin değerlerini hesaplayınız.

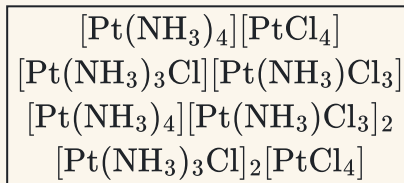
Her bağlanma bölgesindeki bağlı demir(III) iyonu, çeşitli ligandlardan gelen altı donör atomla çevrilidir. Buna göre, bir karbonat anyonunun iki oksijen atomu metale koordine olur; proteinin birincil yapısındaki şu amino asit yan zincirleri de her biri bir potansiyel donör atomla demir(III) iyonuna koordine olur: bir aspartat, bir histidin ve iki tirozin kalıntısı.

3.7 Transferrinde koordinasyon sayısı 6 olan bir demir(III) iyonunu çevreleyen oksijen donör atomlarının toplam sayısı kaçtır?

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **3.1:** Her iki kompleks de kare düzlemseldir. **Sisplatinde**, iki ammin ligandı birbirine komşudur ve aralarındaki açı 90° 'dir; **transplatinde** ise karşılıklıdır ve aralarındaki açı 180° 'dir. Stereokimyasal SMILES gösterimleri çözümde verilmiştir.
- **3.2:** Dört iyonik bileşik vardır:



- **3.3:** 8 elektron: platin(II), $5d^8$ elektron dizilimine sahiptir.
- **3.4:** $5d_{x^2-y^2}$.
- **3.5:** $K'_1 = 6.8 \times 10^{19} \text{ L mol}^{-1}$, $K''_1 = 4.0 \times 10^{20} \text{ L mol}^{-1}$.
- **3.6:** $K'_2 = 1.7 \times 10^{20} \text{ L mol}^{-1}$, $K''_2 = 2.8 \times 10^{19} \text{ L mol}^{-1}$.
- **3.7:** 5 oksijen donör atomu.

Çözüm

3.1 — İki geometrik izomer

Ligandlar amonyak, NH_3 , SMILES N , ve klorür, Cl^- , SMILES $[\text{Cl}-]$ 'dir. Her iki kompleks de koordinasyon sayısı dört olan kare düzlemsel platin(II) içerir.

- **cis-Diammindikloridoplatin(II), sisplatin:**

SMILES: $[\text{NH}_3] \rightarrow [\text{Pt}@\text{SP}1+2] (<-\text{[NH}_3]) (<-\text{[Cl-]}) <-\text{[Cl-]}$

Platini bir karenin merkezine; amonyak ligandlarını üstüne ve sağına, klorür ligandlarını ise altına ve soluna yerleştirerek çiziniz. İki amonyak ligandı birbirine komşudur; iki klorür ligandı da birbirine komşudur.

- **trans-Diammindikloridoplatin(II), transplatin:**

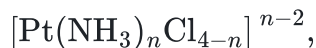
SMILES: $[\text{NH}_3] \rightarrow [\text{Pt}@\text{SP}2+2] (<-\text{[NH}_3]) (<-\text{[Cl-]}) <-\text{[Cl-]}$

Platini merkeze; amonyak ligandlarını üstüne ve altına, klorür ligandlarını ise soluna ve sağına yerleştirerek çiziniz. Özdeş ligandlardan oluşan her çift karşılıklı konumdadır.

Dört platin–donör bağının tamamı aynı düzlemde bulunur. Bu koordinasyon SMILES gösterimlerinde oklar liganddan metale yönelen koordinatif bağları belirtir; @SP tanımlayıcıları ise yazılan komşuluk sırasına göre kare düzlemsel stereokimyayı belirtir.

3.2 — İyonik bileşiklerin belirlenmesi

Monomerik kare düzlemsel bir kompleksin dört donör ligandı vardır. n nötr amonyak ligandı ve $4 - n$ klorür ligandı içerdiğinde, bileşimi ve yükü şöyledir:



çünkü platin +2, her klorür ise –1 yük katkısı yapar.

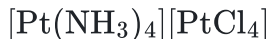
Dolayısıyla yüklü olasılıklar şunlardır:

n	Kompleks iyon	Adı	SMILES
4	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	Tetraamminplatin(II)	<chem>[NH3]->[Pt+2](<-[NH3])(<-[NH3])<-[NH3]</chem>
3	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]^+$	Triamminkloridoplatin(II)	<chem>[NH3]->[Pt+2](<-[NH3])(<-[NH3])<-[Cl-]</chem>
1	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]^-$	Ammintrikloridoplatinat(II)	<chem>[NH3]->[Pt+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-]</chem>
0	$[\text{PtCl}_4]^{2-}$	Tetrakloridoplatinat(II)	<chem>[Cl-]->[Pt+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-]</chem>

$n = 2$ kompleksi nötrdür ve kendisi gerekli iyonların hiçbirini sağlayamaz.

İki olası katyon ve iki olası anyon vardır. Her katyonun her anyonla eşleştirilmesi ve elektriksel nötrlüğün sağlanması tam olarak dört tuz verir:

1. Tetraamminplatin(II) tetrakloridoplatinat(II)



SMILES: [NH3]->[Pt+2](<-[NH3])(<-[NH3])<-[NH3].[Cl-]->[Pt+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-]

2. Triamminkloridoplatin(II) ammintrikloridoplatinat(II)



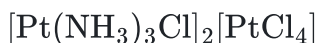
SMILES: [NH3]->[Pt+2](<-[NH3])(<-[NH3])<-[Cl-].[NH3]->[Pt+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-]

3. Tetraamminplatin(II) bis(ammintrikloridoplatinat(II))



SMILES: [NH3]->[Pt+2](<-[NH3])(<-[NH3])<-[NH3].[NH3]->[Pt+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-].[NH3]->[Pt+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-]

4. Bis(triamminkloridoplatin(II)) tetrakloridoplatinat(II)



SMILES: [NH3]->[Pt+2](<-[NH3])(<-[NH3])<-[Cl-].[NH3]->[Pt+2](<-[NH3])(<-[NH3])<-[Cl-].[Cl-]->[Pt+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-]

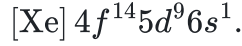
İlk ikisi platin, amonyak ve klorürü 2 : 4 : 4 oranında içerir; son ikisinde bu oran 3 : 6 : 6'dır. Her iki oran da istenen 1 : 2 : 2 basit oranına indirgenir.

Bu liste, belirtilen ligandlar kapsamında tüm olasılıkları içerir: basit formül, platin başına tam olarak dört tek dişli ligand sağlar; dolayısıyla koordinasyon sayısı dört olan monomerik kompleksleri korumak için bunların tümünün koordine olması gerekir. Yukarıdaki tüm platin merkezleri kare düzlemseldir; tuzların SMILES gösterimlerindeki noktalar iyonları birbirinden ayırır.

3.3 — 5d elektronlarının sayısı

Platin(II) iyonunun, Pt^{2+} , SMILES gösterimi $[Pt+2]$ 'dir.

Nötr platinin temel hâl elektron dizilimi şöyledir:



6s elektronunun ve bir 5d elektronunun uzaklaştırılması şu dizilimi verir:



Dolayısıyla iyonun **sekiz 5d elektronu** vardır.

3.4 — En yüksek enerjili orbital

Dört ligand x ve y eksenleri boyunca yer alır. $d_{x^2-y^2}$ orbitalinin lobları doğrudan bu ligandlara yönelerek en güçlü ligand–metal σ -karşı bağ etkileşimini oluşturur.

Eksenel ligandların uzaklaştırılması z yönündeki etkileşimleri azaltırken, düzlem içindeki dört bağın güçlenmesi $d_{x^2-y^2}$ orbitalinden türeyen enerji düzeyini özellikle güçlü biçimde yükseltir. Dolayısıyla,

$$\text{en yüksek enerjili orbital} = 5d_{x^2-y^2}.$$

Kare düzlemsel $5d^8$ platin(II) için bu orbital normalde boştur.

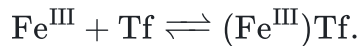
3.5 — Tek demir içeren iki biçimin bağlanma sabitleri

Demir(III) iyonu Fe^{3+} , SMILES gösterimi ise $[Fe+3]$ 'tür. Sorudaki Fe^{III} gösterimini ve protein kısaltmalarını koruyoruz. Verilen metin ne bir protein dizisi ne de tam bir moleküler yapı içerdiğinden, transferrinin ve demir komplekslerinin tam SMILES gösterimleri bu metinden oluşturulamaz.

Derişimleri şöyle tanımlayalım:

$$a = [\{Fe^{III} \cdot Tf\}], \quad b = [\{Tf \cdot Fe^{III}\}], \quad f = [Fe^{III}], \quad t = [Tf].$$

İlk makroskobik bağlanma basamağı şöyledir:



Bu basamaktaki ürün derişimi, tek demir içeren biçimlerin **her ikisini de** kapsar. Bu nedenle,

$$K_1 = \frac{a+b}{ft} = K'_1 + K''_1.$$

Verilen bolluk oranı ayrıca şu bağıntıyı verir:

$$K = \frac{b}{a} = \frac{K''_1}{K'_1} = 5.9.$$

Bu bağıntılar birleştirildiğinde,

$$K'_1 = \frac{K_1}{1+K}, \quad K''_1 = \frac{KK_1}{1+K}.$$

$K_1 = 4.7 \times 10^{20}$ kullanılarak,

$$K'_1 = \frac{4.7 \times 10^{20}}{6.9} = 6.8116 \times 10^{19} \simeq \boxed{6.8 \times 10^{19} \text{ L mol}^{-1}},$$

$$K''_1 = \frac{5.9(4.7 \times 10^{20})}{6.9} = 4.0188 \times 10^{20} \simeq \boxed{4.0 \times 10^{20} \text{ L mol}^{-1}}.$$

Sorudaki derişime dayalı tanımlar için, derişimler mol L^{-1} cinsinden alındığında bağlanma sabitleri L mol^{-1} cinsinden elde edilir. Bolluk oranı K boyutsuzdur.

3.6 — İki demir içeren transferrinin oluşumuna ait bağlanma sabitleri

Şöyle tanımlayalım:

$$d = [(\text{Fe}^{\text{III}})_2\text{Tf}].$$

İkinci makroskobik bağlanma basamağı şöyledir:



dolayısıyla

$$K_2 = \frac{d}{f(a+b)}.$$

İki mikroskobik sabit, tek demir içeren reaktanların her birine ayrı ayrı karşılık gelir:

$$K'_2 = \frac{d}{fa}, \quad K''_2 = \frac{d}{fb}.$$

$b/a = K$ olduğundan,

$$K'_2 = K_2 \frac{a+b}{a} = K_2(1+K),$$

ve

$$K''_2 = K_2 \frac{a+b}{b} = K_2 \frac{1+K}{K}.$$

$K_2 = 2.4 \times 10^{19}$ kullanılarak,

$$K'_2 = (2.4 \times 10^{19})(6.9) = 1.656 \times 10^{20} \simeq \boxed{1.7 \times 10^{20} \text{ L mol}^{-1}},$$

$$K''_2 = (2.4 \times 10^{19}) \frac{6.9}{5.9} = 2.8068 \times 10^{19} \simeq \boxed{2.8 \times 10^{19} \text{ L mol}^{-1}}.$$

Bir tutarlılık kontrolü olarak, her iki mikroskobik bağlanma yolu da aynı toplam denge sabitini vermelidir:

$$\boxed{K'_1 K'_2 = K''_1 K''_2 = K_1 K_2}.$$

Bu türetim, iki bağlanma bölgesinin birbirinden bağımsız olduğu varsayımını gerektirmez.

3.7 — Oksijen donörlerinin sayısı

Donör katkıları şöyledir:

Ligand veya kalıntı	SMILES	Bir demir merkezindeki donör atomlar
Karbonat iyonu, CO_3^{2-}	<chem>O=C([O-])[O-]</chem>	İki oksijen atomu
Aspartat yan zinciri	<chem>*CC(=O)[O-]</chem>	Bir karboksilat oksijeni
Histidin yan zinciri	<chem>*Cc1cnc[nH]1</chem>	Bir imidazol azotu

Ligand veya kalıntı	SMILES	Bir demir merkezindeki donör atomlar
Tirozinat olarak koordine olan iki tirozin yan zinciri	Her biri için *Cc1ccc([O-])cc1	Her kalıntıdan bir oksijen

Burada *, proteinin geri kalanına bağlanma noktasını belirtir; bunlar yan zincir parçalarının SMILES gösterimleridir. Histidin parçası, protonlanmamış halka azotunun donör ortaklanmamış elektron çiftini sağladığı nötr bir tautomeri gösterir.

Dolayısıyla,

$$N_O = \underbrace{2}_{\text{karbonat}} + \underbrace{1}_{\text{aspartat}} + \underbrace{2}_{\text{iki tirozin}} = \boxed{5}.$$

Bunlar, histidin azotuyla birlikte belirtilen altı donör atomu oluşturur.

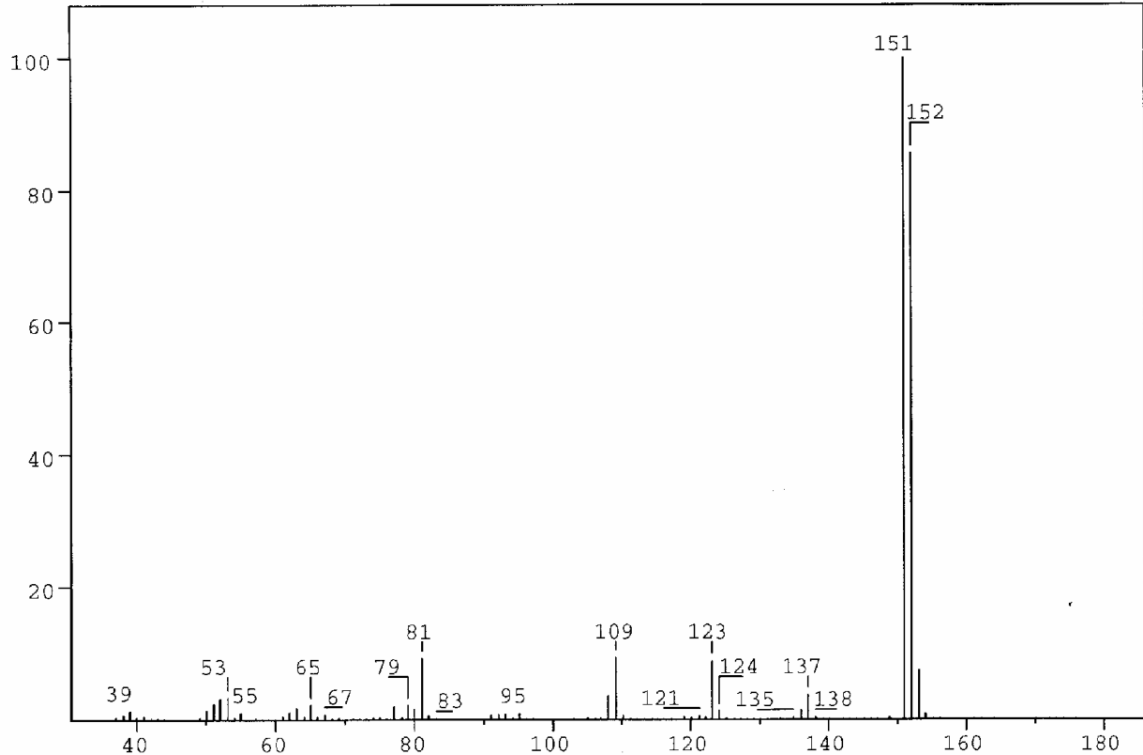
Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 4: Doğada Bulunan Bir Bileşik

Yalnızca C, H ve O içeren, doğada bulunan bir **A** bileşiğinin kütlece yüzde element bileşimi şöyledir:

C: 63.2 %, H: 5.3%, O: 31.5%.

4.1 A bileşiğinin basit formülünü bulunuz.



Şekil 1

A bileşiğinin kütle spektrumu Şekil 1'de gösterilmiştir.

4.2 A bileşiğinin molekül formülü nedir?

A bileşiğinin eterdeki bir çözeltisi, sulu NaOH çözeltisiyle çalkalanır. Bu işlemden sonra eter fazında hiç **A** kalmaz. **A** bileşiğinin eterdeki başka bir çözeltisi, sulu NaHCO₃ çözeltisiyle çalkalanır. **A**, eter fazında kalır.

4.3 Bu deneylere göre **A**, aşağıdaki bileşik sınıflarından hangisine aittir? X ile işaretleyiniz.

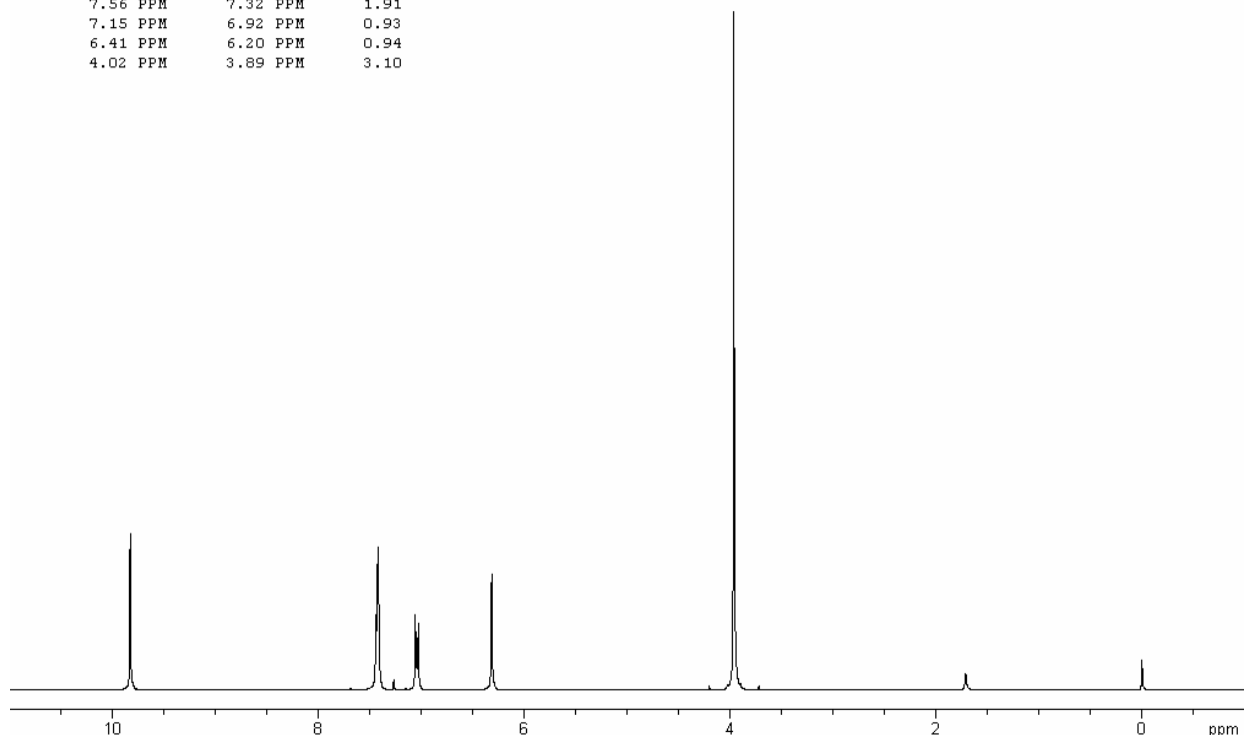
alkol ☐	fenol ☐	aldehit ☐	keton ☐
asit ☐	ester ☐	eter ☐	☐

A bileşiği, Tollens ayırıcı (Ag(NH₃)₂⁺) ile gümüş aynası oluşumuna yol açmıştır.

4-1 Bu, **A** bileşiğinde aşağıdaki fonksiyonel gruplardan hangisinin bulunduğunu gösterir? X ile işaretleyiniz.

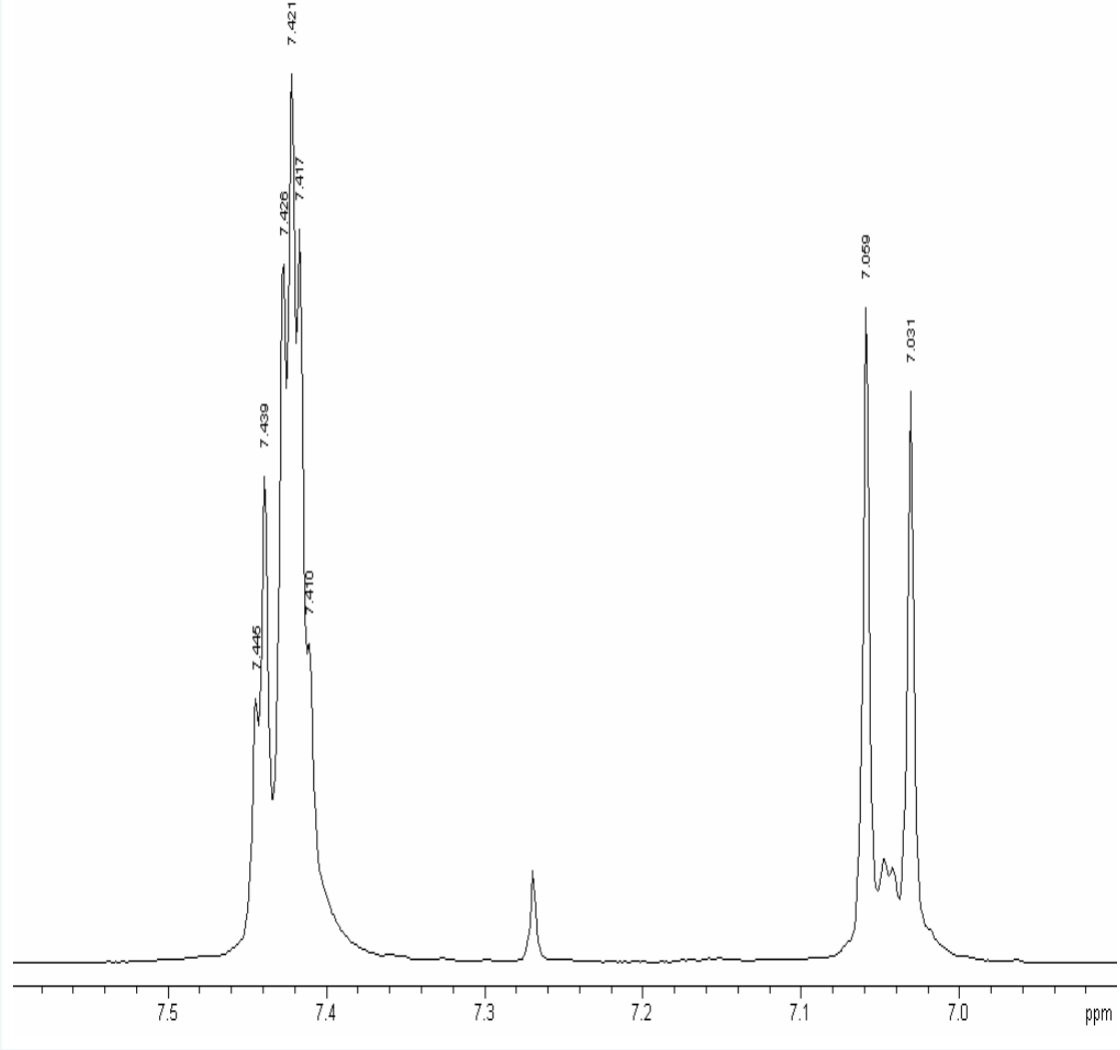
bir alkolün hidroksi grubu ☐	bir fenolün hidroksi grubu ☐
bir aldehidin karbonil grubu ☐	bir ketonun karbonil grubu ☐
karboksil grubu ☐	ester grubu ☐
bir eterin alkoksi grubu ☐	☐

Table of Integrals		
FROM	TO	VALUE
10.00 PPM	9.69 PPM	0.94
7.56 PPM	7.32 PPM	1.91
7.15 PPM	6.92 PPM	0.93
6.41 PPM	6.20 PPM	0.94
4.02 PPM	3.89 PPM	3.10



Şekil 2a

A bileşiğinin 300 MHz'de kaydedilen ¹H NMR spektrumu Şekil 2a'da gösterilmiştir (çözücü CDCl₃ (7.27 ppm), referans tetrametilsilan). 3.9, 6.3 ve 9.8 ppm'deki sinyaller singlettir. Şekil 2b, 6.9 – 7.6 ppm bölgesinin büyütülmüş görünümüdür.



Şekil 2b

Seçilmiş kimyasal kayma ve eşleşme sabiti değerleri Tablo 1'de verilmiştir.

Bir damla D_2O eklendiğinde 6.3 ppm'deki sinyal kaybolur.

4.5 Bu, aşağıdakilerden hangisini gösterir? X ile işaretleyiniz.

- Karbona bağlı hidrojenin değişimi ☐
- Oksijene bağlı hidrojenin değişimi ☐
- Seyreltme etkisi ☐
- Hidroliz ☐

Aynı sinyal, $CDCl_3$ ile seyreltildiğinde daha düşük bir ppm değerine kayar.

4.6 Bu, aşağıdakilerden hangisini gösterir?

Doğru ifadeleri belirtiniz (birden fazla).

- Hidrojen bağlarının artması ☐
- Hidrojen bağlarının azalması ☐
- Moleküller arası hidrojen bağı ☐
- Molekül içi hidrojen bağı ☐

- Hidrojen bağı bulunmaması □

4.7 Yukarıda verilen bilgilere dayanarak **A** bileşiği için olası dört yapı formülünü çiziniz

4.8 Kütle spektrumunda 137 ve 123 kütle birimindeki piklere karşılık gelen, kaybedilen parçaların yapı formüllerini veriniz.

4.9 İzomerlerden ikisinin pK_a değeri diğerlerinden daha düşüktür. Bunların formüllerini yazınız.

Tablo 1. ^1H Kimyasal Kayması δ

Karbona bağlı hidrojenler

Metil	CH_3-C^-	0.9 – 1.6 ppm
	$\text{CH}_3-\text{C}=\text{O}^-$	2.0 – 2.4 ppm
	$\text{CH}_3-\text{O}-\text{R}$	3.3 – 3.8 ppm
	CH_3-OCOR	3.7 – 4.0 ppm
Metilen	CH_2-C^-	1.4 – 2.7 ppm
	$\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}^-$	2.2 – 2.9 ppm
	CH_2-OR	3.4 – 4.1 ppm
	CH_2-OCOR	4.3 – 4.4 ppm
Metin	CH^-	1.5 – 5.0 ppm sübstitüentlere bağlıdır. Genellikle metil ve metilen için olan değerlerden daha yüksektir
Alken		4.0 – 7.3 ppm sübstitüente bağlıdır
Aldehit	$\text{R}-\text{CHO}$	9.0 – 10.0 ppm

Tablo 1 (devamı) ^1H Kimyasal Kayması δ

Oksijene bağlı hidrojenler

Alkoller	ROH	0.5 – 5.0 ppm
Fenoller	ArOH	4.0 – 7.0 ppm
Karboksilik asitler	RCOOH	10.0 – 13.0 ppm

Seçilmiş spin-spin eşleşme sabitleri

Alkanlar (serbest dönme)	$\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H}$ visinal	6 – 8 Hz
Alkenler	trans	11 – 18 Hz
	cis	6 – 12 Hz
	geminal	0 – 3 Hz
Aromatik bileşikler	orto	6 – 10 Hz
	meta	1 – 4 Hz
	para	0 – 2 Hz

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **4.1:** Basit formül: $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$.
- **4.2:** Molekül formülü: $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$; $m/z = 152$ değerindeki molekül iyonu pikinden bulunur.
- **4.3:** Fenol seçeneğini işaretleyiniz.
- **4-1 (dördüncü alt soru):** Bir aldehidin karbonil grubu seçeneğini işaretleyiniz.
- **4.5:** Oksijene bağlı hidrojenin değişimi seçeneğini işaretleyiniz.
- **4.6:** Hidrojen bağlarının azalması ve Moleküller arası hidrojen bağı seçeneklerini işaretleyiniz.
- **4.7:** Dört aday yapı şunlardır: 1. **4-Hidroksi-3-metoksibenzaldehit (vanilin):**
O=Cc1cc(OC)c(O)cc1 2. **3-Hidroksi-4-metoksibenzaldehit (izovanilin):**
O=Cc1cc(O)c(OC)cc1 3. **4-Hidroksi-2-metoksibenzaldehit:** O=Cc1c(OC)cc(O)cc1 4. **5-Hidroksi-2-metoksibenzaldehit:** O=Cc1c(OC)ccc(O)c1
- **4.8:** $m/z = 137$ değerinde bir metil radikali, $\text{CH}_3^\bullet$, $[\text{CH}_3]$ kaybı; $m/z = 123$ değerinde bir formil radikali, $\text{HCO}^\bullet$, $[\text{CH}] = \text{O}$ kaybı.
- **4.9:** pK_a değeri daha düşük olan iki izomer **4-hidroksi-3-metoksibenzaldehit (vanilin)**, O=Cc1cc(OC)c(O)cc1 ve **4-hidroksi-2-metoksibenzaldehit**, O=Cc1c(OC)cc(O)cc1 bileşikleridir.

Çözüm

4.1 — Basit formül

100.0 g numune alalım. Atomların molar kütleleri için 12.01, 1.008 ve 16.00 g mol⁻¹ değerlerini kullanırsak,

$$\begin{aligned}n_{\text{C}} &= \frac{63.2}{12.01} = 5.262 \text{ mol}, \\n_{\text{H}} &= \frac{5.3}{1.008} = 5.258 \text{ mol}, \\n_{\text{O}} &= \frac{31.5}{16.00} = 1.969 \text{ mol}.\end{aligned}$$

Oksijenin mol miktarına böldüğümüzde

$$n_{\text{C}} : n_{\text{H}} : n_{\text{O}} = 2.673 : 2.671 : 1.$$

Üç ile çarpmak yaklaşık olarak 8 : 8 : 3 oranını verir. Dolayısıyla,

$$\text{Basit formül} = \text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3.$$

Basit formül kütlesi şöyledir:

$$M_{\text{emp}} = 8(12.01) + 8(1.008) + 3(16.00) = 152.14 \text{ g mol}^{-1}.$$

4.2 — Molekül formülü

Molekül iyonu piki $m/z = 152$ değerinde görülür. Tek yüklü bir molekül iyonu için bu, yaklaşık 152 u molekül kütleline, dolayısıyla yaklaşık 152 g mol⁻¹ molar kütleye karşılık gelir.

Böylece,

$$\frac{M}{M_{\text{emp}}} \approx \frac{152}{152.14} \approx 1,$$

olduğundan molekül formülü ve basit formül aynıdır:



Formül tek başına atomların birbirine nasıl bağlandığını belirtmez; olası molekül yapıları 4.7'de belirlenmektedir.

4.3 — Ekstraksiyon deneylerinin yorumlanması

Hidroksit, fenolik grubun protonunu uzaklaştırarak sulu faza geçen iyonik bir fenoksit oluşturur:



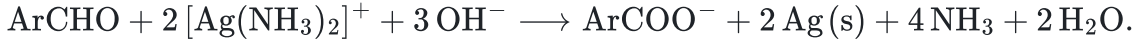
Burada **Ar**, süstitüe aromatik kalıntıyı gösterir. Genel SMILES gösteriminde, * bu kalıntıyı temsil etmek üzere, fenol *O, fenoksiti ise *[O-] biçimindedir. Hidroksit [OH-], su ise O ile gösterilir.

Bikarbonat, O=C([O-])O, belirtilen koşullarda kayda değer bir ekstraksiyon sağlayamayacak kadar zayıf bir bazdır. Bu durum, gözlenen davranışı sulu bikarbonatla tepkimeye girecek sıradan bir karboksilik asitten beklenen davranıştan ayırır.

Dolayısıyla **fenol** seçeneğini işaretleyiniz. Bu ekstraksiyon deneyleri fenolik grubun varlığını ortaya koyar; diğer fonksiyonel grupların belirlenmesi için sonraki bulgular gereklidir.

4-1 — Tollens testinin yorumlanması

Gümüş aynası, aldehit bir karboksilata yükseltgenirken gümüş(I)'in metalik gümüşe indirgendiğini gösterir:



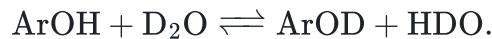
Bu denklem atomlar ve yük bakımından denkleştirilmiştir. Aldehit karbonu iki elektron vererek yükseltgenir ve iki gümüş(I) iyonunu indirger.

Genel aldehit ve karboksilat yapıları sırasıyla *C=O ve *C(=O)[O-] biçimindedir. Diamingümüş(I)'in koordinatif bağ içeren SMILES gösterimi [NH3]->[Ag+]<-[NH3] olup azot-gümüş-azot koordinasyonu yaklaşık doğrusaldır. Amonyak N ile gösterilir.

Bu nedenle **bir aldehidin karbonil grubu** seçeneğini işaretleyiniz. 9.8 ppm değerindeki bir protonluk singlet, bu atamayı bağımsız olarak destekler.

4.5 — 6.3 ppm sinyalinin kaybolması

Fenolik hidrojen, döteryum ile yer değiştirir:



Ağır su [2H]O[2H], oksijenine döteryum bağlanmış fenolün genel gösterimi *O[2H], tek döteryumlu su ise [2H]O biçimindedir.

Oluşan, oksijene bağlı döteryum, ¹H NMR spektrumunda başlangıçtaki sinyali vermez. Dolayısıyla **oksijene bağlı hidrojenin değişimi** seçeneğini işaretleyiniz.

4.6 — Seyreltmenin etkisi

Hidrojen bağı oluşumu fenolik protonun perdelenmesini azaltarak rezonansını daha yüksek bir kimyasal kayma değerine taşır. Seyreltme, ayrı moleküller arasındaki birleşmeyi azaltır. Bunun sonucunda hidrojen bağlarının azalması perdelenmeyi artırır ve sinyali daha düşük bir ppm değerine kaydırır.

Dolayısıyla şu seçenekleri işaretleyiniz:

- Hidrojen bağlarının azalması
- Moleküller arası hidrojen bağı

Yalnızca molekül içinde oluşan bir hidrojen bağı, normalde derişime çok daha az duyarlı olurdu.

4.7 — Olası dört yapı

Doymamışlık derecesi şöyledir:

$$\text{DBE} = \frac{2(8) + 2 - 8}{2} = 5.$$

Bir benzen halkası dört doymamışlık derecesine, bir aldehit karbonili ise beşinciye karşılık gelir.

NMR integralleri aşağıdaki atamaları verir:

Sinyal veya integrasyon bölgesi	İntegral	Atama
9.8 ppm	$0.94 \approx 1 \text{ H}$	Aldehit hidrojeni
7.56–7.32 ppm	$1.91 \approx 2 \text{ H}$	İki aromatik hidrojen
7.15–6.92 ppm	$0.93 \approx 1 \text{ H}$	Bir aromatik hidrojen
6.3 ppm	$0.94 \approx 1 \text{ H}$	Fenolik hidrojen
3.9 ppm	$3.10 \approx 3 \text{ H}$	Metoksi hidrojenleri

Fenol ve aldehit, iki oksijen atomunu açıklar. Geriye kalan oksijen, genel SMILES gösterimi *OC olan bir metoksi grubuna, $-\text{OCH}_3$, aittir; bu grup 3.9 ppm değerindeki üç protonluk singleti açıklar.

Dolayısıyla **A**, bir hidroksi, bir metoksi ve bir formil süstitüenti taşıyan bir benzendir:



Aromatik sinyallerdeki yarıma, bu grupların birbirlerine göre konumlarını sınırlar. 7.04 ppm yakınındaki iyi çözünmüş dublet için,

$$J = (7.059 - 7.031) \text{ ppm} \times 300 \text{ Hz ppm}^{-1} = 8.4 \text{ Hz}.$$

Tablo 1'e göre bu, bir **orto** eşleşmedir. 7.42 ppm yakınındaki örtüşen rezonanslar da **meta** eşleşmeyle uyumlu daha küçük yarımlar gösterir.

Bu desen, aralarında bir orto, bir meta ve bir para ilişkisi bulunan üç aromatik hidrojene karşılık gelir:

1,2,4-tipi trisüstitüe bir benzen. Buna karşılık, ardışık üç aromatik hidrojen iki orto eşleşmeye sahip olurken 1,3,5-trisüstitüe bir halkanın hidrojenleri arasında yalnızca meta ilişkileri bulunurdu.

Hidrojen bağı gözlemlerinden çıkarılması amaçlanan ek kısıtlama, hidroksi ve formil gruplarının **birbirlerine göre orto konumunda olmamasıdır**. Orto yerleşim, fenolik hidrojen ile aldehit oksijeni arasında molekül içi hidrojen bağı içeren altı üyeli bir düzenlenmeyi elverişli kılar.

Bu kısıtlamalar uygulandığında dört aday elde edilir. Bunları çizmek için formil grubunu benzen halkasının 1 numaralı karbonuna yerleştiriniz ve diğer sübstitüentleri aşağıdaki konumlara ekleyiniz. Geriye kalan her halka karbonu bir hidrojen taşır.

Aday	Hidroksi konumu	Metoksi konumu	Adı ve SMILES gösterimi
I	4	3	4-Hidroksi-3-metoksibenzaldehit (vanilin) — <chem>O=Cc1cc(OC)c(O)cc1</chem>
II	3	4	3-Hidroksi-4-metoksibenzaldehit (izovanilin) — <chem>O=Cc1cc(O)c(OC)cc1</chem>
III	4	2	4-Hidroksi-2-metoksibenzaldehit — <chem>O=Cc1c(OC)cc(O)cc1</chem>
IV	5	2	5-Hidroksi-2-metoksibenzaldehit — <chem>O=Cc1c(OC)ccc(O)c1</chem>

Bu yapılar için stereokimyasal bir belirtim gerekli değildir.

4.8 — Kütle spektrumunda kaybedilen parçalar

Her bir kaybı $m/z = 152$ değerindeki molekül iyonuna göre hesaplayınız:

Ürün piki	Kaybedilen nominal kütle	Kaybedilen parça ve yapısı
$m/z = 137$	$152 - 137 = 15$ u	Metil radikali , $\text{CH}_3^\bullet$, $[\text{CH}_3]$
$m/z = 123$	$152 - 123 = 29$ u	Formil radikali , $\text{HCO}^\bullet$, $[\text{CH}] = \text{O}$

Metil kaybı, metoksi grubunun oksijen–metil bağının kopmasına karşılık gelir. Formil kaybı, aldehit sübstitüentinin aromatik halkadan ayrılmasına karşılık gelir; bu parçanın eşleşmemiş elektronu karbon üzerindedir.

Bunlar, molekül iyonundan gerçekleştiği kabul edilen net kayıplardır; kütle farkları tek başına tek bir parçalanma dizisini kesin olarak belirlemez.

4.9 — Daha düşük pK_a değerine sahip izomerler

pK_a değeri daha düşük olan izomerlerde aldehit grubu, **fenolik hidroksi grubuna göre para konumundadır**:

- **I: 4-Hidroksi-3-metoksibenzaldehit (vanilin)** — O=Cc1cc(OC)c(O)cc1
- **III: 4-Hidroksi-2-metoksibenzaldehit** — O=Cc1c(OC)cc(O)cc1

Bunların eşlenik bazları şunlardır:

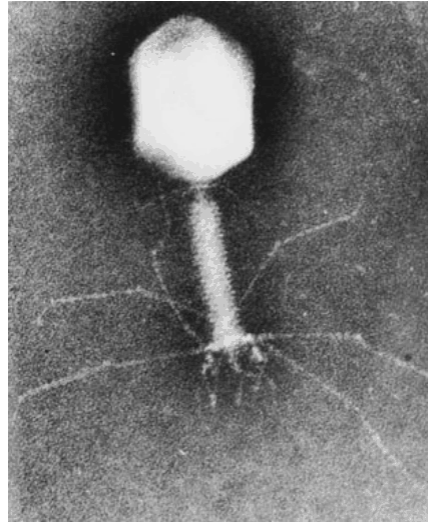
- **4-Formil-2-metoksifenolat** — O=Cc1cc(OC)c([O-])cc1
- **4-Formil-3-metoksifenolat** — O=Cc1c(OC)cc([O-])cc1

Bu fenoksit iyonlarında rezonans, negatif yükü halka üzerinden para konumuna ve oradan da aldehit oksijenine dağıtabilir. Bu ek kararlılık, proton kaybını kolaylaştırır ve pK_a değerini düşürür.

II ve IV adaylarında aldehit, fenolik gruba göre meta konumundadır; bu nedenle eşlenik bazın rezonans yoluyla doğrudan kararlı hâle gelmesi mümkün değildir.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 5: Protein ve DNA



DNA, adenin (A), guanin (G), sitozin (C) ve timin (T) bazlarını taşıyan 2'-deoksinükleotitlerden oluşur. 2'-deoksinükleotit-5'-trifosfatların molar kütleleri tablo 2'de verilmiştir:

Tablo 2

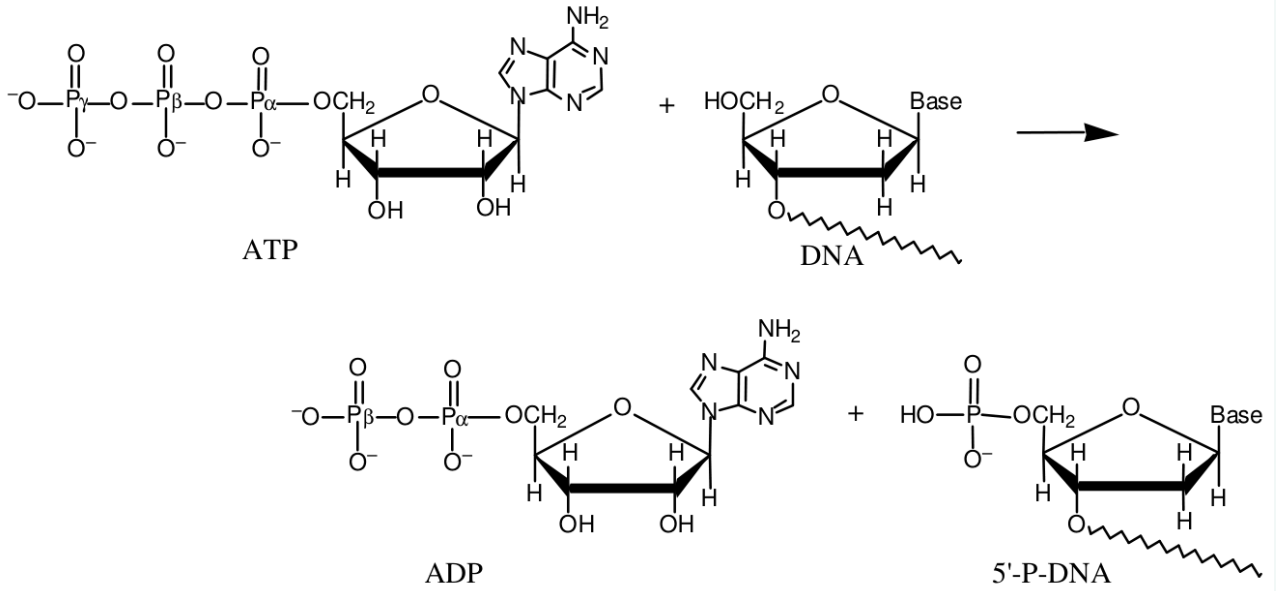
dNTP	Molar kütle /g mol ⁻¹
dATP	487
dGTP	503
dCTP	464
dTTP	478

5.1 Dört bazın eşit dağıldığı, 1000 baz çiftinden oluşan çift zincirli bir DNA parçasının molar kütlelerini hesaplayınız.

Bu DNA parçası, ısıya dayanıklı bir DNA polimeraz enziminin döngüsel bir süreçte belirli bir DNA parçasına ait moleküllerin sayısını artırdığı PCR (polimeraz zincir reaksiyonu) yöntemi kullanılarak izole edilebilir ve klonlanabilir. En uygun koşullarda çift zincirli DNA kopyalarının sayısı her döngüde iki katına çıkar. Tek bir çift zincirli DNA molekülünden başlayarak PCR yöntemiyle 30 döngü gerçekleştiriyorsunuz.

5.2 Bu deneyden elde ettiğiniz DNA'nın yaklaşık kütlelerini hesaplayınız.

Bakteriyofaj T4'ün polinükleotit kinaz (PNK) enzimi, ATP'nin uç fosfatının (γ -ortofosfat) ribonükleotitlerin ve deoksiribonükleotitlerin 5'-hidroksil uçlarına aktarılmasını katalizler:



PNK, DNA'yı 5' ucunda radyoaktif fosfor izotopu ^{32}P ile işaretlemek için yaygın olarak kullanılır; bunun için γ -P'nin (fosfor atomlarının en dışta olanının) ^{32}P ile değiştirildiği ATP kullanılır. ^{32}P miktarı ve dolayısıyla işaretli DNA miktarı ölçülebilir.

Çift zincirli DNA içeren 10 μL 'lik bir çözelti, PNK aracılığıyla $[\gamma\text{-}^{32}\text{P}]\text{ATP}$ kullanılarak %100 oranında işaretlenmiştir. 37 gün önce $[\gamma\text{-}^{32}\text{P}]\text{ATP}$ 'nin özgül aktivitesi 10 Ci/mmol veya $370 \cdot 10^9$ Bq/mmol idi. ^{32}P 'nin yarı ömrü 14.2 gündür ve bozunma sırasında bir β parçacığı yayılır. Şu anda işaretli DNA saniyede 40000 β parçacığı yaymaktadır.

5-3 DNA çözeltisinin derişimini hesaplayınız.

PNK'nin $[\gamma\text{-}^{32}\text{P}]\text{ATP}$ ve tek zincirli DNA ile inkübe edildiği bir deneyde, işaretli DNA izole edilip β parçacığı yayımı ölçülerek tepkime izlenebilir. 1 cm^3 'lük bir deney karışımında bu tür ölçümler kullanılarak işaretleme hızı 9 nmol DNA/min olarak hesaplanmıştır. PNK'nin katalitik hız sabiti (çevrim sayısı) 0.05 s^{-1} , molar kütlesi ise 34620 g mol^{-1} 'dir.

5.4 Deney karışımındaki PNK derişimini (mg/cm^3 cinsinden) hesaplayınız.

Aromatik amino asitler olan triptofan, tirozin ve fenilalanin, dalga boyu 240 nm ile 300 nm arasında olan UV ışığını soğurur. Birden fazla aromatik amino asit içeren bir proteinde, her bir amino asidin molar soğurma katsayılarının toplamı olan $\sum \epsilon_{\text{amino asit}}$, proteinin molar soğurma katsayısı $\epsilon_{\text{protein}}$ 'e yaklaşık olarak eşittir. Tirozin, triptofan ve fenilalaninin 280 nm'deki molar soğurma katsayıları $\epsilon_{\text{amino asit}}$, sırasıyla $1400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $5600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ve $5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 'dir. 10 μM 'lık bir PNK çözeltisinin absorbanı, 280 nm'de ve 1.00 cm optik yol uzunluğunda 0.644'tür. PNK'nin amino asit dizisi 14 tirozin ve 9 fenilalanin içerir.

($\text{M} = \text{mol dm}^{-3}$)

5.5 Bir PNK molekülündeki triptofan kalıntılarının sayısını hesaplayınız.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **5.1:** $M_{\text{DNA}} \approx 6.18 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$.
- **5.2:** $m_{\text{DNA}} \approx 1.10 \times 10^{-9} \text{ g} = 1.10 \text{ ng}$.
- **5.3:** $c_{\text{DNA}} \approx 6.58 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} = 65.8 \mu\text{M}$; işaretli her 5' ucu bir DNA molekülü olarak sayılır (soru metninde belirtildiği gibi, işaretli DNA miktarı = 32P miktarı).
- **5.4:** $c_m(\text{PNK}) \approx 0.104 \text{ mg cm}^{-3}$ veya yaklaşık 0.10 mg cm^{-3} .
- **5.5:** **PNK molekülü başına 8 triptofan kalıntısı.**

Çözüm

5.1 — DNA parçasının molar kütlesi

Her baz çiftinde iki nükleotit bulunduğundan parça,

$$N_{\text{nt}} = 2(1000) = 2000$$

nükleotit kalıntısı içerir. Eşit dağılım, her bazdan 500 kalıntı bulunması anlamına gelir.

DNA'ya katılma sırasında bir nükleotit trifosfatın uçtaki iki fosfat grubu pirofosfat olarak ayrılır. Tabloda kullanılan iyonik kütle kabulüne göre, ayrılan pirofosfat grubu $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ olup molar kütlesi şöyledir:

$$M_{\text{PP}_i} = 2(31) + 7(16) = 174 \text{ g mol}^{-1}.$$

Pirofosfat iyonunun SMILES gösterimi $[\text{O}-]\text{P}(=\text{O})([\text{O}-])\text{OP}(=\text{O})([\text{O}-])[\text{O}-]$ şeklindedir.

Dolayısıyla DNA'ya katılan bir nükleotit kalıntısının ortalama molar kütlesi

$$\overline{M}_{\text{residue}} = \frac{487 + 503 + 464 + 478}{4} - 174 = 309 \text{ g mol}^{-1}.$$

Uç grupların küçük katkısı ihmal edilirse,

$$M_{\text{DNA}} \approx 2000(309) = 6.18 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}.$$

5.2 — 30 PCR döngüsünden sonraki kütle

Her döngü, çift zincirli DNA moleküllerinin sayısını iki katına çıkarır. Tek bir molekülden başlandığında,

$$N = 2^{30} = 1\,073\,741\,824.$$

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

$$n_{\text{DNA}} = \frac{2^{30}}{N_A} = 1.783 \times 10^{-15} \text{ mol}.$$

Böylece,

$$m_{\text{DNA}} = n_{\text{DNA}} M_{\text{DNA}} = (1.783 \times 10^{-15})(6.18 \times 10^5) \text{ g},$$

$$m_{\text{DNA}} \approx 1.10 \times 10^{-9} \text{ g} = 1.10 \text{ ng}.$$

5.3 — Radyoaktif işaretlemeden DNA derişiminin hesaplanması

Özgül aktivite aşağıdaki bağıntıya göre azalır:

$$a(t) = a_0 2^{-t/t_{1/2}}.$$

37 gün sonra,

$$a(37) = (370 \times 10^9) 2^{-37/14.2} = 6.079 \times 10^{10} \text{ Bq mmol}^{-1}.$$

Yayılan her β parçacığı bir bozunmaya karşılık geldiğinden ölçülen aktivite

$$A = 40000 \text{ Bq}.$$

İşaretli DNA miktarı 32P miktarına eşit olduğundan (işaretli her 5' ucu bir DNA molekülü olarak sayılır),

$$n_{\text{DNA}} = \frac{A}{a(37)} = \frac{40000}{6.079 \times 10^{10}} = 6.580 \times 10^{-7} \text{ mmol} = 6.580 \times 10^{-10} \text{ mol}.$$

Örneğin hacmi

$$V = 10 \mu\text{L} = 1.0 \times 10^{-5} \text{ dm}^3.$$

Sonuç olarak,

$$c_{\text{DNA}} = \frac{6.580 \times 10^{-10}}{1.0 \times 10^{-5}} = 6.58 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} = 65.8 \mu\text{M}.$$

İşaretli her 5' ucu bir DNA molekülü olarak sayıldığından iki katsayısı uygulanmaz.

5.4 — PNK'nin kütle derişimi

Gözlenen işaretleme hızı

$$\dot{n}_{\text{DNA}} = \frac{9 \text{ nmol}}{60 \text{ s}} = 0.15 \text{ nmol s}^{-1}.$$

Verilen çevrim sayısı, enzim molekülü başına tepkime hızı olarak kullanıldığında,

$$\dot{n}_{\text{DNA}} = k_{\text{cat}} n_{\text{PNK}}.$$

Dolayısıyla,

$$n_{\text{PNK}} = \frac{0.15 \text{ nmol s}^{-1}}{0.05 \text{ s}^{-1}} = 3.0 \text{ nmol}.$$

Buna karşılık gelen enzim kütlesi

$$m_{\text{PNK}} = (3.0 \times 10^{-9} \text{ mol})(34620 \text{ g mol}^{-1}) = 1.0386 \times 10^{-4} \text{ g} = 0.10386 \text{ mg}.$$

Deney hacmi 1 cm^3 olduğundan,

$$c_m(\text{PNK}) = 0.10386 \text{ mg cm}^{-3} \approx 0.10 \text{ mg cm}^{-3}.$$

5.5 — Triptofan kalıntılarının sayısı

Beer-Lambert yasasına göre,

$$A = \varepsilon_{\text{PNK}} cl.$$

Buradan,

$$\varepsilon_{\text{PNK}} = \frac{0.644}{(10 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3})(1.00 \text{ cm})} = 64400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}.$$

Triptofan kalıntılarının sayısı x olsun. Üç aromatik amino asidin katkıları toplandığında,

$$64400 = 14(1400) + x(5600) + 9(5).$$

Böylece,

$$x = \frac{64400 - 19600 - 45}{5600} = 7.99196.$$

Kalıntı sayısı bir tam sayı olmalıdır ve soğurma katsayısı bağıntısı yaklaşık bir bağıntıdır:

$$x = 8.$$

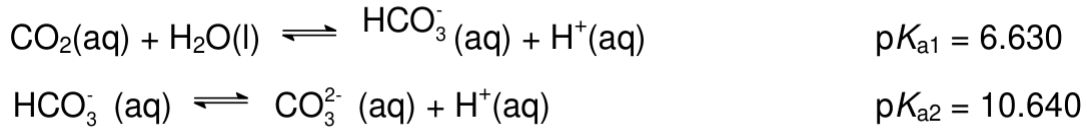
Bu kalıntı L-triptofandır; nötr, serbest amino asit hâlinin SMILES gösterimi N[C@@H](Cc1c[nH]c2ccccc12)C(=O)O şeklindedir. PNK içinde amino ve karboksil grupları peptit omurgasına katılır.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 6: Sert Su

Danimarka'da toprak altındaki tabakalar esas olarak kireç taşından oluşur. Karbondioksit içeren yer altı suyuyla temas ettiğinde kalsiyum karbonatın bir kısmı kalsiyum hidrojen karbonat olarak çözünür. Bunun sonucunda bu tür yer altı suları serttir ve musluk suyu olarak kullanıldıklarında yüksek kalsiyum hidrojen karbonat içerikleri, örneğin mutfak ve banyo gibi ortamlarda kalsiyum karbonatın çökmesi nedeniyle sorunlara yol açar.

Karbondioksit, CO_2 , sulu çözeltide diprotik bir asittir. 0°C sıcaklıktaki pK_a değerleri şöyledir:



Aşağıdaki soruların tümünde CO_2 'nin çözünmesine eşlik eden sıvı hacmi değişimi ihmal edilebilir. Sıcaklık 0°C olarak alınacaktır.

6.1 Karbondioksitin kısmi basıncı 1.00 bar iken karbondioksitle doymuş sudaki toplam karbondioksit derişimi $0.0752 \text{ mol dm}^{-3}$ 'tür. Bu koşullarda bir litre suda çözünebilen karbondioksit gazının hacmini hesaplayınız.

Gaz sabiti

$$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 0.08314 \text{ L bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

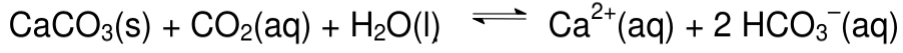
6.2 Karbondioksitin kısmi basıncı 1.00 bar iken karbondioksitle doymuş sudaki hidrojen iyonlarının denge derişimini ve CO_2 'nin denge derişimini hesaplayınız.

6.3 Karbondioksitin kısmi basıncı 1.00 bar iken karbondioksitle doymuş 0.0100 M sulu sodyum hidrojen karbonat çözeltisindeki hidrojen iyonlarının denge derişimini hesaplayınız.

6.4 Karbondioksitin kısmi basıncı 1.00 bar iken karbondioksitle doymuş 0.0100 M sulu sodyum karbonat çözeltisindeki hidrojen iyonlarının denge derişimini hesaplayınız. Suyun ayrışmasının etkilerini ihmal ediniz.

6.5 Kalsiyum karbonatın 0°C sıcaklıkta sudaki çözünürlüğü, 100 cm^3 su başına 0.0012 g 'dır. Kalsiyum karbonatın sudaki doymuş çözeltisinde kalsiyum iyonlarının derişimini hesaplayınız.

Danimarka'daki sert yer altı suları, suyun toprak altındaki kireç taşıyla teması sonucunda oluşur; kireç taşı, yer altı suyunda çözünmüş karbondioksitle aşağıdaki denge denkleminde göre tepkimeye girer:



Bu tepkimenin denge sabiti K , 0°C sıcaklıkta $10^{-4.25}$ 'tir.

6.6 Karbondioksitin kısmi basıncının 1.00 bar olduğu bir atmosferde, kalsiyum karbonatla dengede bulunan sudaki kalsiyum iyonlarının derişimini hesaplayınız.

6.7 0.0150 M kalsiyum hidroksit çözeltisi, 1.00 bar kısmi basınçta karbondioksit gazıyla doyurulmaktadır. Yukarıda 6.6 sorusuyla bağlantılı olarak verilen denge denklemini dikkate alarak çözeltideki kalsiyum iyonlarının derişimini hesaplayınız.

6.8 6.7 sorusunda belirtilen kalsiyum hidroksit çözeltisi, 1.00 bar kısmi basınçta karbondioksit gazıyla doyurulmadan önce suyla hacminin iki katına seyreltilmektedir. Oluşan CO_2 ile doymuş çözeltideki kalsiyum iyonlarının derişimini hesaplayınız.

6.9 Yukarıda verilen verilerden kalsiyum karbonatın çözünürlük çarpımı sabitini hesaplayınız.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

Burada $\text{M} = \text{mol dm}^{-3}$ 'tür.

- **6.1:** Karbondioksit gazının hacmi $V = 1.71 \text{ L}$; sıcaklık 0°C ve basınç 1.00 bar.
- **6.2:** $[\text{H}^+] = 1.33 \times 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{CO}_2(\text{aq})] = 0.0751 \text{ M}$.
- **6.3:** $[\text{H}^+] = 1.76 \times 10^{-6} \text{ M}$.
- **6.4:** $[\text{H}^+] = 8.80 \times 10^{-7} \text{ M}$.
- **6.5:** $[\text{Ca}^{2+}] = 1.2 \times 10^{-4} \text{ M}$.
- **6.6:** $[\text{Ca}^{2+}] = 1.02 \times 10^{-2} \text{ M}$.
- **6.7:** $[\text{Ca}^{2+}] = 1.02 \times 10^{-2} \text{ M}$; bir miktar kalsiyum karbonat çökeler.
- **6.8:** $[\text{Ca}^{2+}] = 7.50 \times 10^{-3} \text{ M}$; son denge durumunda kalsiyumun tamamı çözünmüş halde kalır.
- **6.9:** $K_{\text{sp}} = 10^{-8.26} \approx 5.5 \times 10^{-9}$, 1 M standart hali kullanılarak.

Çözüm

Türler ve bunların SMILES gösterimleri aşağıda listelenmiştir. Noktaıyla ayrılmış tuz SMILES gösterimleri iyonik bileşimi belirtir; kristal örgülerini veya sudaki solvasyonu kodlamaz.

Tür	SMILES
Karbondioksit, CO_2	$\text{O}=\text{C}=\text{O}$
Su, H_2O	O
Hidrojen iyonu, H^+	$[\text{H}^+]$
Hidrojen karbonat iyonu, HCO_3^-	$\text{O}=\text{C}([\text{O}^-])\text{O}$
Karbonat iyonu, CO_3^{2-}	$\text{O}=\text{C}([\text{O}^-])[\text{O}^-]$
Hidroksit iyonu, OH^-	$[\text{OH}^-]$

Tür	SMILES
Sodyum iyonu, Na^+	[Na+]
Kalsiyum iyonu, Ca^{2+}	[Ca+2]
Sodyum hidrojen karbonat, NaHCO_3	[Na+].O=C([O-])O
Sodyum karbonat, Na_2CO_3	[Na+].[Na+].O=C([O-])[O-]
Kalsiyum karbonat, CaCO_3	[Ca+2].O=C([O-])[O-]
Kalsiyum hidroksit, $\text{Ca}(\text{OH})_2$	[Ca+2].[OH-].[OH-]
Kalsiyum hidrojen karbonat, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	[Ca+2].O=C([O-])O.O=C([O-])O

Çözünmüş türler için derişim yaklaşımını kullanıyor, saf sıvı suyun ve katı kalsiyum karbonatın aktivitelerini bir kabul ediyoruz. Denge ifadelerinde standart hal derişim çarpanları gösterilmemiştir.

6.1

Bir litre su tarafından soğurulan karbondioksitin madde miktarı

$$n = (0.0752 \text{ mol L}^{-1})(1.00 \text{ L}) = 0.0752 \text{ mol.}$$

$T = 273.15 \text{ K}$ sıcaklıkta ideal gaz denklemi kullanıldığında,

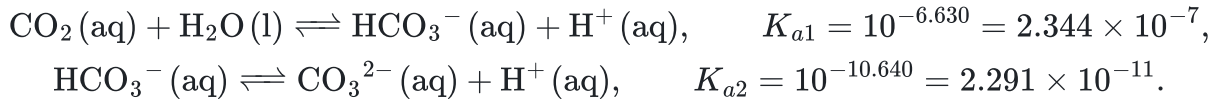
$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{(0.0752)(0.08314)(273.15)}{1.00} \text{ L} = 1.70777 \text{ L.}$$

Böylece,

$$\boxed{V = 1.71 \text{ L.}}$$

6.2

İki asit dengesi şöyledir:



Şu tanımları yapalım:

$$h = [\text{H}^+], \quad c = [\text{CO}_2(\text{aq})], \quad b = [\text{HCO}_3^-], \quad d = [\text{CO}_3^{2-}].$$

Bu durumda

$$K_{a1} = \frac{hb}{c}, \quad K_{a2} = \frac{hd}{b}.$$

Toplam çözünmüş karbon derişimi

$$C_T = c + b + d = 0.0752 \text{ M.}$$

Bu asidik çözeltide suyun iyonlaşması ve ikinci ayrışma ihmal edilebilir. Dolayısıyla yük denkliğı $b \simeq h$, karbon denkliğı ise $c \simeq C_T - h$ verir. Bu nedenle,

$$K_{a1} = \frac{h^2}{C_T - h},$$

ve

$$h = \frac{-K_{a1} + \sqrt{K_{a1}^2 + 4K_{a1}C_T}}{2} = 1.32656 \times 10^{-4} \text{ M.}$$

Buradan

$$c = 0.0752 - 0.000132656 = 0.0750673 \text{ M.}$$

İhmal edilen karbonat oranı gerçekten de çok küçüktür:

$$\frac{d}{b} = \frac{K_{a2}}{h} = 1.73 \times 10^{-7}.$$

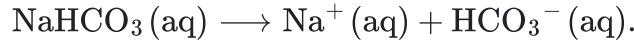
Böylece,

$$\boxed{[\text{H}^+] = 1.33 \times 10^{-4} \text{ M}}, \quad \boxed{[\text{CO}_2(\text{aq})] = 0.0751 \text{ M}}.$$

Sıcaklık ve karbondioksitin kısmi basıncı sabitken Henry yasası, moleküler $\text{CO}_2(\text{aq})$ 'nin derişimini sabitler. Bu nedenle, bundan sonraki sorularda 1.00 bar basınçta karbondioksitle doymuş çözeltiler için $c = 0.0750673 \text{ M}$ kullanıyoruz. Bu çözeltilerin **toplam** çözünmüş karbon derişimleri farklı olabilir.

6.3

Sodyum hidrojen karbonat ayrışır:



Böylece $[\text{Na}^+] = 0.0100 \text{ M}$ olur. Suyun iyonlaşması ihmal edildiğinde yük denkliliği

$$0.0100 + h = b + 2d.$$

h ve d , 0.0100 M 'a kıyasla küçük olduğundan,

$$b \simeq 0.0100 \text{ M.}$$

Birinci asit dengesi şu sonucu verir:

$$h = \frac{K_{a1}c}{b} \simeq \frac{(2.34423 \times 10^{-7})(0.0750673)}{0.0100}.$$

Dolayısıyla,

$$\boxed{[\text{H}^+] = 1.76 \times 10^{-6} \text{ M}}.$$

Buradan $d = K_{a2}b/h \simeq 1.30 \times 10^{-7} \text{ M}$ bulunur; bu da yük denkliliğindeki her iki düzeltme teriminin küçük olduğunu doğrular.

6.4

Sodyum karbonat, formül birimi başına iki sodyum iyonu verir:



Karbonat, çözünmüş karbondioksitle tepkimeye girer:



Bu dönüşümün denge sabiti

$$\frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 10^{4.010},$$

oldüğundan, belirtilen koşullarda hidrojen karbonat baskındır.

Burada $[\text{Na}^+] = 0.0200 \text{ M}$ 'dir. İstendiği gibi suyun ayrışması ihmal edildiğinde,

$$0.0200 + h = b + 2d,$$

ve buradan $b \simeq 0.0200 \text{ M}$ elde edilir.

Böylece,

$$h \simeq \frac{K_{a1}c}{0.0200} = \frac{(2.34423 \times 10^{-7})(0.0750673)}{0.0200},$$

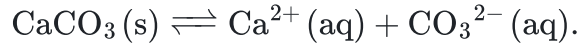
ve

$$\boxed{[\text{H}^+] = 8.80 \times 10^{-7} \text{ M}}.$$

Elde edilen karbonat derişimi yaklaşık $5.21 \times 10^{-7} \text{ M}$ 'dir; bu değeri, yaklaşımın geçerliliğini doğrulayacak kadar küçüktür.

6.5

Kalsiyum karbonat aşağıdaki denkleme göre çözünür:



Çözünen her bir mol, bir mol kalsiyum iyonu verir. $M(\text{CaCO}_3) \simeq 100.1 \text{ g mol}^{-1}$ ve $100 \text{ cm}^3 = 0.100 \text{ dm}^3$ kullanıldığında,

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{0.0012 \text{ g}}{(100.1 \text{ g mol}^{-1})(0.100 \text{ dm}^3)}.$$

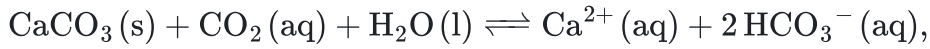
Dolayısıyla,

$$\boxed{[\text{Ca}^{2+}] = 1.2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}}.$$

Çözünmüş karbonatın asit–baz dengeleriyle türler arasında yeniden dağılması, bu kalsiyum denkleğini değiştirmez.

6.6

Verilen denge



ve buna ait denge sabiti

$$K = \frac{[\text{Ca}^{2+}]b^2}{c} = 10^{-4.25}.$$

$s = [\text{Ca}^{2+}]$ olsun. Yük denkleęi řu sonucu verir:

$$2s + h = b + 2d.$$

Hidrojen karbonat baskın anyon olduğundan $b \simeq 2s$ olur. Dolayısıyla,

$$K \simeq \frac{s(2s)^2}{c} = \frac{4s^3}{c},$$

ve

$$s = \left(\frac{Kc}{4} \right)^{1/3} = \left(\frac{10^{-4.25}(0.0750673)}{4} \right)^{1/3} = 0.0101812 \text{ M}.$$

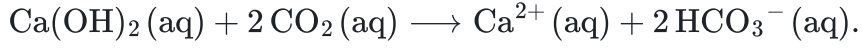
Böylece,

$$\boxed{[\text{Ca}^{2+}] = 1.02 \times 10^{-2} \text{ M}}.$$

Buna karşılık gelen hidrojen iyonu derişimi yaklaşık $8.64 \times 10^{-7} \text{ M}$ 'dir ve karbonat da $b \simeq 0.0204 \text{ M}$ 'a kıyasla ihmal edilebilir düzeydedir.

6.7

Soğurulan karbondioksit hidroksidi nötrleştirir ve toplam dönüşüm aşağıdaki gibi olur:



Başlangıçtaki kalsiyumun tamamı çözünmüş halde kalsaydı, yaklaşık olarak

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0.0150 \text{ M}, \quad b = 0.0300 \text{ M}.$$

6.6'daki denge için tepkime bölümü şu olurdu:

$$Q = \frac{(0.0150)(0.0300)^2}{0.0750673} = 1.80 \times 10^{-4}.$$
$$Q > K = 5.62 \times 10^{-5},$$

olduğundan denge, katı kalsiyum karbonat oluşumu yönüne kayar. Kalsiyumun bir kısmı çökelir ve geriye kalan çözelti, 6.6'da hesaplanan doymuluk derişimine ulaşır:

$$[\text{Ca}^{2+}] = 1.02 \times 10^{-2} \text{ M}.$$

Litre başına yaklaşık $0.0150 - 0.01018 = 0.0048$ mol kalsiyum karbonat çökelir; bu da katı fazın kaldığını doğrular.

6.8

Hacmin iki katına seyreltilmesi, toplam kalsiyum derişimini aşağıdaki değere düşürür:

$$C_{\text{Ca,tot}} = \frac{0.0150}{2} = 0.00750 \text{ M}.$$

Bu kalsiyumun tamamı çözünmüşse, $b \simeq 0.0150 \text{ M}$ olur ve

$$Q = \frac{(0.00750)(0.0150)^2}{0.0750673} = 2.25 \times 10^{-5} < K.$$

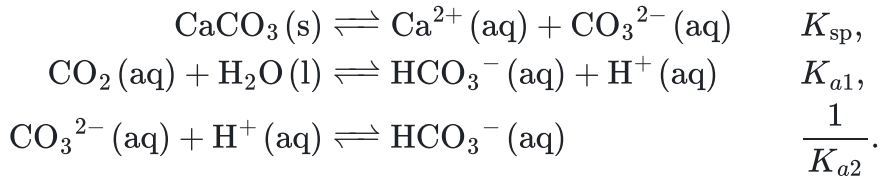
Dolayısıyla son çözelti kalsiyum karbonat bakımından doymamıştır. Gazın eklenmesi sırasında oluşabilecek kalsiyum karbonatın tamamı, son dengeye ulaşmadan önce çözünebilir.

Mevcut kalsiyumun tamamı çözültide kalır:

$$[\text{Ca}^{2+}] = 7.50 \times 10^{-3} \text{ M}.$$

6.9

Aşağıdaki dengeleri birleştirelim:



Bunların toplamı, 6.6'dan önce verilen tepkimedir. Dolayısıyla,

$$K = K_{\text{sp}} \frac{K_{a1}}{K_{a2}},$$

ve buradan

$$K_{\text{sp}} = K \frac{K_{a2}}{K_{a1}} = 10^{-4.25} \frac{10^{-10.640}}{10^{-6.630}} = 10^{-8.260}.$$

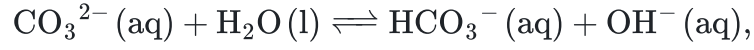
Böylece,

$$K_{\text{sp}} \approx 5.5 \times 10^{-9}.$$

Derişim yaklaşımı altında, buna karşılık gelen doygunluk çarpımı

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 5.5 \times 10^{-9} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}.$$

Karbonatın hidrolizi,



serbest karbonat derişiminin 6.5'teki toplam molar çözünürlükten daha küçük olmasına neden olur.

Dolayısıyla, K_{sp} 'yi elde etmek için bu çözünürlüğün doğrudan karesi alınamaz.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.