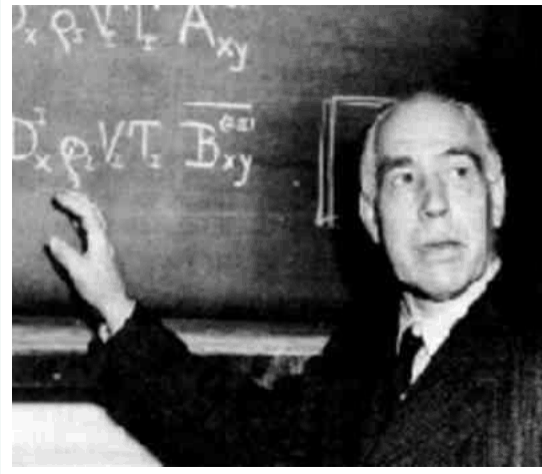


IChO 2001

Teorik sorular ve çözümler · Mumbai, Hindistan · 7 teori sorusu, tam çözümleriyle

eulersolve.org/icho/2001/

Soru 1: Hidrojen Atomu ve Hidrojen Molekülü



Niels Bohr (1885–1962)

Hidrojen atomunun çizgi spektrumunda gözlenen dalga boyları ilk kez İsviçreli bir öğretmen olan Johann Jakob Balmer tarafından bir seri biçiminde ifade edilmiştir. Balmer'in ampirik formülü şöyledir:

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right); \quad n = 3, 4, 5, \dots$$

Burada,

$$R_H = \frac{m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 h^3 c} = 109\,678 \text{ cm}^{-1}$$

Rydberg sabitidir; m_e ise elektronun kütlesidir. Niels Bohr bu ifadeyi 1913 yılında kuramsal olarak türetmiştir. Formül, tek elektronlu herhangi bir atom veya iyonla kolayca genellenebilir.

1.1 Bir kez iyonlaşmış helyumun (He^+) 'Balmer serisi'ndeki en uzun dalga boyunu Å ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$) cinsinden hesaplayınız. Hesabınızda çekirdeğin hareketini ihmal ediniz.

1.2 Balmer formülüne benzer bir formül, hidrojen atomunun daha yüksek enerji düzeylerinden en düşük enerji düzeyine geçişlerinden kaynaklanan spektrum çizgileri serisi için de geçerlidir. Bu formülü yazınız ve bunu kullanarak hidrojen atomunun temel hâl enerjisini eV cinsinden belirleyiniz.

'Müonik hidrojen atomu', elektronun yerini daha ağır bir parçacık olan müonun aldığı bir hidrojen atomu gibidir. Müonun kütlesi elektronun kütlesinin yaklaşık 207 katıdır; yükü ise elektronunkiyle aynıdır. Müonun ömrü çok kısadır, ancak burada kararsız oluşunu göz ardı ediyoruz.

1.3 Müonik hidrojen atomunun en düşük enerjisini ve birinci Bohr yörüngesinin yarıçapını belirleyiniz. Hesabınızda çekirdeğin hareketini ihmal ediniz. Hidrojen atomunun birinci Bohr yörüngesinin yarıçapı (Bohr yarıçapı olarak adlandırılır, $a_0 = \frac{\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2 \pi}$) 0.53 Å'dur.

Bohr kuramındaki klasik "yörünge" tasvirinin yerini artık kuantum mekaniğindeki 'orbital' kavramı almıştır. Hidrojen atomunun temel hâline ait $\psi_{1s}(r)$ orbitali şu şekilde verilir:

$$\Psi_{1s}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$$

Burada r , elektronun çekirdeğe olan uzaklığı, a_0 ise Bohr yarıçapıdır.

1.4 Yarıçapı a_0 , kalınlığı $0.001a_0$ olan küresel bir kabuk düşününüz. Elektronun bu kabuk içinde bulunma olasılığını yaklaşık olarak hesaplayınız. İç yarıçapı r ve küçük bir Δr kalınlığı olan küresel bir kabuğun hacmi $4\pi r^2 \Delta r$ 'ye eşittir.

H_2 molekülü iki farklı kanaldan ayrışabilir:

- (i) $H_2 \rightarrow H + H$ (two separate hydrogen atoms)
- (ii) $H_2 \rightarrow H^+ + H^-$ (a proton and a hydride ion)

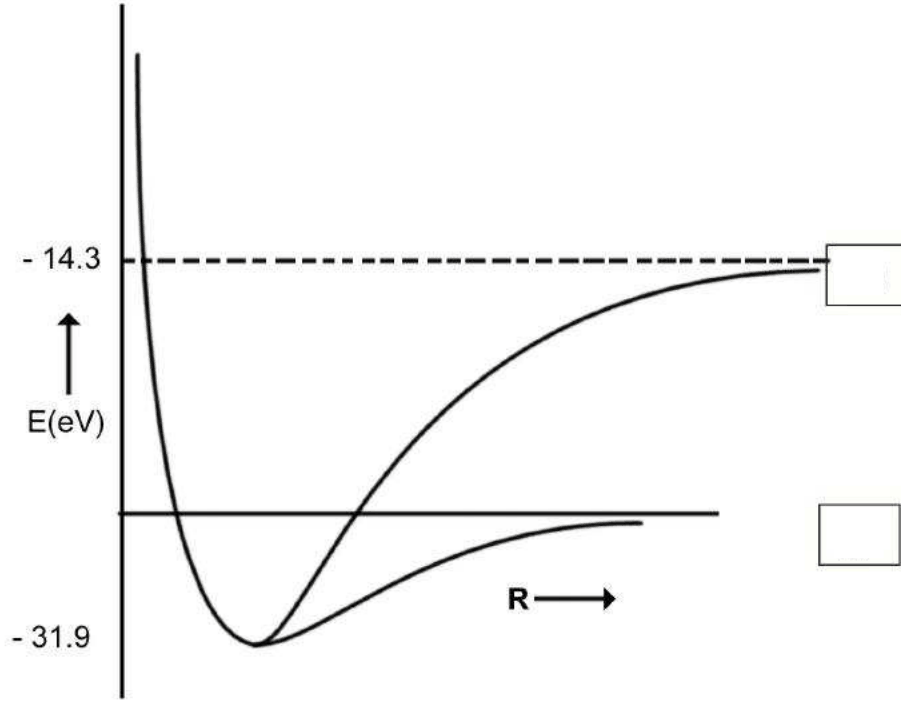
H_2 için enerjinin (E) çekirdekler arası uzaklığa (R) karşı grafiği şekilde şematik olarak gösterilmiştir. Atom ve molekül enerjileri aynı ölçekte verilmiştir.

1.5 Aşağıdaki kutulara uygun kanal etiketlerini, (i) veya (ii), yazınız.

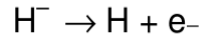
1.6 H_2 molekülünün aşağıdaki kanallara karşılık gelen ayrışma enerjilerinin (eV cinsinden D_e) değerlerini belirleyiniz:

kanal (i)

kanal (ii)



1.7 Verilen verilerden yararlanarak aşağıdaki süreç için enerji değişimini hesaplayınız:



1.8 H^- , iki elektronlu bir atomik sistemdir. Çekirdek yükü Z yerine Z_{eff} konulduğunda Bohr enerji formülünün her bir elektron için geçerli olduğunu varsayarak H^- için Z_{eff} 'i hesaplayınız.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 1.1 $\lambda_{\text{max}} = 1.641 \times 10^3 \text{ \AA}$, $n = 3 \rightarrow 2$ geçişi için.
- 1.2 $\lambda^{-1} = R_{\text{H}}(1 - n^{-2})$, $n = 2, 3, \dots$; $E_1 = -13.6 \text{ eV}$.
- 1.3 $E_1^{(\mu)} \approx -2.81 \times 10^3 \text{ eV}$; $r_1^{(\mu)} \approx 2.6 \times 10^{-3} \text{ \AA} = 2.6 \times 10^{-13} \text{ m}$.
- 1.4 $P \approx 5.41 \times 10^{-4} = 0.0541\%$.
- 1.5 Üst kutu: (ii). Alt kutu: (i).
- 1.6 Kanal (i): $D_e = 4.7 \text{ eV}$. Kanal (ii): $D_e = 17.6 \text{ eV}$.
- 1.7 $\Delta E = +0.7 \text{ eV}$; enerji verilmelidir.
- 1.8 $Z_{\text{eff}} = 0.725$.

Çözüm

Aşağıda kullanılan türler hidrojen atomu H , $[H]$; hidrojen molekülü H_2 , $[H][H]$; bir kez iyonlaşmış helyum He^+ , $[He+]$; proton H^+ , $[H+]$; ve hidrür iyonu H^- , $[H-]$ 'dir. Standart SMILES, serbest bir elektronu, bir elektronun müonla değiştirilmesini veya bir orbital dalga fonksiyonunu temsil edemez.

Energiler, birbirinden ayrılmış çekirdeklere ve durgun serbest elektronlara göre ölçülür. Sayısal dönüşüm için $hc = 1.23984198 \times 10^{-4} \text{ eV cm}$ kullanılır.

1.1 — Helyum iyonunun Balmer serisindeki en uzun dalga boyu

Çekirdek yükü Z olan tek elektronlu bir iyon için, çekirdek hareketi ihmal edildiğinde,

$$\frac{1}{\lambda} = R_H Z^2 \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right).$$

Balmer serisinde $n_f = 2$ 'dir. En uzun dalga boyu, en küçük geçiş enerjisine karşılık gelir; dolayısıyla $n_i = 3$ 'tür. Bir kez iyonlaşmış helyum için $Z = 2$ 'dir:

$$\frac{1}{\lambda_{\max}} = 4R_H \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{9} \right) = \frac{5}{9}R_H.$$

Dolayısıyla,

$$\lambda_{\max} = \frac{9}{5(109\,678)} \text{ cm} = 1.64117 \times 10^{-5} \text{ cm}.$$

$1 \text{ cm} = 10^8 \text{ Å}$ kullanıldığında,

$$\lambda_{\max} \approx 1641 \text{ Å}.$$

1.2 — Temel hâle geçişler ve temel hâl enerjisi

$n_f = 1$ düzeyinde sonlanan geçişler Lyman serisini oluşturur:

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(1 - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 2, 3, 4, \dots$$

Seri sınırında, $n \rightarrow \infty$ iken, elektron başlangıçta sıfır enerjili iyonlaşma eşliğindedir. Böylece,

$$0 - E_1 = \frac{hc}{\lambda_{\text{limit}}} = hcR_H.$$

Bunun sonucunda,

$$E_1 = -hcR_H = -(1.23984198 \times 10^{-4})(109\,678) \text{ eV} = -13.5983 \text{ eV}.$$

Dolayısıyla,

$$E_1 \approx -13.6 \text{ eV}.$$

Eksi işareti, elektronun bağlı olduğunu gösterir.

1.3 — Müonik hidrojen

Çekirdek sabitken ve yörüngede dolanan parçacığın kütlesi m , yükü $-e$ iken Bohr formülleri şu sonuçları verir:

$$E_n = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2}, \quad r_n = \frac{\varepsilon_0 h^2 n^2}{\pi m e^2}.$$

Böylece bağlanma enerjisinin büyüklüğü m ile doğru, yarıçap ise m ile ters orantılıdır. $m_\mu = 207m_e$ yerine konulduğunda,

$$E_1^{(\mu)} = 207E_1^{(H)} = 207(-13.5983) \text{ eV} \approx -2814.9 \text{ eV}.$$

Dolayısıyla,

$$E_1^{(\mu)} \approx -2.81 \times 10^3 \text{ eV}.$$

Birinci yörüngenin yarıçapı şöyledir:

$$r_1^{(\mu)} = \frac{a_0}{207} = \frac{0.53}{207} \text{ Å} = 2.5604 \times 10^{-3} \text{ Å}.$$

Verilen Bohr yarıçapının hassasiyetine göre,

$$r_1^{(\mu)} \approx 2.6 \times 10^{-3} \text{ Å} = 2.6 \times 10^{-13} \text{ m}.$$

1.4 — Küresel kabuk içinde bulunma olasılığı

Olasılık yoğunluğu, dalga fonksiyonunun mutlak değerinin karesidir:

$$|\Psi_{1s}(r)|^2 = \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-2r/a_0}.$$

Yeterince ince bir kabuk için,

$$P \approx |\Psi_{1s}(r)|^2 4\pi r^2 \Delta r.$$

$r = a_0$ ve $\Delta r = 0.001a_0$ için,

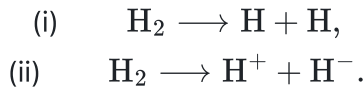
$$\begin{aligned} P &\approx \frac{e^{-2}}{\pi a_0^3} 4\pi a_0^2 (0.001a_0) \\ &= 0.004e^{-2} \\ &= 5.4134 \times 10^{-4}. \end{aligned}$$

Böylece,

$$P \approx 5.41 \times 10^{-4} = 0.0541\%.$$

1.5 — Ayrışma kanallarının belirlenmesi

Denkleştirilmiş iki ayrışma denklemi şöyledir:



Kanal (i) için, birbirinden sonsuz uzaklıktaki temel hâlde bulunan iki hidrojen atomunun enerjisi şöyledir:

$$E_\infty^{(i)} = 2E_1^{(H)} \approx 2(-13.6) = -27.2 \text{ eV}.$$

Bu, alt asimptot olmalıdır. Dolayısıyla -14.3 eV 'taki üst asimptot kanal (ii)'ye karşılık gelir.

Üst kutuya (ii) ve alt kutuya (i) yazınız.

İyonik kanal için, çıplak protonun elektronik enerjisi sıfır olduğundan üst asimptot aynı zamanda şu sonucu verir:

$$E(\text{H}^-) = -14.3 \text{ eV}.$$

1.6 — Ayrışma enerjileri

Molekölün potansiyel enerji minimumu şöyledir:

$$E_{\min}(\text{H}_2) = -31.9 \text{ eV}.$$

Her bir ayrışma enerjisi, ürünlere ait asimptot enerjisinden bu minimumun çıkarılmasıyla bulunur.

Kanal (i) için,

$$\begin{aligned} \text{H}_2 &\longrightarrow \text{H} + \text{H}, \\ D_e^{(i)} &= -27.2 - (-31.9) = \boxed{4.7 \text{ eV}}. \end{aligned}$$

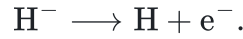
Kanal (ii) için,

$$\begin{aligned} \text{H}_2 &\longrightarrow \text{H}^+ + \text{H}^-, \\ D_e^{(ii)} &= -14.3 - (-31.9) = \boxed{17.6 \text{ eV}}. \end{aligned}$$

Bu değerleri kanal (i) ve kanal (ii) için ayrılan ilgili cevap kutularına yazınız.

1.7 — Hidrürden elektron koparılması

Denkleştirilmiş süreç şöyledir:



Koparılan serbest elektronun enerjisi sıfır alındığında,

$$\begin{aligned} \Delta E &= E(\text{H}) + E(\text{e}^-) - E(\text{H}^-) \\ &= -13.6 + 0 - (-14.3) \\ &= \boxed{+0.7 \text{ eV}}. \end{aligned}$$

Bu süreç, hidrür iyonu başına 0.7 eV enerji gerektirir.

1.8 — Hidrürün etkin çekirdek yükü

Öngörülen modelde her iki elektron da $n = 1$ düzeyinde bulunur ve her birinin enerjisi şöyledir:

$$E_{\text{elektron}} = -13.6 Z_{\text{eff}}^2 \text{ eV}.$$

Dolayısıyla toplam enerji şöyledir:

$$E(\text{H}^-) = 2(-13.6 Z_{\text{eff}}^2) = -27.2 Z_{\text{eff}}^2 \text{ eV}.$$

Bu ifade grafikten elde edilen enerjiye eşitlendiğinde,

$$-27.2 Z_{\text{eff}}^2 = -14.3,$$

buradan

$$Z_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{14.3}{27.2}} = 0.725.$$

Değerinin 1'den küçük olması, bu modelde protonun çekim etkisinin diğer elektron tarafından perdelenmesini temsil eder.

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

Soru 2: Fosforik Asit

Fosforik asit, gübre sanayisinde büyük önem taşır. Ayrıca fosforik asit ve çeşitli tuzları, metal işleme, gıda, deterjan ve diş macunu sanayilerinde birçok uygulama alanına sahiptir.

2.1 Fosforik asidin 25 °C'deki üç ardışık ayrışmasının pK değerleri şöyledir:

$$pK_{1a} = 2.12$$

$$pK_{2a} = 7.21$$

$$pK_{3a} = 12.32$$

Dihidrojen fosfat iyonunun eşlenik bazını yazınız ve pK_b değerini belirleyiniz.

Kola ve kök birası gibi birçok alkolsüz içeceğe ekşi veya mayhoş bir tat vermek için az miktarda fosforik asit yaygın olarak kullanılır. Yoğunluğu 1.00 g cm^{-3} olan bir kola, kütlece % 0.05 fosforik asit içerir.

2.2 Kolanın pH değerini belirleyiniz (fosforik asidin ikinci ve üçüncü ayrışma basamaklarını ihmal ediniz). Kolanın asitliğinin yalnızca fosforik asitten kaynaklandığını varsayınız.

2.3 Fosforik asit, tarımda gübre olarak kullanılır. Sulu bir toprak süspansiyonuna $1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ fosforik asit eklenir ve pH değeri 7.00 olarak bulunur.

Çözeltide bulunan tüm farklı fosfat türlerinin derişim kesirlerini belirleyiniz. Toprağın hiçbir bileşeninin herhangi bir fosfat türüyle etkileşmediğini varsayınız.

2.4 Çinko, bitki büyümesi için gerekli bir mikro besin elementidir. Bitkiler çinkoyu yalnızca suda çözünen biçimde alabilir. $pH = 7.0$ olan belirli bir toprak suyunda, çinko ve fosfatın tek kaynağının çinko fosfat olduğu bulunmuştur. Çözeltideki $[\text{Zn}^{2+}]$ ve $[\text{PO}_4^{3-}]$ iyonlarının derişimlerini hesaplayınız. Çinko fosfatın K_{sp} değeri 9.1×10^{-33} 'tür.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 2.1:** Eşlenik baz, **hidrojen fosfat iyonudur**, HPO_4^{2-} , SMILES $\text{O=P}([\text{O-}])([\text{O-}])\text{O}$.

$$pK_b = 6.79$$

- 2.2:**

$$pH \approx 2.46$$

- 2.3:** C_T , çözülmüş fosfatın toplam derişimi olmak üzere, boyutsuz kesirler şöyledir:

Tür	SMILES	Kesir, $[\text{tür}]/C_T$
Fosforik asit, H_3PO_4	$\text{O=P}(\text{O})(\text{O})\text{O}$	8.15×10^{-6}
Dihidrojen fosfat iyonu, H_2PO_4^-	$\text{O=P}([\text{O-}](\text{O})\text{O})$	$0.618578 \approx 0.619$
Hidrojen fosfat iyonu, HPO_4^{2-}	$\text{O=P}([\text{O-}])([\text{O-}])\text{O}$	$0.381412 \approx 0.381$
Fosfat iyonu, PO_4^{3-}	$\text{O=P}([\text{O-}])([\text{O-}])([\text{O-}])$	1.83×10^{-6}

- **2.4:** Çinko(II) iyonu, Zn^{2+} , SMILES [zn+2], ve fosfat iyonu için:

$$[\text{Zn}^{2+}] = 9.1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 1.1 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$$

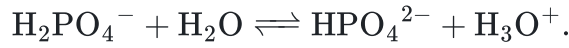
Çözüm

Aktiviteler yerine derişimleri ve 25°C 'de $pK_w = 14.00$ değerini kullanınız. Dengelerde yer alan diğer türler su, H_2O , SMILES o; hidronyum iyonu, H_3O^+ , SMILES [OH3+]; ve hidroksit iyonu, OH^- , SMILES [OH-]'dir.

Yukarıdaki fosfat SMILES gösterimleri belirli Lewis yapılarını temsil eder; rezonans delokalizasyonunu göstermez.

2.1

Bir eşlenik baz, bir protonun uzaklaştırılmasıyla oluşur. Dolayısıyla dihidrojen fosfat, hidrojen fosfat verir:



Bu, fosforik asidin **ikinci** ayrışmasıdır; dolayısıyla asitlik sabiti K_{2a} 'dır. Buna karşılık gelen baz tepkimesi şöyledir:



Bu eşlenik asit-baz çifti için

$$K_{2a}K_b = K_w,$$

ve dolayısıyla

$$pK_b = pK_w - pK_{2a} = 14.00 - 7.21 = 6.79.$$

2.2

Bir litre kolanın kütlesi şöyledir:

$$m = (1000 \text{ cm}^3)(1.00 \text{ g cm}^{-3}) = 1000 \text{ g}.$$

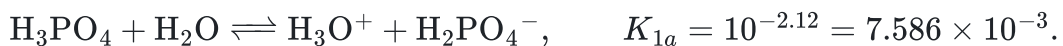
İçerdiği fosforik asit miktarı şöyledir:

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{0.05}{100}(1000 \text{ g}) = 0.50 \text{ g}.$$

$M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 98.0 \text{ g mol}^{-1}$ kullanıldığında, analitik asit derişimi şöyledir:

$$C = \frac{0.50 \text{ g}}{(98.0 \text{ g mol}^{-1})(1.00 \text{ L})} = 5.102 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}.$$

Yalnızca birinci ayrışma dikkate alındığında,



$x = [\text{H}_3\text{O}^+]$ olsun. Bu asidik çözeltide suyun katkısı ihmal edildiğinde,

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = x, \quad [\text{H}_3\text{PO}_4] = C - x.$$

Buradan

$$K_{1a} = \frac{x^2}{C - x},$$

dolayısıyla

$$x^2 + K_{1a}x - K_{1a}C = 0.$$

Pozitif kök şu sonucu verir:

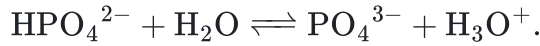
$$x = \frac{-K_{1a} + \sqrt{K_{1a}^2 + 4K_{1a}C}}{2} = 3.493 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}.$$

Burada $x/C \approx 0.685$ olduğundan, $C - x \approx C$ yaklaşımı uygun olmaz. Dolayısıyla

$$\boxed{\text{pH} = -\log_{10}(3.493 \times 10^{-3}) = 2.46}.$$

2.3

Yukarıda yazılmış olan dengeleri tamamlayan üçüncü ayrışma şöyledir:



Kısalık için $K_1 = K_{1a}$, $K_2 = K_{2a}$ ve $K_3 = K_{3a}$ yazalım. Bunların değerleri şöyledir:

$$K_1 = 7.586 \times 10^{-3}, \quad K_2 = 6.166 \times 10^{-8}, \quad K_3 = 4.786 \times 10^{-13}.$$

Belirtilen pH değerinde,

$$h = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1.00 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}.$$

Ardışık dengeler şu bağıntıları verir:

$$\frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = \frac{K_1}{h}, \quad \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \frac{K_2}{h}, \quad \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = \frac{K_3}{h}.$$

Fosfat madde denkleği şöyledir:

$$C_T = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}].$$

Şu tanım yapıldığında,

$$D = h^3 + K_1h^2 + K_1K_2h + K_1K_2K_3,$$

kesirler doğrudan elde edilir:

$$\begin{aligned} \alpha_0 &= \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{C_T} = \frac{h^3}{D} = 8.15445 \times 10^{-6}, \\ \alpha_1 &= \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{C_T} = \frac{K_1h^2}{D} = 0.61857795, \\ \alpha_2 &= \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{C_T} = \frac{K_1K_2h}{D} = 0.38141207, \\ \alpha_3 &= \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{C_T} = \frac{K_1K_2K_3}{D} = 1.82555 \times 10^{-6}. \end{aligned}$$

Bu kesirlerin toplamı bire eşittir. Sabit pH'de, C_T derişim kesirlerinin ifadelerinde sadeleşir. Verilen $C_T = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ için, karşılık gelen derişimler şöyledir:

Tür	Derişim / mol L^{-1}
H_3PO_4	8.15×10^{-9}
H_2PO_4^-	6.19×10^{-4}
HPO_4^{2-}	3.81×10^{-4}

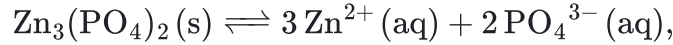
Tür	Değişim / mol L ⁻¹
PO ₄ ³⁻	1.83 × 10 ⁻⁹

2.4

Elektriksel nötrlük, çinko fosfatın formülünün Zn₃(PO₄)₂ olmasını gerektirir: üç çinko(II) iyonu, iki fosfat iyonunun yükünü dengeler. Bileşen iyonlarının SMILES gösterimi [Zn+2] . [Zn+2] .

[Zn+2] . O=P([O-])([O-])[O-] . O=P([O-])([O-])[O-] şeklindedir; bu gösterim kristal örgüsünü belirtmez.

Çözünme dengesi şöyledir:



ve çözünürlük çarpımı

$$K_{\text{sp}} = [\text{Zn}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2.$$

Çinko fosfatın molar çözünürlüğü s olsun. Verilen denge modeli kapsamında, çözünmüş çinko Zn²⁺ olarak ele alınır. Katı, hem çinkonun hem de fosfatın tek kaynağı olduğundan,

$$[\text{Zn}^{2+}] = 3s, \quad C_T = 2s.$$

Çözünmüş fosfat, dört protonlanma durumunun tümü arasında dağılır. pH 7.0'da, 2.3 kısmından

$$\alpha_3 = \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{C_T} = 1.82555 \times 10^{-6},$$

dolayısıyla

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 2s\alpha_3.$$

Bunun sonucunda,

$$K_{\text{sp}} = (3s)^3 (2s\alpha_3)^2 = 108\alpha_3^2 s^5.$$

Dolayısıyla,

$$s = \left[\frac{9.1 \times 10^{-33}}{108(1.82555 \times 10^{-6})^2} \right]^{1/5} = 3.02389 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}.$$

İstenen derişimler şöyledir:

$$[\text{Zn}^{2+}] = 3s = 9.1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

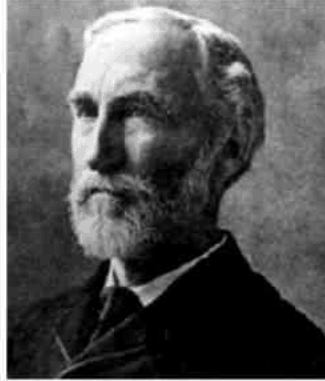
ve

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 2s\alpha_3 = 1.1 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}.$$

Yuvarlanmamış derişimler kullanıldığında $[\text{Zn}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2 = 9.1 \times 10^{-33}$ değeri yeniden elde edilir.

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

Soru 3: Termodinamiğin İkinci Yasası



J.W.Gibbs (1839 –1903)

J.W.Gibbs (1839 –1903)

Termodinamiğin ikinci yasaı, bilimin temel yasalarından biridir. Bu soruda ideal bir gazın termodinamiğini, faz geçişlerini ve kimyasal dengeyi ele alıyoruz.

3.00 mol CO₂ gazı, 1.00 bar sabit dış basınca karşı izotermal olarak (çevreyle ısıl temas hâlinde; sıcaklık = 15 °C) genişlemektedir. Gazın başlangıç ve son hacimleri sırasıyla 10.0 dm³ ve 30.0 dm³'tür.

3.1 Sistemin (ΔS_{sys}) ve çevrenin (ΔS_{sur}) entropi değişimleri için doğru seçeneği seçiniz:

	ΔS_{sys}	ΔS_{sur}	
(a)	> 0	$= 0$	☐
(b)	< 0	> 0	☐
(c)	> 0	< 0	☐
(d)	$= 0$	$= 0$	☐

(Doğru kutuya X işareti koyunuz.)

3.2 CO₂'nin ideal bir gaz olduğunu varsayarak ΔS_{sys} 'i hesaplayınız.

3.3 ΔS_{sur} 'u hesaplayınız.

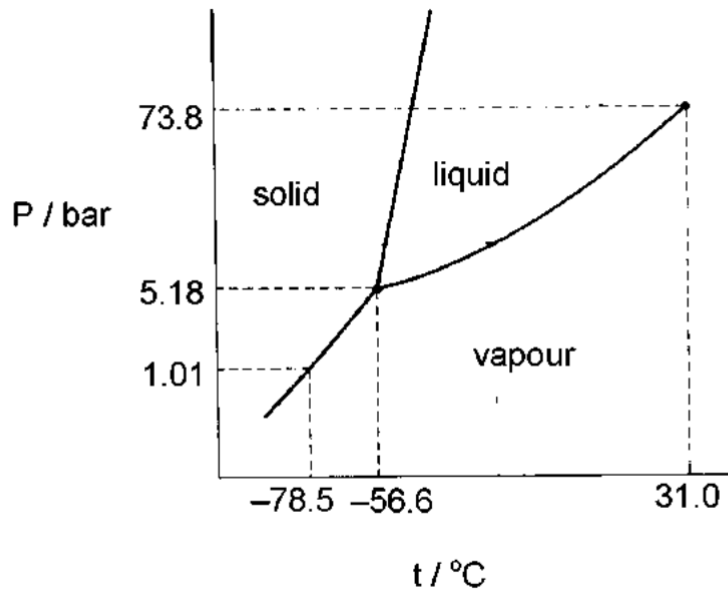
3.4 Evrenin entropi değişimini hesaplayınız.

Cevabınız Termodinamiğin İkinci Yasası ile uyumlu mu?

(Doğru kutuya X işareti koyunuz.)

☐ Evet ☐ Hayır

CO₂'nin basınç–sıcaklık faz diyagramı aşağıda şematik olarak verilmiştir. Diyagram ölçekli çizilmemiştir.



CO₂'nin faz diyagramı

3.5 Başlangıçta 4.0 bar basınç ve 10.0 °C sıcaklıkta bulunan CO₂ gazı sabit basınçta soğutulmaktadır. Bu süreçte,

- (a) önce sıvı faza, ardından katı faza geçer. ☐
- (b) sıvı fazdan geçmeden katı faza geçer. ☐

3.6 Yukarıdaki (3.5'teki) basınç ve sıcaklıktan başlanarak CO₂ izotermal olarak sıkıştırılmaktadır. Bu süreçte,

- (a) önce sıvı faza, ardından katı faza geçer. ☐
- (b) sıvı fazdan geçmeden katı faza geçer. ☐

3.7 Faz diyagramında verilen verilerden yararlanarak CO₂'nin molar süblimleşme entalpi değişimini hesaplayınız. Kullandığınız formülü yazınız.

3.8 Organik sentezde yaygın olarak kullanılan CO gazı, CO₂ gazının grafitle tepkimeye sokulmasıyla elde edilebilir. Aşağıda verilen verileri kullanarak 298.15 K'de denge sabitinin birden küçük olduğunu gösteriniz.

298.15 K'de

	$\Delta H_f^0 / \text{kJ mol}^{-1}$	$S^0 / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
CO ₂ (g)	-393.51	213.79
CO (g)	-110.53	197.66
C(graphite)		5.74

3.9 Tepkimenin denge sabitinin 1'e eşit olacağı sıcaklığı yaklaşık olarak hesaplayınız. Termodinamik verilerin sıcaklıkla gösterdiği küçük değişimleri ihmal ediniz.

3.10 Yukarıdaki (3.8'deki) tepkime, yaklaşık 800 °C sıcaklıkta ve 5.0 bar toplam basınçta tutulan bir reaktörde CO₂ ile aşırı miktarda sıcak grafit arasında gerçekleştirilmektedir. Bu koşullarda denge sabiti K_p , 10.0'dır. Dengedeki CO kısmi basıncını hesaplayınız.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **3.1: (c):** $\Delta S_{\text{sys}} > 0$, $\Delta S_{\text{sur}} < 0$. (c) kutusuna X işareti koyunuz.
- **3.2:** $\Delta S_{\text{sys}} = +27.4 \text{ J K}^{-1}$.
- **3.3:** $\Delta S_{\text{sur}} = -6.94 \text{ J K}^{-1}$.
- **3.4:** $\Delta S_{\text{univ}} = +20.5 \text{ J K}^{-1}$. **Evet** kutusuna X işareti koyunuz.
- **3.5: (b):** karbondioksit (O=C=O) doğrudan gaz hâinden katı hâle geçer.
- **3.6: (a):** yeterince büyük bir sıkıştırmayla gaz → sıvı → katı.
- **3.7:** $\Delta_{\text{sub}}H_m \approx +26.2 \text{ kJ mol}^{-1}$; kullanılan bağıntı:

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \frac{\Delta_{\text{sub}}H_m}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

- **3.8:** $\Delta_r G^\circ = +120.04 \text{ kJ mol}^{-1}$; buradan $K \approx 9.31 \times 10^{-22} < 1$ elde edilir.
- **3.9:** $T \approx 981 \text{ K} \approx 708^\circ\text{C}$.
- **3.10:** Karbonmonoksit ([C-]#[O+]): $p_{\text{CO}} = 3.66 \text{ bar} \approx 3.7 \text{ bar}$.

Çözüm

Metin boyunca kullanılan moleküler türler **karbondioksit**, CO₂, SMILES O=C=O ve **karbonmonoksit**, CO, SMILES [C-]#[O+] şeklindedir. Grafit, uzanımlı bir karbon örgüsüdür ve tek bir sonlu moleküler SMILES gösterimi yoktur.

$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ve $1 \text{ bar dm}^3 = 100 \text{ J}$ değerlerini kullanınız.

3.1

İzotermal genleşme, ideal bir gazın erişebildiği hacmi artırdığı için entropisini artırır.

Gaz, dış basınca karşı iş yapar. Sabit sıcaklıkta iç enerjisi sabit kaldığından çevreden ısı alır. Dolayısıyla çevrenin entropisi azalır.

Böylece,

$$\Delta S_{\text{sys}} > 0, \quad \Delta S_{\text{sur}} < 0.$$

(c) kutusuna X işareti koyunuz.

3.2

Entropi bir hâl fonksiyonudur; dolayısıyla sistemin entropi değişimi, belirtilen başlangıç ve son hâller arasındaki tersinir bir izotermal yol boyunca hesaplanabilir:

$$\Delta S_{\text{sys}} = \int_{V_i}^{V_f} \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T} = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nR}{V} dV = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right).$$

Dolayısıyla,

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{sys}} &= (3.00 \text{ mol})(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \ln\left(\frac{30.0}{10.0}\right) \\ &= \boxed{+27.4 \text{ J K}^{-1}}.\end{aligned}$$

Gerçek genleşme tersinmezdir; bu süreçte alışverişi yapılan gerçek ısının sıcaklığa bölümü, sistemin entropi değişimi değildir.

3.3

w 'nin gaz üzerine yapılan iş olarak tanımlandığı işaret kuralını kullanırsak,

$$w = -P_{\text{ext}}(V_f - V_i).$$

Böylece,

$$\begin{aligned}w &= -(1.00 \text{ bar})(30.0 - 10.0) \text{ dm}^3 \\ &= -20.0 \text{ bar dm}^3 \\ &= -2.00 \times 10^3 \text{ J}.\end{aligned}$$

İdeal bir gazın iç enerjisi yalnızca sıcaklığa bağlıdır. Genleşme izotermal olduğundan,

$$\Delta U = q_{\text{sys}} + w = 0,$$

ve buradan

$$q_{\text{sys}} = -w = +2.00 \times 10^3 \text{ J}.$$

Çevre bu ısıyı şu sabit sıcaklıkta sağlar:

$$T_{\text{sur}} = 15 + 273.15 = 288.15 \text{ K}.$$

Sonuç olarak,

$$\Delta S_{\text{sur}} = \frac{q_{\text{sur}}}{T_{\text{sur}}} = -\frac{q_{\text{sys}}}{T_{\text{sur}}} = \frac{-2.00 \times 10^3}{288.15} = \boxed{-6.94 \text{ J K}^{-1}}.$$

3.4

Evrenin entropi değişimi, sistemin ve çevrenin katkılarının toplamıdır:

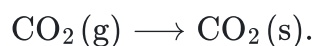
$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{univ}} &= \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{sur}} \\ &= 27.4016 - 6.94083 \\ &= \boxed{+20.5 \text{ J K}^{-1}}.\end{aligned}$$

Bu pozitif değer ikinci yasayla uyumludur ve tersinmez genleşmede entropi üretildiğini gösterir. **Evet** kutusuna X işareti koyunuz.

3.5

4.0 bar basınç, üçlü nokta basıncı olan 5.18 bar'dan düşüktür. Dolayısıyla bu sabit basınçlı soğutma yolu boyunca kararlı bir sıvı faz bulunmaz.

Faz diyagramında 4.0 bar basınçta sola doğru ilerlerken gaz–katı sınırı geçilir. Karbondioksit doğrudan katı hâle geçerek kırağlaşıp:

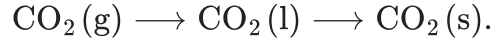


(b) kutusuna X işareti koyunuz.

3.6

10.0 °C sıcaklık, üçlü nokta sıcaklığı olan –56.6 °C'nin üzerinde ve kritik sıcaklık olan 31.0 °C'nin altındadır.

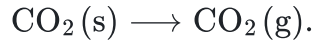
Bu sabit sıcaklıkta basınç artırıldığında önce buhar–sıvı sınırı geçilir ve gaz yoğunlaşır. Sıkıştırmaya yeterince devam edildiğinde pozitif eğimli katı–sıvı sınırı geçilir ve sıvı katılaşır:



(a) kutusuna X işareti koyunuz.

3.7

Süblimleşme süreci şöyledir:



Buharı ideal gaz olarak kabul edelim, katının molar hacmini buharınkine göre ihmal edelim ve süblimleşme entalpisini bu sıcaklık aralığında sabit alalım. Bu durumda Clausius–Clapeyron denkleminin integre edilmiş biçimi şöyledir:

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = -\frac{\Delta_{\text{sub}}H_m}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right).$$

Katı–buhar denge eğrisi üzerindeki iki nokta şunlardır:

$$\begin{aligned} P_1 &= 1.01 \text{ bar}, & T_1 &= -78.5 + 273.15 = 194.65 \text{ K}, \\ P_2 &= 5.18 \text{ bar}, & T_2 &= -56.6 + 273.15 = 216.55 \text{ K}. \end{aligned}$$

Dolayısıyla,

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{sub}}H_m &= \frac{R \ln(P_2/P_1)}{1/T_1 - 1/T_2} \\ &= \frac{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \ln(5.18/1.01)}{(1/194.65 - 1/216.55) \text{ K}^{-1}} \\ &= 2.6161 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Böylece,

$$\boxed{\Delta_{\text{sub}}H_m \approx +26.2 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

Pozitif işaret, süblimleşme sırasında ısı alındığını gösterir.

3.8

Denkleştirilmiş tepkime şöyledir:



Grafit, elementel karbonun standart hâlidir; bu nedenle standart oluşum entalpisi sıfırdır. Standart tepkime entalpisi şöyledir:

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= 2\Delta_f H^\circ(\text{CO}) - \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{C}(\text{graphite})) \\ &= 2(-110.53) - (-393.51) - 0 \\ &= \boxed{+172.45 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

Standart tepkime entropisi şöyledir:

$$\begin{aligned}\Delta_r S^\circ &= 2S^\circ(\text{CO}) - S^\circ(\text{CO}_2) - S^\circ(\text{C}(\text{graphite})) \\ &= 2(197.66) - 213.79 - 5.74 \\ &= \boxed{+175.79 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

298.15 K'de,

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ &= \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ \\ &= 172.45 - (298.15)(0.17579) \\ &= \boxed{+120.04 \text{ kJ mol}^{-1}}. \\ \Delta_r G^\circ &= -RT \ln K,\end{aligned}$$

olduğundan, standart tepkime Gibbs enerjisinin pozitif olması $K < 1$ olduğunu gösterir. Sayısal olarak,

$$\ln K = -\frac{120038.2}{(8.314)(298.15)} = -48.4256,$$

dolayısıyla

$$\boxed{K \approx 9.31 \times 10^{-22} < 1}.$$

3.9

$K = 1$ olduğunda,

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln 1 = 0.$$

Tepkime entalpisinin ve entropisinin sıcaklığa bağımlılığı ihmal edilirse,

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

ve dolayısıyla

$$\begin{aligned}T &= \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ} \\ &= \frac{172450 \text{ J mol}^{-1}}{175.79 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \\ &= \boxed{981 \text{ K}}.\end{aligned}$$

Santigrat derece cinsinden,

$$\boxed{t \approx 708^\circ \text{C}}.$$

3.10



tepkimesinde saf grafitin aktivitesi birdir. İdeal gaz kısmi basınçları ve $p^\circ = 1 \text{ bar}$ kullanıldığında,

$$K_p = \frac{(p_{\text{CO}}/p^\circ)^2}{p_{\text{CO}_2}/p^\circ} = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2} p^\circ}.$$

Gaz yalnızca karbonmonoksit ve karbondioksit içerdiğinden,

$$p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} = 5.0 \text{ bar}.$$

$x = p_{\text{CO}}/p^\circ$ olsun. O hâlde $p_{\text{CO}_2}/p^\circ = 5.0 - x$ olur ve verilen denge sabitinden

$$10.0 = \frac{x^2}{5.0 - x}.$$

Yeniden düzenlendiğinde şu denklem elde edilir:

$$x^2 + 10.0x - 50.0 = 0.$$

Fiziksel olarak kabul edilebilir kök şöyledir:

$$x = \frac{-10.0 + \sqrt{10.0^2 + 4(50.0)}}{2} = 3.66025.$$

Böylece,

$$p_{CO} = 3.66 \text{ bar} \approx 3.7 \text{ bar}.$$

Buna karşılık gelen karbondioksit kısmi basıncı 1.34 bar'dır ve bu değerler hem toplam basıncı hem de denge bağıntısını sağlar.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 4: Monazitte toryum, uranyum ve kurşun



Beach Sand Mineral in Kerala

Kerala'da Sahil Kumu Minerali

Bir sahil kumu minerali olan monazit, Hindistan'ın Kerala eyaletinde büyük miktarlarda bulunan zengin bir toryum kaynağıdır. Tipik bir monazit örneği yaklaşık % 9 ThO_2 ve % 0.35 U_3O_8 içerir. ^{208}Pb ve ^{206}Pb , sırasıyla ^{232}Th ve ^{238}U radyoaktif bozunma serilerinin kararlı son ürünleridir. Monazitte bulunan kurşunun (Pb) tamamı radyojenik kökenlidir.

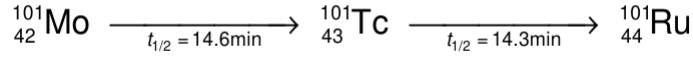
Bir monazit örneğinde kütle spektrometrisiyle ölçülen $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ izotopik atom oranı 0.104 olarak bulunmuştur. ^{232}Th ve ^{238}U izotoplarının yarı ömürleri sırasıyla 1.41×10^{10} yıl ve 4.47×10^9 yıldır. Monazit mineralinin oluşumundan bu yana ^{208}Pb , ^{206}Pb , ^{232}Th ve ^{238}U izotoplarının tamamının monazit örneği içinde kaldığını varsayınız.

4.1 Monazit örneğinin yaşını (oluşumundan bu yana geçen süreyi) hesaplayınız.

4.2 Monazit örneğindeki $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ izotopik atom oranını tahmin ediniz.

4.3 Toryum-232, nükleer enerji üretiminde kullanılan üretken bir malzemedir. Termal nötronlarla ışınlandığında bir nötron soğurur ve oluşan izotop, art arda gerçekleşen β^- bozunmalarıyla ^{233}U oluşturur. ^{232}Th izotopundan ^{233}U oluşumuna ilişkin nükleer tepkimeleri yazınız.

^{233}U izotopunun nükleer fisyonunda, radyoaktif fisyon ürünlerinden oluşan karmaşık bir karışım meydana gelir. Fisyon ürünü ^{101}Mo , başlangıçta aşağıda gösterildiği gibi radyoaktif bozunmaya uğrar:



4.4 Yeni hazırlanmış, radyokimyasal olarak saf bir ^{101}Mo örneği başlangıçta 5000 adet ^{101}Mo atomu içermektedir. 14.6 min sonra örnekte

i) ^{101}Mo

ii) ^{101}Tc

iii) ^{101}Ru

izotoplarının her birinden kaç atom bulunur?

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **4.1:** $2.01 \times 10^9 \text{ yıl}$.
- **4.2:** $N(^{206}\text{Pb})/N(^{238}\text{U}) = 0.366$.
- **4.3:** Nötron yakalanmasıyla toryum-233 oluşur; bu izotop, protaktinyum-233 üzerinden art arda iki β^- bozunmasına uğrayarak uranyum-233'e dönüşür:

$$^{232}_{90}\text{Th} + ^1_0\text{n} \longrightarrow ^{233}_{90}\text{Th} + \gamma$$

$$^{233}_{90}\text{Th} \longrightarrow ^{233}_{91}\text{Pa} + ^0_{-1}\text{e} + \bar{\nu}_e$$

$$^{233}_{91}\text{Pa} \longrightarrow ^{233}_{92}\text{U} + ^0_{-1}\text{e} + \bar{\nu}_e$$
- **4.4:** Tam sayıya yuvarlanmış beklenen atom sayıları: **(i)** 2500 adet ^{101}Mo atomu; **(ii)** 1720 adet ^{101}Tc atomu; **(iii)** 780 adet ^{101}Ru atomu.

Çözüm

4.1 — Monazitin yaşı

Başlangıçta kurşun bulunmadığını ve bozunma zincirindeki ara nüklitlerin birikiminin ihmal edilebilir olduğunu kabul ederek, radyojenik kurşunun mineralin oluşumundan bu yana biriktiğini varsayalım. Bozunma zincirini tamamlayan her ana çekirdek bir kurşun çekirdeği üretir.

Başlangıçtaki ana atom sayısı P_0 , günümüzdeki ana atom sayısı P ve radyojenik yavru atom sayısı D olsun. Radyoaktif bozunma bağıntıları şöyledir:

$$P = P_0 e^{-\lambda t}, \quad D = P_0 - P, \quad \lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}.$$

Buna göre,

$$\frac{D}{P} = \frac{P_0 - P}{P} = e^{\lambda t} - 1,$$

ve buradan

$$t = \frac{t_{1/2}}{\ln 2} \ln \left(1 + \frac{D}{P} \right).$$

Toryum-232–kurşun-208 sistemi için,

$$t = \frac{1.41 \times 10^{10} \text{ years}}{\ln 2} \ln(1 + 0.104) = 2.0126364 \times 10^9 \text{ years}.$$

Dolayısıyla,

$$\boxed{t = 2.01 \times 10^9 \text{ years}}.$$

4.2 — Kurşun-206/uranyum-238 atom oranı

Uranyum sistemi de aynı süre boyunca yaşanmıştır. Bu nedenle,

$$\frac{N(^{206}\text{Pb})}{N(^{238}\text{U})} = e^{\lambda_U t} - 1, \quad \lambda_U = \frac{\ln 2}{4.47 \times 10^9 \text{ years}}.$$

4.1'de bulunan yaştan yuvarlanmamış değeri kullanıldığında,

$$\frac{N(^{206}\text{Pb})}{N(^{238}\text{U})} = \exp \left(\frac{\ln 2 (2.0126364 \times 10^9 \text{ years})}{4.47 \times 10^9 \text{ years}} \right) - 1 = 0.366281.$$

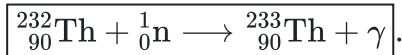
Böylece,

$$\boxed{\frac{N(^{206}\text{Pb})}{N(^{238}\text{U})} = 0.366}.$$

Bu hesaplamalar için oksitlerin kütle yüzdelere gerek yoktur; çünkü gereken büyüklükler yavru/ana atom oranlarıdır.

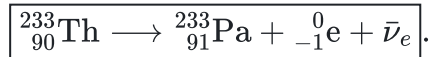
4.3 — Uranyum-233 oluşumu

Nötron yakalanması, atom numarasını değiştirmeden kütle numarasını bir artırır. Bu nedenle toryum-232'den toryum-233 oluşur:



Her β^- bozunmasında bir nötron, bir elektron ve bir elektron antinötrinosu yayarak protona dönüşür. Kütle numarası değişmezken atom numarası bir artar.

Dolayısıyla toryum-233 ($Z = 90$) önce protaktinyum-233'e ($Z = 91$) dönüşür:



Ardından protaktinyum-233, uranyum-233'e ($Z = 92$) dönüşür:



Burada $\bar{\nu}_e$, elektron antinötrinosunu gösterir. Her denklemde kütle numarası ve elektrik yükü korunur.

4.4 — Molibden-101 ve teknesyum-101'in ardışık bozunması

N_1, N_2, N_3 , sırasıyla ^{101}Mo , ^{101}Tc ve ^{101}Ru atomlarının sayılarını gösterebilir. Başlangıçta,

$$N_1(0) = N_0 = 5000, \quad N_2(0) = N_3(0) = 0.$$

Bozunma sabitleri şöyledir:

$$\lambda_1 = \frac{\ln 2}{14.6 \text{ min}} = 0.0474758 \text{ min}^{-1},$$
$$\lambda_2 = \frac{\ln 2}{14.3 \text{ min}} = 0.0484718 \text{ min}^{-1}.$$

(i) Molibden-101

Molibdenin bir yarı ömrü kadar süre geçtiğinde,

$$N_1(14.6 \text{ min}) = N_0 e^{-\lambda_1 t} = 5000 \left(\frac{1}{2} \right).$$

Dolayısıyla,

$$\boxed{N_1 = 2500 \text{ atom}}.$$

(ii) Teknesyum-101

Teknesyum, molibdenin bozunmasıyla üretilirken aynı anda kendi bozunmasıyla tüketilir:

$$\frac{dN_2}{dt} = \lambda_1 N_1 - \lambda_2 N_2 = \lambda_1 N_0 e^{-\lambda_1 t} - \lambda_2 N_2.$$

$N_2(0) = 0$ başlangıç koşuluyla integral alındığında,

$$N_2(t) = N_0 \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}).$$

$t = 14.6 \text{ min}$ için bu ifade şöyle olur:

$$N_2 = 5000 \frac{14.3}{14.6 - 14.3} \left(\frac{1}{2} - 2^{-14.6/14.3} \right) = 1720.3295.$$

Bu nedenle,

$$\boxed{N_2 \approx 1720 \text{ atom}}.$$

(iii) Rutenyum-101

Her bozunma adımında bir ağır çekirdek korunur ve rutenyum, verilen zincirin son ürünüdür. Dolayısıyla,

$$N_1 + N_2 + N_3 = N_0.$$

Bu nedenle,

$$N_3 = 5000 - 2500 - 1720.3295 = 779.6705,$$

ve buradan

$$\boxed{N_3 \approx 780 \text{ atom}}.$$

Bunlar beklenen atom sayılarıdır; tek tek radyoaktif bozunmalar rastlantısaldır.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 5: Halojen Kimyası

Halojenler, birbirleriyle ve çeşitli başka elementlerle tepkimelerinde yapı, bağlanma ve kimyasal davranış bakımından çeşitlilik gösteren çok sayıda bileşik oluşturur. Metal halojenürler, halojen türevleri ve halojenler arası bileşikler, halojen bileşiklerinin başlıca türlerini oluşturur.

(A) Fotoğrafçılık

"Siyah beyaz" bir fotoğraf filmi, selüloz asetat gibi bir destek üzerinde gümüş bromür kaplaması içerir.

5.1 Bir film üzerine kaplanmış AgBr (s) üzerine ışık düştüğünde gerçekleşen fotokimyasal tepkimeyi yazınız.

5.2 Banyo işlemi sırasında, ışığa maruz kalmamış AgBr , Ag(I) 'in sodyum tiyosülfat çözeltisiyle kompleks oluşturması yoluyla yıkanarak uzaklaştırılır. Bu kimyasal tepkimeyi yazınız.

5.3 Bu yıkama çözeltileri çoğunlukla atık olarak uzaklaştırılır. Ancak önce siyanür, ardından çinko eklenerek bu çözeltilerden metalik gümüş geri kazanılabilir. Gerçekleşen tepkimeleri yazınız.

(B) Şekiller, spektrumlar ve tepkimeye girme eğilimi

En reaktif halojen olan flor, kontrollü koşullarda diğer halojenler Cl_2 , Br_2 ve I_2 ile tepkimeye girerek sırasıyla dört atomlu, altı atomlu ve sekiz atomlu birer molekül oluşturur.

5.4 VSEPR kuramına dayanarak bu halojenler arası moleküllerin formüllerini ve üç boyutlu yapılarını yazınız. Uygun durumlarda merkez atom üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftlerinin yerleşimini gösteriniz.

İyot buharı ile klor gazından oluşan bir karışım bir kütle spektrometresine verildiğinde, iki kimyasal türün moleküler iyonlarına karşılık gelen, aşağıdaki m/z değerlerinde iki grup (A ve B) kütle spektrumu piki elde edilmiştir:

A: 162, 164

B: 464, 466, 468, 470, 472, 474, 476

5.5 $m/z = 162$, 164 , 466 ve 476 değerlerine karşılık gelen moleküler türleri belirleyiniz. En ağır türün ($m/z = 476$) yapısını, I (iyot) atomu veya atomları üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftlerini açıkça belirterek çizin. Her türün izotop bileşimini gösteriniz.

Sulu ortamda klor gazı, sodyum tiyosülfatı kükürdün en yüksek yükseltgenme basamağını içerdiği bir iyonla yükseltger.

5.6 Bu tepkimenin kimyasal denklemini yazınız.

5.7 Tiyosülfat iyonunun Lewis nokta yapısını yazınız. Daha düşük yükseltgenme basamağına sahip kükürt atomunu daire içine alınız.

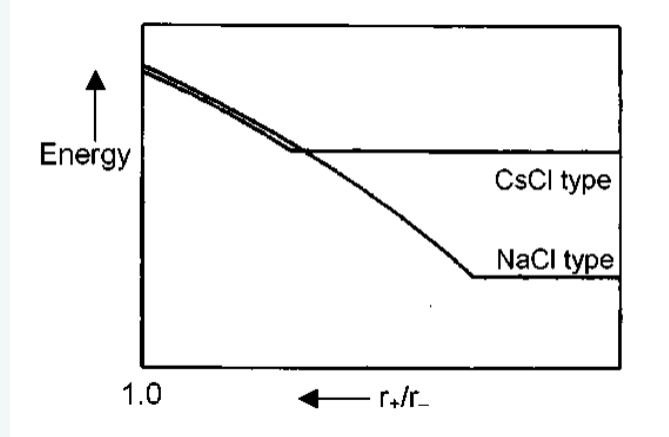
5.8 Klor dioksit, sodyum hidroksitle aşağıda gösterildiği gibi tepkimeye girer. X ve Y ürünlerini (her ikisi de klor içerir) belirleyiniz ve denklemini denkleştiriniz.

5.9 Klorun bir alkali ile tepkimesi, çamaşır suyu üretiminde kullanılır. Oluşumuna ilişkin kimyasal tepkimeyi yazınız.

5.10 Çamaşır suyundaki klorun yükseltgenme basamağını veya basamaklarını yazınız.

(C) Alkali metal halojenürler ve X-ışını kristalografisi

X-ışını kristalografisi, metal halojenürlerin yapısının birçok yönünü ortaya koyar. Yarıçap oranı (r_+/r_-), bunların yapılarını ve kararlılıklarını açıklamak için yararlı bir parametredir. Bazı alkali halojenürlerin yarıçap oranları (r_+/r_-) bir tabloda verilmiş, yarıçap oranına bağlı değişim (r_- sabit tutularak) NaCl tipi ve CsCl tipi kristal yapıları için şematik olarak gösterilmiştir.



	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
Cl ⁻	0.33	0.52	0.74	0.82	0.93
Br ⁻	0.31	0.49	0.68	0.76	0.87
I ⁻	0.28	0.44	0.62	0.69	0.78

5.11 Belirli bir anyon için NaCl tipi yapının grafiği, düşük r_+/r_- değerlerinde aşağıdaki nedenlerden dolayı yataylaşır:

- (a) yüzey köşegeni boyunca katyon-katyon teması. ☐
- (b) yüzey köşegeni boyunca anyon-anyon teması. ☐
- (c) birim hücre kenarı boyunca katyon-anyon teması. ☐

(Doğru kutucuğa X işareti koyunuz.)

5.12 LiBr, NaBr ve RbBr halojenürlerinden hangisinin sıcaklık ve / veya basınç değişimiyle NaCl tipi yapıdan CsCl tipi yapıya faz geçişi yapması beklenir?

5.13 CsCl tipi yapının enerjisinin yataylaşmaya başladığı yarıçap oranını (r_+/r_-) hesaplayarak gösteriniz.

5.14 CuK α X-ışınları ($\lambda = 154 \text{ nm}$) kullanıldığında, bir KCl kristalinden (fcc yapı) kırınımın 14.2° açısında (θ) gerçekleştiği gözlenmektedir. (i) Kırınımın $h^2 + k^2 + l^2 = 4$ koşulunu sağlayan düzlemlerden gerçekleştiği, (ii) kübik bir kristalde $d_{hkl} = a/(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$ olduğu, burada "d"nin komşu hkl düzlemleri arasındaki uzaklık ve "a"nın örgü parametresi olduğu, (iii) fcc yapıda yansımaların yalnızca hkl (Miller) indislerinin "tamamı tek" veya "tamamı çift" olan düzlemlerden gerçekleşebildiği verildiğine göre, KCl için "a" örgü parametresini hesaplayınız.

5.15 KCl örgüsündeki bir K⁺ iyonunun en yakın 2nd ve 3rd komşularına ilişkin istenen bilgileri aşağıdaki tabloda belirtiniz.

En yakın 2 nd komşular			En yakın 3 rd komşular		
sayı	yükün işareti	uzaklık (pm)	sayı	yükün işareti	uzaklık (pm)

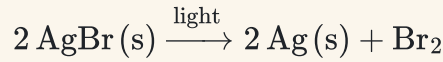
5.16 KCl yapısı için mümkün olan en küçük kırınım açısı θ değerini belirleyiniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

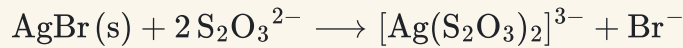
Cevaplar

Adlar, SMILES gösterimleri, yapı betimlemeleri ve türetmeler aşağıdaki ilgili çözüm kısımlarında verilmiştir.

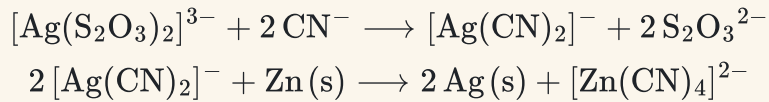
• **5.1**



• **5.2**



• **5.3**



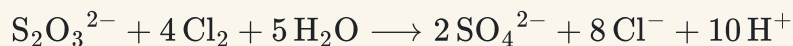
- **5.4** ClF₃: T biçiminde, iki ekvatoryal ortaklanmamış elektron çifti; BrF₅: kare piramit, tepedeki florun karşısında bir ortaklanmamış elektron çifti; IF₇: beşgen çift piramit, iyot üzerinde ortaklanmamış elektron çifti yoktur.

- **5.5** Moleküler iyonların izotop bileşimleri şöyledir:

m/z	Bileşim
162	$[\text{}^{127}\text{I } ^{35}\text{Cl}]^{+\bullet}$
164	$[\text{}^{127}\text{I } ^{37}\text{Cl}]^{+\bullet}$
466	$[\text{}^{127}\text{I}_2 \text{}^{35}\text{Cl}_5 \text{}^{37}\text{Cl}]^{+\bullet}$
476	$[\text{}^{127}\text{I}_2 \text{}^{37}\text{Cl}_6]^{+\bullet}$

Daha ağır tür, iki köprü klor atomu içeren düzlemsel iyot triklorür dimeri I₂Cl₆'dan türemiştir. Nötr ana moleküldeki her iyot atomu, molekül düzlemine dik iki ortaklanmamış elektron çiftine sahiptir.

• **5.6**



- **5.7** Lewis rezonans yapılarından biri $[\text{O}-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{S}-]$ biçimindedir. Uçtaki kükürdü daire içine alınız: yükseltgenme basamağı -1 'dir; merkezdeki kükürdün yükseltgenme basamağı $+5$ 'tir.

- **5.8** Ürünler sodyum klorit ve sodyum klorattır:



• 5.9



soğuk, seyreltik alkali kullanılır.

- 5.10 Klorun yükseltgenme basamağı hipokloritte +1, beraberinde bulunan klorürde ise -1 'dir. Etkin ağartıcı bileşik olan NaClO'nun kendisinde klorun yükseltgenme basamağı +1 'dir.
- 5.11 (b) Yüzey köşegeni boyunca anyon-anyon teması.
- 5.12 RbBr.
- 5.13

$$\frac{r_+}{r_-} = \sqrt{3} - 1 = 0.732$$

- 5.14 Basılı metindeki $\lambda = 154 \text{ nm}$ değeri aynen kullanıldığında:

$$a = 628 \text{ nm}.$$

Kastedildiği anlaşılan $\lambda = 154 \text{ pm}$ dalga boyuyla:

$$a = 628 \text{ pm}.$$

- 5.15 İkinci komşular: $a/\sqrt{2}$ uzaklığında **12** K^+ iyonu. Üçüncü komşular: $\sqrt{3}a/2$ uzaklığında **8** Cl^- iyonu. Uzaklıklar, $\lambda = 154 \text{ pm}$ ise sırasıyla **444 pm** ve **544 pm**, basılı dalga boyu kullanılırsa $4.44 \times 10^5 \text{ pm}$ ve $5.44 \times 10^5 \text{ pm}$ 'dir.
- 5.16

$$\theta_{\min} = 12.3^\circ$$

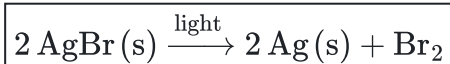
verilen fcc seçim kuralı kullanılarak (111) yansımasından elde edilir.

Çözüm

SMILES gösterimleri, aşağıda açıklanan uzaysal düzenleri veya ortaklanmamış elektron çiftlerini değil, atomların birbirine nasıl bağlandığını belirtir. İyonik katılarda noktayla ayrılmış bir SMILES gösterimi, kristal örgüsünden ziyade bir iyonik formül birimini temsil eder. Koordinasyon komplekslerinde, koordinatif bağlar için SMILES uzantısı $\rightarrow$ kullanılır.

5.1

Işık, iyonik formül biriminin SMILES gösterimi $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Br}^-]$ olan gümüş bromürün, AgBr, fotokimyasal olarak ayrışmasına neden olur:



Gümüş(I) iyonları ($[\text{Ag}^+]$) gümüş atomlarına indirgenirken bromür iyonları ($[\text{Br}^-]$) bromu, Br_2 , BrBr, yükseltgenir. Oluşan metalik gümüş, görüntünün koyu bölgelerini meydana getirir.

5.2

Sodyum tiyosülfat, $[Na+].[Na+].[O-]S(=O)(=O)[S-]$, tiyosülfat iyonlarını, $S_2O_3^{2-}$, $[O-]S(=O)(=O)[S-]$, sağlar. Bu iyonların gümüş(I) ile kompleks oluşturması, ışığa maruz kalmamış gümüş bromürün çözünmesini sağlar:



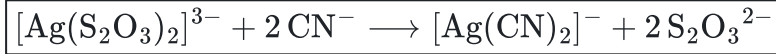
Çözünür ürün **bis(tiyosülfato)arjentat(I)**'dir:



Ligandlar uçtaki kükürt atomları üzerinden bağlanır; gümüş çevresindeki idealleştirilmiş iki koordinasyonlu düzen doğrusaldır. Denklemden yük korunur: her iki tarafın toplam yükü -4 'tür.

5.3

Siyanür, CN^{-} , $[C-]\#N$, tiyosülfatın yerini alarak çok kararlı **disiyanoarjentat(I)** iyonunu oluşturur:



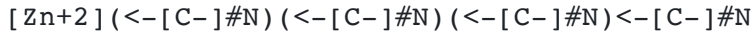
Disiyanoarjentat(I)'in SMILES gösterimi $[C-](\#N) \rightarrow [Ag+]<-[C-]\#N$ olup karbon–gümüş–karbon koordinasyonu yaklaşık doğrusaldır.

Ardından çinko, gümüş(I)'i metalik gümüşe indirger:



Çinkonun yükseltgenme basamağı 0'dan $+2$ 'ye değişir ve iki gümüş(I) merkezini indirgemek için gereken iki elektronu sağlar.

Çinko içeren ürün **tetrasiyanoçinkat(II)**'dir:



Dört karbon donör atomu, çinko çevresinde yaklaşık tetrahedral koordinasyona sahiptir.

5.4

Belirtilen toplam atom sayıları, klor, brom ve iyot çevresinde sırasıyla üç, beş ve yedi flor atomu bulunduğunu gösterir.

Molekül ve adı	SMILES	VSEPR açıklaması	İstenen üç boyutlu yapı
ClF_3 , klor triflorür	$FCl(F)F$	AX_3E_2 ; üçgen çift piramit biçiminde elektron bölgesi düzeni	T biçiminde. İki flor aksiyal konumlarda, bir flor ise ekvatoryal konumda bulunur. İki ortaklanmamış elektron çifti de diğer iki ekvatoryal konumda bulunur.
BrF_5 , brom pentaflorür	$FBr(F)(F)(F)F$	AX_5E ; oktahedral elektron bölgesi düzeni	Kare piramit. Dört flor kare tabanı oluşturur, beşincisi tepededir ve ortaklanmamış elektron çifti tepenin karşısındaki konumda bulunur.
IF_7 , iyot heptaflorür	$FI(F)(F)(F)(F)F$	AX_7	Beşgen çift piramit. Beş flor ekvatoryal bir beşgen oluşturur; iki flor dik eksen üzerinde, karşılıklı iki tarafta yer alır. İyot üzerinde ortaklanmamış elektron çifti yoktur.

ClF_3 için ekvatoryal konumdaki ortaklanmamış elektron çiftleri, 90° 'lik etkileşimlerin sayısını en aza indirir. İdealleştirilmiş IF_7 'de komşu ekvatoryal bağlar 72° 'lik açı yapar ve her aksiyal bağ ekvatoryal düzleme diktir.

5.5

İlgili izotoplar ^{127}I , ^{35}Cl ve ^{37}Cl 'dir. Tek yüklü moleküler iyonlarda bir klor-35 atomunun klor-37 ile yer değiştirmesi m/z değerini 2 artırır.

A grubu için:

$$127 + 35 = 162, \quad 127 + 37 = 164.$$

Dolayısıyla A türü **iyot monoklorür**, ICl , ICl^+ 'dir.

B grubu, altı klor atomunun 0, 1, ..., 6 tanesinin klor-37 olmasıyla uyumlu olarak yedi üyeden oluşur. En düşük kütlesi

$$464 - 6(35) = 254 = 2(127),$$

eşitliğini sağlar; dolayısıyla B türü, iyot triklörür dimeri olan **diiyot heksaklorür**, I_2Cl_6 'dır. Genel olarak,

$$m/z = 2(127) + (6 - k)(35) + k(37) = 464 + 2k.$$

İstenen eşleştirmeler şöyledir:

m/z	Moleküler iyonun izotop bileşimi	Biçimsel, yerleştirilmiş bir radikal katyon SMILES gösterimi
162	$[^{127}\text{I} \ ^{35}\text{Cl}]^+\bullet$	$[127\text{I}+][35\text{Cl}]$
164	$[^{127}\text{I} \ ^{37}\text{Cl}]^+\bullet$	$[127\text{I}+][37\text{Cl}]$
466	$[^{127}\text{I}_2 \ ^{35}\text{Cl}_5 \ ^{37}\text{Cl}]^+\bullet$	$[127\text{I}]1([35\text{Cl}])([35\text{Cl}])[35\text{Cl}+][127\text{I}-]([35\text{Cl}])([37\text{Cl}])[35\text{Cl}+]1$
476	$[^{127}\text{I}_2 \ ^{37}\text{Cl}_6]^+\bullet$	$[127\text{I}]1([37\text{Cl}])([37\text{Cl}])[37\text{Cl}+][127\text{I}-]([37\text{Cl}])([37\text{Cl}])[37\text{Cl}+]1$

466 piki, hangi klor konumunda klor-37 bulunduğunu belirlemez; SMILES gösteriminde temsili bir yerleşim seçilmiştir.

İstenen yapı çizimi için nötr ana dimeri aşağıdaki gibi betimleyiniz:

- İyot ve köprü klor atomlarının dönüşümlü yer aldığı düzlemsel dört üyeli bir halka çiziniz: iyot–klor–iyot–klor.
- Her iyoda, halkanın dışında iki ek uç klor atomu bağlayınız.
- Böylece her iyot, yaklaşık kare düzlemsel bir düzende dört klor komşusuna sahip olur.
- **Her iyot üzerine iki ortaklanmamış elektron çifti** yerleştiriniz; biri molekül düzleminin üstünde, diğeri altında olsun. Bu, AX_4E_2 düzenidir.
- Her iki iyodu ^{127}I , altı klorun tamamını da ^{37}Cl olarak etiketleyiniz.

Bu en ağır nötr ana molekül için yük ayrışmalı bir Lewis SMILES gösterimi şöyledir:

$$[127\text{I}-]1([37\text{Cl}])([37\text{Cl}])[37\text{Cl}+][127\text{I}-]([37\text{Cl}])([37\text{Cl}])[37\text{Cl}+]1$$

Bu gösterimdeki formal yükler köprü bağlarını hesaba katar; bunlar yükseltgenme basamakları değildir. İyodun yükseltgenme basamağı $+3$ 'tür.

Gözlenen moleküler iyonun elektron sayısı, nötr ana molekülünkünden bir eksiktir. Yukarıdaki yerleştirilmiş iyon gösteriminde bir iyot iki ortaklanmamış elektron çiftini korurken diğerinde bir ortaklanmamış elektron çifti ve bir eşleşmemiş elektron bulunur. Kütle verileri, iyonun yükünün veya spininin gerçek dağılımını belirlemez.

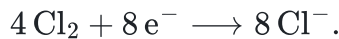
5.6

Kükürdün en yüksek yükseltgenme basamağı +6 olduğundan ürün **sülfat**, SO_4^{2-} , $[\text{O}-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-]$ 'tır.

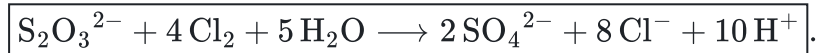
Yükseltgenme yarı tepkimesi şöyledir:



Klor aşağıdaki tepkimeye göre indirgenir:



Toplandığında şu denklem elde edilir:



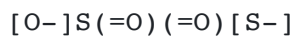
Burada klor ClCl , su O , klorür $[\text{Cl}-]$ ve hidrojen iyonu $[\text{H}+]$ ile gösterilir. Sodyum iyonları seyirci iyonlardır.

5.7

Tiyosülfat iyonu

$$2(6) + 3(6) + 2 = 32$$

değerlik elektronu içerir. Uygun Lewis rezonans yapılarından birinin SMILES gösterimi şöyledir:

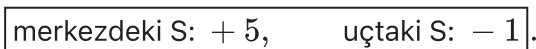


Çizimi aşağıdaki gibi ayrıntılı olarak betimleyiniz:

- Merkeze, üç oksijene ve uçtaki bir kükürde bağlı bir kükürt yerleştiriniz.
- İki kükürt–oksijen çift bağı, bir kükürt–oksijen tek bağı ve bir kükürt–kükürt tek bağı çizin.
- Çift bağla bağlı her oksijene iki ortaklanmamış elektron çifti yerleştiriniz.
- Tek bağla bağlı oksijene üç ortaklanmamış elektron çifti ve -1 formal yükü yerleştiriniz.
- Uçtaki kükürde üç ortaklanmamış elektron çifti ve -1 formal yükü yerleştiriniz.
- Merkezdeki kükürdün ortaklanmamış elektron çifti yoktur. Yapıyı köşeli parantez içine alıp toplam yükünü $2-$ olarak belirtiniz.

Tek bağı ve negatif yükün hangi oksijende bulunduğu bakımından farklılaşan üç eşdeğer rezonans yapısı vardır. Merkezdeki kükürdün çevresindeki dört bağı yönelimi yaklaşık tetrahedraldir.

Yükseltgenme basamaklarını belirlemek için kükürt–oksijen bağı elektronlarını oksijene atayınız ve kükürt–kükürt bağındaki elektron çiftini eşit olarak paylaşınız. Böylece



elde edilir. Kontrol olarak,

$$(+5) + (-1) + 3(-2) = -2.$$

Yalnızca merkezdeki kükürde bağlı olan **uçtaki kükürt atomunu daire içine alınız**.

5.8

Klor dioksit, ClO_2 , $\text{O}=[\text{Cl}]=\text{O}$, klorun +4 yükseltgenme basamağında bulunduğu bir radikaldir. Alkali ortamda disproporsiyonlaşarak klorun +3 ve +5 yükseltgenme basamaklarında bulunduğu türleri oluşturur:

Ürün	Klorun yükseltgenme basamağı	SMILES
Sodyum klorit, NaClO_2	+3	$[\text{Na}+] \cdot [\text{O}-]\text{Cl}=\text{O}$
Sodyum klorat, NaClO_3	+5	$[\text{Na}+] \cdot [\text{O}-]\text{Cl}(=\text{O})=\text{O}$

Sodyum hidroksitin iyonik formül biriminin SMILES gösterimi $[\text{Na}+] \cdot [\text{OH}-]$ 'dir.

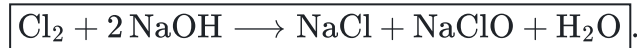
Bir klor bir elektron alırken diğeri bir elektron verir; böylece iki üründen eşit miktarlarda oluşur:



Dolayısıyla X ve Y, sodyum klorit ve sodyum klorattır. Soruda atıfta bulunulan şema basılı metinde yer almadığından, hangi etiketin hangi ürüne ait olduğu belirlenemez.

5.9

Soğuk, seyreltik sodyum hidroksitle klor, klorür ve hipoklorite disproporsiyonlaşır:



Ürünler **sodyum klorür**, $[\text{Na}+] \cdot [\text{Cl}-]$, ve **sodyum hipoklorit**, $[\text{Na}+] \cdot [\text{O}-]\text{Cl}$ 'tir. Ağartıcı etkiyi hipoklorit sağlar.

5.10

Klorürde, Cl^- , klorun yükseltgenme basamağı -1 'dir.

Hipoklorit iyonu, ClO^- , $[\text{O}-]\text{Cl}$, için klorun yükseltgenme basamağı x olsun:

$$x + (-2) = -1 \implies x = +1.$$

Dolayısıyla 5.9'da hazırlanan karışımda klorun yükseltgenme basamakları

$$-1 \text{ ve } +1.$$

şeklinde. Etkin hipoklorit bileşeninin kendisinde klor yalnızca +1 yükseltgenme basamağında bulunur.

5.11

Sodyum klorür yapısında anyonlar yüzey merkezli kübik (fcc) bir düzen oluşturur. Aralarındaki en kısa uzaklık bir yüzey köşegeni boyunca olup $a/\sqrt{2}$ 'ye eşittir.

Komşu anyonlar birbirine temas ettiğinde,

$$\frac{a}{\sqrt{2}} = 2r_-, \quad a = 2\sqrt{2}r_-.$$

Bu sert küre modelinde, anyonlar zaten birbirine temas ettiğinden katyon yarıçapının daha da küçülmesi örgü parametresini azaltamaz. r_- sabit tutulduğunda örgü boyutları ve dolayısıyla şematik enerji yataylaşır.

Bu nedenle **(b) kutucuğuna X işareti koyunuz: yüzey köşegeni boyunca anyon-anyon teması.**

Bilgi olarak, eş zamanlı katyon-anyon teması

$$r_+ + r_- = \frac{a}{2} = \sqrt{2} r_-,$$

koşulunu gerektirir; buradan bilinen sınır oranı $\sqrt{2} - 1 \approx 0.414$ elde edilir.

5.12

Üç aday lityum bromür ($[Li^+] \cdot [Br^-]$), sodyum bromür ($[Na^+] \cdot [Br^-]$) ve rubidyum bromürdür ($[Rb^+] \cdot [Br^-]$).

Verilen yarıçap oranları sırasıyla

$$0.31, \quad 0.49, \quad 0.76,$$

şeklinde. Sekiz koordinasyonlu sezyum klorür, $[Cs^+] \cdot [Cl^-]$, için geometrik sınır oranı, bir sonraki kısımda türetildiği üzere yaklaşık 0.732'dir.

Rubidyum bromür, iki düzenin birbiriyle rekabet edebildiği bu değere yakındır. Bu nedenle verilen modelde en olası adaydır:



Bu, karşılaştırmalı bir öngörüdür; yarıçap oranı modeli tek başına mümkün olan tüm yüksek basınç faz geçişlerini belirlemez.

5.13

Sezyum klorür yapısında anyonları küpün köşelerinde, katyonu ise merkezinde alınız.

Cisim köşegeni boyunca katyon-anyon teması şu eşitliği verir:

$$\sqrt{3} a = 2(r_+ + r_-).$$

Komşu köşe anyonları bir kenar boyunca birbirine temas ettiğinde örgünün küçülmesi durur:

$$a = 2r_-.$$

Birleştirildiğinde,

$$\sqrt{3}(2r_-) = 2(r_+ + r_-),$$

dolayısıyla

$$\boxed{\frac{r_+}{r_-} = \sqrt{3} - 1 = 0.732}.$$

Bu oranın altında, boyutları sabit olan anyonlar idealleştirilmiş yapının daha fazla büzülmesini engeller.

5.14

Potasyum klorürün iyonik formül biriminin SMILES gösterimi $[K^+] \cdot [Cl^-]$ 'dir.

$h^2 + k^2 + l^2 = 4$ olduğundan yansıma $\{200\}$ ailesine aittir ve

$$d_{200} = \frac{a}{2}.$$

Birinci mertebeden Bragg kırınımı şu eşitliği sağlar:

$$\lambda = 2d_{200} \sin \theta = a \sin \theta.$$

Buradan

$$a = \frac{\lambda}{\sin 14.2^\circ}.$$

Basılı dalga boyu aynen kullanıldığında:

$$a = \frac{154 \text{ nm}}{\sin 14.2^\circ} = 627.784 \text{ nm} \approx \boxed{628 \text{ nm}}.$$

Belirtilen dalga boyunda bir birim hatası olduğu anlaşılmaktadır: CuK α ışınımı yaklaşık

154 pm = 0.154 nm dalga boyuna karşılık gelir ve bu değer atomik ölçekte bir örgü parametresi verir:

$$a = \frac{154 \text{ pm}}{\sin 14.2^\circ} = 627.784 \text{ pm} \approx \boxed{628 \text{ pm}}.$$

Aşağıda her iki yorum da korunmuştur.

5.15

Bir potasyum iyonunu, K⁺, [K⁺], orijine yerleştiriniz. Kaya tuzu yapısında:

- Birinci komşuları, $a/2$ uzaklığındaki altı klorür iyonudur.
- İkinci komşuları, $(\pm a/2, \pm a/2, 0)$ koordinatlarının permütasyonlarında yer alır. Sayıları $3 \times 4 = 12$ olup tamamı potasyum iyonudur.
- Üçüncü komşuları, $(\pm a/2, \pm a/2, \pm a/2)$ konumlarında yer alır. Sayıları $2^3 = 8$ olup tamamı klorür iyonudur.

Dolayısıyla

$$r_2 = \sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2} = \frac{a}{\sqrt{2}},$$

ve

$$r_3 = \sqrt{3\left(\frac{a}{2}\right)^2} = \frac{\sqrt{3}a}{2}.$$

Kastedildiği anlaşılan dalga boyu kullanıldığında, cevap kâğıdına yazılacak değerler şöyledir:

2 nd : sayı	Yükün işareti	Uzaklık (pm)	3 rd : sayı	Yükün işareti	Uzaklık (pm)
12	+	444	8	–	544

Yuvarlanmamış uzaklıklar 443.910 pm ve 543.677 pm'dir.

Basılı dalga boyu 154 nm aynen kullanılırsa, karşılık gelen uzaklıklar bunun yerine

$$\boxed{r_2 = 4.44 \times 10^5 \text{ pm}, \quad r_3 = 5.44 \times 10^5 \text{ pm}}.$$

olur. Komşu sayıları ve yük işaretleri değişmez.

5.16

En küçük kırınım açısı, izin verilen en büyük düzlemler arası uzaklığa, dolayısıyla $h^2 + k^2 + l^2$ 'nin izin verilen sıfırdan farklı en küçük değerine karşılık gelir.

(100) ve (110) indisleri hem tek hem çift sayılar içerir ve verilen fcc kuralına göre yasaktır. İzin verilen ilk aile {111} olup bu aile için

$$h^2 + k^2 + l^2 = 3, \quad d_{111} = \frac{a}{\sqrt{3}}.$$

Dolayısıyla

$$\sin \theta_{\min} = \frac{\lambda}{2d_{111}} = \frac{\sqrt{3} \lambda}{2a}.$$

5.14'teki $\lambda/a = \sin 14.2^\circ$ eşitliği kullanılarak,

$$\theta_{\min} = \sin^{-1} \left(\frac{\sqrt{3}}{2} \sin 14.2^\circ \right) = 12.2655^\circ.$$

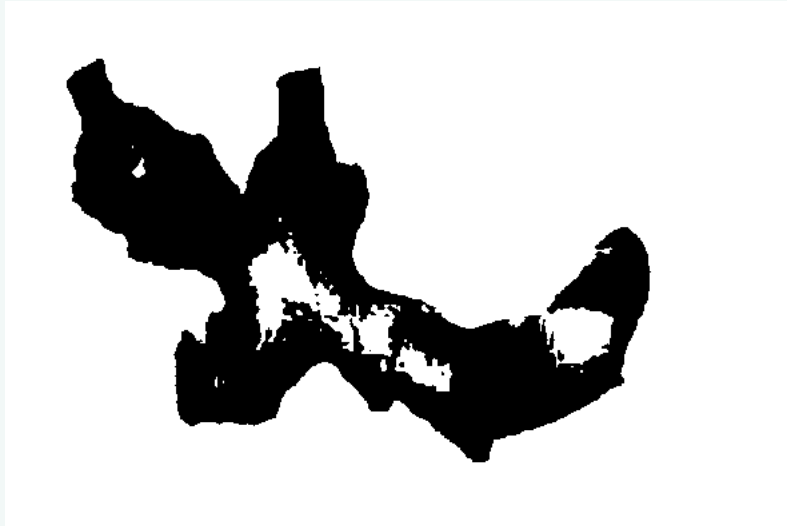
Böylece

$$\theta_{\min} = 12.3^\circ.$$

Bu açı λ/a oranına bağlı olduğundan dalga boyu birimiyle ilgili sorun açıyı etkilemez.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 6: Hint Baharatlarının Organik Kimyası



Zencefilin (*Zingiber officinale*) rizomları, tıbbi ve tatlandırıcı özellikleriyle iyi bilinir. Ayurveda'da (Hindistan'ın geleneksel tıp sistemi) mide-bağırsak sorunlarının, soğuk algınlığının ve diğer rahatsızlıkların tedavisinde farklı zencefil preparatları kullanılır. Zencefilin yakıcı tadından çeşitli bileşikler sorumludur. Bunların birçoğu, farklı yan zincirlere sahip basit sübstitüe aromatik bileşiklerdir. Bunlardan üçü, Zingeron, (+)[6] Gingerol (bundan sonra yalnızca Gingerol olarak anılacaktır) ve Şogaol özellikle önemlidir.

Zingeron: $C_{11}H_{14}O_3$

Gingerol: $C_{17}H_{24}O_4$

Şogaol: $C_{17}H_{24}O_3$

6.1 Zingeron, $FeCl_3$ ve 2,4-DNP (2,4-dinitrofenilhidrazin) testlerine pozitif sonuç verir. Tollens ayıracıyla tepkimeye girmez. Dolayısıyla Zingeron aşağıdaki fonksiyonel grupları içerir: (Doğru kutulara X koyunuz.)

(a) alkolik hidroksil	☐	(e) ester	☐
(b) aldehit karbonili	☐	(f) alkoksil	☐

(c) keton karbonili	☐	(g) doymamışlık	☐
(d) fenolik hidroksil	☐		

Zingeronun ^1H NMR spektrumundan elde edilen veriler Tablo 1'de gösterilmiştir. İlgili diğer bazı bilgiler Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 1: Zingeronun ^1H NMR spektrum verileri

Kimyasal kaymalar (δ)	Çokluluk	Bağıl şiddet
2.04	singlet	3
2.69, 2.71	eşit şiddette iki (birbirine yakın) triplet	4
3.81	singlet	3
5.90	geniş singlet (D_2O ile değişebilir)	1
6.4 – 6.8	benzer kimyasal kaymalara sahip iki dublet ve bir singlet	3

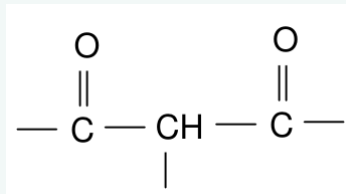
*) Açıklık sağlamak amacıyla verilerin bazıları biraz değiştirilmiştir.)

Tablo 2: Bazı protonların yaklaşık ^1H kimyasal kaymaları (δ) ve spin-spin eşleşme sabitleri (J)

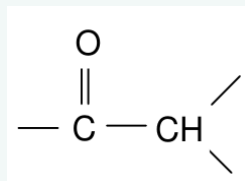
^1H Kimyasal kaymaları

alkil - H	0.9 - 1.5	[S1]	3.4 - 3.6
[S2]	2.0 - 2.7	[S3]	4.0 - 7.0
[S4]	2.3 - 2.9	[S5]	6.0 - 8.0
[S6]	3.3 - 3.9	[S7]	4.0 - 11.0

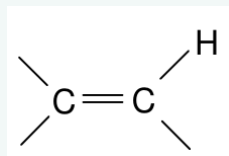
[S1]



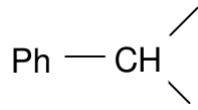
[S2]



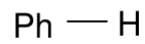
[S3]



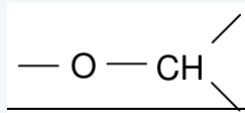
[S4]



[S5]



[S6]



[S7]



Spin–spin eşleşme sabitleri (J)

Alkenler	<i>cis</i>	5 – 14 Hz (genellikle yaklaşık 6 – 8 Hz)
	<i>trans</i>	11 – 19 Hz (genellikle yaklaşık 14 – 16 Hz)

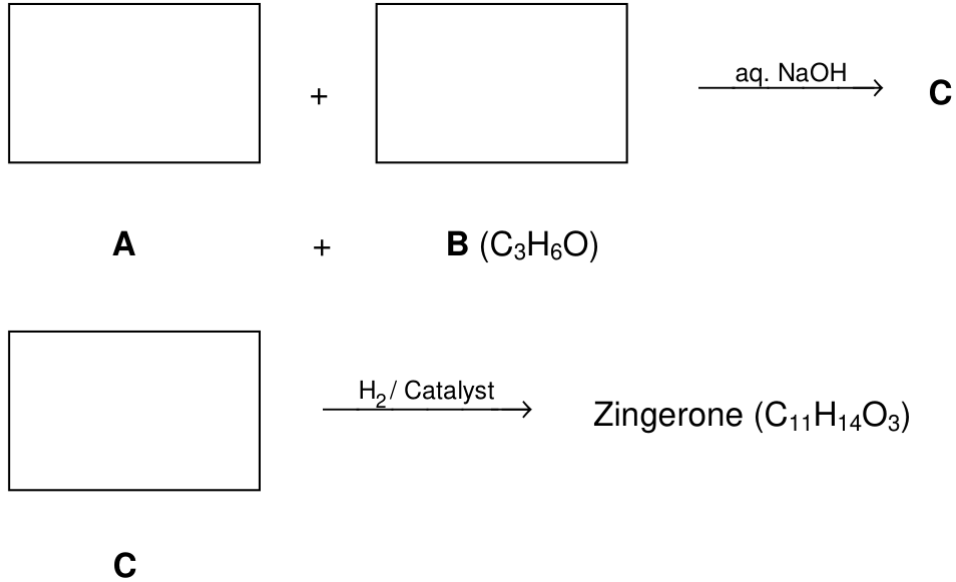
Zingeronun bromlu suyla bromlanması, yalnızca bir adet halkadan monobromlanmış ürün verir. Zingeronun IR spektrumu, zayıf bir *molekül içi* hidrojen bağının varlığını gösterir. Bu bağ, Zingeronun Clemmensen indirgenmesinden ($\text{Zn} - \text{Hg}/\text{HCl}$) sonra bile varlığını sürdürür.

6.2 Yukarıdaki bilgilerden hareketle aşağıdakileri belirleyiniz:

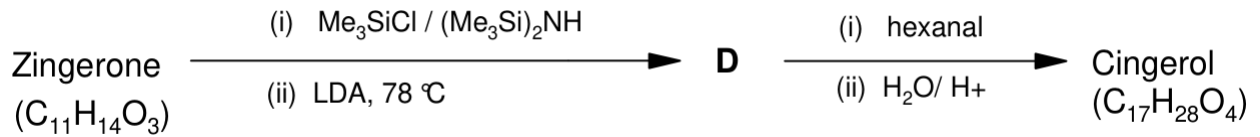
- Zingerondaki yan zincir
- aromatik halkadaki sübstitüent
- halkadaki sübstitüentlerin birbirlerine göre konumları

6.3 Yukarıdaki çıkarımlara dayanarak Zingeronun olası bir yapısını çiziniz.

6.4 Zingeron sentezi için aşağıdaki tepkime dizisini tamamlayınız.



6.5 Zingeron, aşağıdaki tepkime dizisiyle kolayca Gingerole dönüştürülebilir:



Notlar: (1) $\text{Me}_3\text{SiCl} / (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$, OH'yi $-\text{OSiMe}_3$ grubuna dönüştürmek için kullanılır; $-\text{SiMe}_3$ grubu asit hidroliziyle uzaklaştırılabilir.

(2) LDA, kuvvetli, sterik engeli çok yüksek, nükleofilik olmayan bir baz olan lityum diizopropilamindir.

i) **D**'nin yapısını çiziniz.

ii) Cingerolün yapısını çiziniz.

iii) Cingerolün *R*-enantiyomerinin Fischer izdüşümünü tamamlayınız.

iv) Yukarıdaki tepkime dizisinde (6.5), Cingerolün başka bir yapı izomeri (**E**) yaklaşık %2 – 3 oranında elde edilir. **E**'nin olası yapısını çiziniz.

v) **E** bileşiği aşağıdaki biçimlerden hangisinde oluşur?

(a) bir enantiyomer çifti ☐

(b) bir diastereomer karışımı ☐

(c) bir enantiyomer çifti ile bir mezo izomerin karışımı ☐

(Doğru kutuya X koyunuz.)

vi) Cingerol ($\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_4$), hafif bir asitle (KHSO_4 gibi) ısıtıldığında Şogaol ($\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_3$) verir. Şogaolün yapısını çiziniz.

6.6 Zerdeçal (*Curcuma longa*), Hint yemeklerinde yaygın olarak kullanılan bir baharattır. Ayurvedik tıbbi preparatlarda da kullanılır. Zerdeçalın etkin bir bileşeni olan Kurkumin ($\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_6$), yapısal olarak Cingerolle ilişkilidir. Keto-enol tautomerisi gösterir. Kurkumin, zerdeçalın sarı renginden ve muhtemelen yakıcı tadından da sorumludur.

Kurkumindeki keto biçiminin ^1H NMR spektrumu, Gingerolünkine benzer aromatik sinyal gösterir. Ayrıca δ 3.5 civarında bir singlet (2H) ve δ 6 – 7 bölgesinde $J = 16 \text{ Hz}$ olan iki dublet (her biri 2H) gösterir. İki mol **A**'nın (6.4'e bakınız) bir mol pentan-2,4-dion ile kondenzasyonu yoluyla sentezlenebilir.

i) Kurkuminin stereokimyasal yapısını çiziniz.

ii) Kurkuminin enol biçiminin yapısını çiziniz.

iii) Kurkumin aşağıdakilerden hangisine sahip olduğu için sarı renklidir?

(a) bir fenil halkası ☐

(b) bir karbonil grubu ☐

(c) genişlemiş bir konjugasyon ☐

(d) bir hidroksil grubu ☐

(Doğru kutuya X koyunuz.)

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

Bundan sonra **Ar**, parça SMILES gösterimi [*]c1cc(OC)c(O)cc1 olan **4-hidroksi-3-metoksifenil grubunu** belirtir. Joker atom, yan zincire olan bağı işaret eder.

- **6.1: (c) keton karbonili ve (d) fenolik hidroksil** seçeneklerini işaretleyiniz.
- **6.2(i): Bir 3-oksobütil yan zinciri**, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$; parça SMILES gösterimi [*]CCC(=O)C.
- **6.2(ii):** Varlığı belirlenmiş olan, parça SMILES gösterimi [*]O olan **fenolik hidroksile** ek olarak, parça SMILES gösterimi [*]OC olan bir **metoksi grubu**.
- **6.2(iii):** Yan zincirin bağlandığı halka atomunu C1 alarak metoksiyi C3'e, hidroksili C4'e yerleştiriniz. Böylece hidroksil ve metoksi **orto**, hidroksil ve yan zincir **para**, metoksi ve yan zincir ise **meta** konumundadır.

- **6.3: Zingeron**, 4-(4-hidroksi-3-metoksifenil)bütan-2-on:



SMILES: CC(=O)CCc1cc(OC)c(O)cc1.

- **6.4 — A: Vanilin**, 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehit.

SMILES: O=Cc1cc(OC)c(O)cc1.

- **6.4 — B: Aseton**, propan-2-on.

SMILES: CC(=O)C.

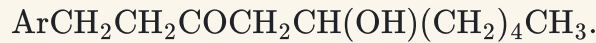
- **6.4 — C:** Olağan *E* kondenzasyon ürünü olarak gösterilen **dehidrozingeron**, (3E)-4-(4-hidroksi-3-metoksifenil)büt-3-en-2-on.

SMILES: CC(=O)/C=C/c1cc(OC)c(O)cc1.

- **6.5(i): D, O-trimetilsililzingeronun metil tarafındaki lityum enolatıdır.** Fenolik oksijen korunmuştur ve uçtaki metil grubu, uç enolat metilenine dönüşmüştür.

SMILES: C=C([O-])CCc1cc(OC)c(O[Si](C)(C)C)cc1.[Li+].

- **6.5(ii): [6]-Gingerol,** 5-hidroksi-1-(4-hidroksi-3-metoksifenil)dekan-3-on:



Konfigürasyon belirtilmemiş SMILES: CCCCC(O)CC(=O)CCc1cc(OC)c(O)cc1.

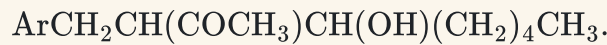
Doğru formülü $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_4$ 'tür. Belirtilen akiral sentez bir rasemat verir.

- **6.5(iii): (5R)-[6]-Gingerol.**

SMILES: CCCC[C@@H](O)CC(=O)CCc1cc(OC)c(O)cc1.

Stereomerkezin üstünde $\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{Ar}$, altında $(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ bulunan bir Fischer izdüşümünde **H'yi sola, OH'yi sağa** yerleştiriniz.

- **6.5(iv): E, 3-(4-hidroksi-3-metoksibenzil)-4-hidroksinonan-2-on:**



Konfigürasyonlar belirtilmemiş SMILES: CC(=O)C(Cc1cc(OC)c(O)cc1)C(O)CCCC.

- **6.5(v): (b), bir diastereomer karışımı** seçeneğini işaretleyiniz. İki enantiyomer çifti vardır ve mezo biçimi yoktur.

- **6.5(vi): [6]-Şogaol,** 1-(4-hidroksi-3-metoksifenil)dek-4-en-3-on:



Beklenen ana *4E* biçiminin SMILES gösterimi CCCC/C=C/C(=O)CCc1cc(OC)c(O)cc1 şeklindedir.

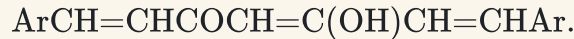
- **6.6(i): Diketo kurkumin,** (1E,6E)-1,7-bis(4-hidroksi-3-metoksifenil)hepta-1,6-dien-3,5-dion:



dıştaki iki çift bağın ikisi de *E* konfigürasyonundadır.

SMILES: COc1cc(/C=C/C(=O)CC(=O)/C=C/c2cc(OC)c(O)cc2)ccc1O.

- **6.6(ii): Kurkuminin hidrojen bağlı enol tautomeri,** (1E,4Z,6E)-5-hidroksi-1,7-bis(4-hidroksi-3-metoksifenil)hepta-1,4,6-trien-3-on:



SMILES: COc1cc(/C=C/C(=O)/C=C(O)/C=C/c2cc(OC)c(O)cc2)ccc1O.

Molekül içi bir hidrojen bağı oluşturmak üzere enolik OH'yi kalan karbonil oksijenine doğru yönlendiriniz.

- **6.6(iii): (c), genişlemiş bir konjugasyon** seçeneğini işaretleyiniz.

Çözüm

6.1 — Fonksiyonel grup testleri

Demir(III) klorür, $[\text{Fe}^{+3}] \cdot [\text{Cl}^-] \cdot [\text{Cl}^-] \cdot [\text{Cl}^-]$, fenolik hidroksil grubu için karakteristik pozitif test sonucunu verir.

2,4-Dinitrofenilhidrazin, NNc1ccc([N+](=O)[O-])cc1[N+](=O)[O-], aldehit veya keton karbonilini saptar. Negatif Tollens testi, amaçlanan yorum çerçevesinde aldehit olasılığını dışlar. Dolayısıyla karbonil, keton karbonilidir.

Etkin Tollens iyonu **diammin gümüş(I)**, $[NH_3] \rightarrow [Ag^+] < - [NH_3]$, iyonudur; koordinasyon geometrisi doğrusaldır.

Sonuç olarak, bu testlerle doğrulanan kutular **(c)** ve **(d)**'dir. Metoksi grubunun varlığı, daha sonra verilen NMR bulgularıyla belirlenir.

6.2 — Yan zincir, sübstitüentler ve birbirlerine göre konumları

Zingeron, $C_{11}H_{14}O_3$, için doymamışlık derecesi

$$DBE = \frac{2(11) + 2 - 14}{2} = 5.$$

Bir benzen halkası dört doymamışlık derecesini, keton ise beşincisini karşılar. Dolayısıyla yan zincirde ek bir karbon–karbon çift bağı veya halka bulunması gerekmez.

NMR sinyal atamaları şöyledir:

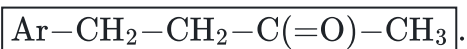
δ , ppm	İntegral	Atama ve çıkarım
2.04	3	Doğrudan bir karbonile bağlı metil, $-\text{COCH}_3$. Komşu karbonil karbonunda proton bulunmadığı için singlettir.
2.69, 2.71	4	Her biri yaklaşık bir triplet olarak görünen, birbirine komşu iki metilen grubu, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$. Biri benzilik konumda, diğeri ketona komşudur.
3.81	3	Bir metoksi grubu, $-\text{OCH}_3$.
5.90	1	Değişebilir fenolik OH protonu.
6.4–6.8	3	Üç aromatik proton: basitleştirilmiş spektrumda birbirine komşu iki proton ve etkin olarak yalıtılmış bir proton.

İntegrasyondan elde edilen proton sayısı

$$3 + 4 + 3 + 1 + 3 = 14,$$

olup molekül formülüyle uyumludur.

6.2(i). Asetil metili ve birbiriyle eşleşen iki metilen grubu, şu yapıyı gerektirir:

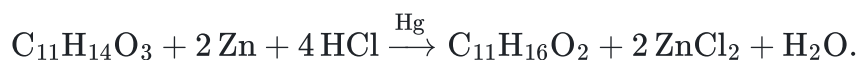


Birbirine yakın iki metilen rezonansı, yalnızca verilen kaymalardan hareketle benzilik ve karbonile komşu konumlara ayrı ayrı atanamaz.

6.2(ii). $\delta 3.81$ 'deki 3H singleti metoksiyi tanımlar. Fenolik OH ve yan zincirle birlikte bu, aromatik halkada üç sübstitüent bulunduğunu gösterir.

6.2(iii). Molekül içi hidrojen bağı, Clemmensen indirgenmesiyle keton oksijeninin uzaklaştırılmasından sonra varlığını korur. Dolayısıyla bağı alıcısı metoksi oksijeni olmalıdır. Fenolik OH'nin eter oksijenine yönelmesine olanak vermek için hidroksil ve metoksi grupları komşu olmalıdır.

Bilgiyi tamamlamak amacıyla, indirgenmiş bileşik **4-bütül-2-metoksifenol**, CCCCc1cc(OC)c(O)cc1, olarak verilir. Clemmensen indirgenmesinin denkleştirilmiş bir gösterimi şöyledir:

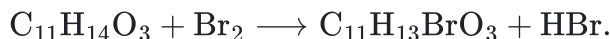


Aromatik NMR deseni ve bromlama sonucu, yapı atamasını tamamlar. Fenolik OH, bromlamayı kuvvetle orto ve para konumlarına yönlendirir. Bu konumlardan yalnızca birinin kullanılabilir kalması için:

- bir orto konumunda metoksi bulunur;
- para konumunda yan zincir bulunur;
- diğer orto konumu bromlama için kullanılabilir kalır.

Yan zincirin bağlı olduğu konum C1 olarak numaralandırıldığında, metoksi C3'te, hidroksil C4'te bulunur ve bromlama C5'te gerçekleşir.

Ürün olan **4-(3-bromo-4-hidroksi-5-metoksifenil)bütan-2-on** bileşiğinin SMILES gösterimi CC(=O)CCc1cc(OC)c(O)c(Br)c1 şeklindedir. Oluşumunun denkleştirilmiş gösterimi şöyledir:



Başlangıçtaki halka numaralandırmasında H5 ve H6 iki ana aromatik dubleti, H2 ise yaklaşık singleti verir. Basitleştirilmiş verilerde, daha uzun menzilli küçük eşleşmeler göz ardı edilmiştir.

6.3 — Zingeron

Bütün bulguları karşılayan yapı



olup burada Ar, 4-hidroksi-3-metoksifenildir.

Bu yapıyı çizmek için halka C1'e metilen–metilen–karbonil karbonu–metil sırasıyla dört karbonlu bir zincir bağlayınız, halka C3'e metoksi ve halka C4'e hidroksil yerleştiriniz. Bu, adı ve SMILES gösterimi Cevaplar bölümünde verilen zingerondur.

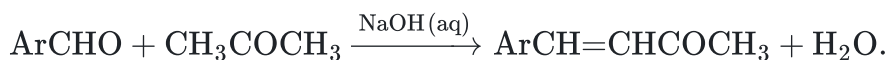
6.4 — Zingeron sentezi

Son hidrojenleme basamağı, C'nin ilgili konjuge enon olduğunu düşündürür:



Yeni oluşmuş karbon–karbon çift bağını geriye doğru çözümlemek, aldehit olarak **vanilin, A**, ve keton olarak **aseton, B** verir.

Denkleştirilmiş aldol kondenzasyonu denklemi şöyledir:

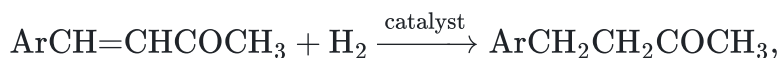


Molekül formülleriyle,

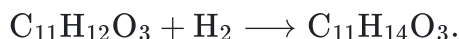


Hidroksit, denge koşullarında düşük bir derişimde aseton enolatı oluşturur. Enolatın karbonu aldehitin karbonil karbonuna saldırırken aldehitin π elektronları oksijene geçer. Proton aktarımı bir β -hidroksi keton verir ve su eliminasyonu, konjuge enon C'yi, yani dehidrozingeronu oluşturur.

Ardından karbon–karbon çift bağının seçici hidrojenlenmesi zingeronu verir:



veya



E enon, genellikle tercih edilen kondenzasyon ürünüdür; alkenin her iki geometrisi de hidrojenleme sonucunda aynı doymuş ürünü verir.

6.5(i) — D'nin oluşumu ve yapısı

Kuvvetli bazı tüketmemesi için önce fenolik OH korunmalıdır.

İlgili reaktifler ve korunmuş ara ürün şunlardır:

Ad	SMILES
Klorotrimetilsilan	<chem>C[Si](C)(C)Cl</chem>
Hekzametildisilazan	<chem>C[Si](C)(C)N[Si](C)(C)C</chem>
O-Trimetilsililzingeron	<chem>CC(=O)CCc1cc(OC)c(O[Si](C)(C)C)cc1</chem>
Lityum diizopropilamid, LDA	<chem>CC(C)[N-]C(C)C.[Li+]</chem>
Diizopropilamin	<chem>CC(C)NC(C)C</chem>

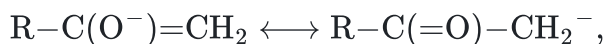
Hekzametildisilazanla korumanın denkleştirilmiş net gösterimi şöyledir:



Hacimli baz, amaçlanan kinetik enolat koşullarında, sterik engeli daha az olan uç metil grubundan tercihen bir proton uzaklaştırır. Deprotonlanma şöyledir:



Dolayısıyla **D**, bir lityum karşı iyonu eşliğinde şu rezonans biçimleriyle gösterilir:



burada **R**, korunmuş aromatik-etil kalıntısıdır.

D'yi çizmek için aromatik metoksi grubunu koruyunuz, fenolik OH'yi $-\text{OSiMe}_3$ ile değiştiriniz ve uçtaki $-\text{COCH}_3$ birimini, yanında Li^+ bulunacak şekilde $-\text{C}(\text{O}^-)=\text{CH}_2$ ile değiştiriniz.

Cevaplar bölümündeki SMILES gösterimi, biçimsel iyon çiftini belirtir. Lityumun koordinasyonu ve agregasyonu soruda belirtilmemiştir.

Bu kinetik enolleşme için olağan sıcaklık -78°C 'dir; verilen şemada 78°C yazılıdır.

6.5(ii) — Gingerolün oluşumu ve yapısı

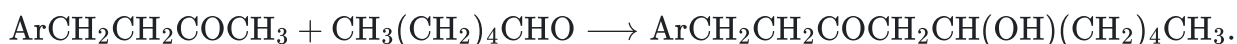
Hekzanal, $\text{CCCCC}=\text{O}$, pentil sübstitüenti taşıyan bir aldehit karbonu sağlar.

D'nin uç karbonu, hekzanalın karbonil karbonuna saldırır. Aldehit karbonili bir alkoksit'e dönüşür; asidik son işlem alkoksiti protonlar ve fenolik trimetilsilil koruyucu grubunu uzaklaştırır.

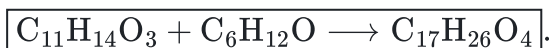
Oluşan karbon iskeleti şöyledir:



Karbon iskeletini oluşturan net tepkime bir aldol katılmasıdır:



Dolayısıyla,



Bu, birbiriyle çelişen basılı formüllerden bağımsız olarak gingerolün doğru formülünü belirler.

Lityum karşı iyonu ve silil grubunun hidrolizi dahil edildiğinde, denkleştirilmiş net son işlem denklemi şöyledir:



Silisyum içeren ürün **trimetilsilanol**, $\text{C}[\text{Si}](\text{C})(\text{C})\text{O}$, bileşiğidir.

Bu ana üründe yalnızca bir stereomerkez oluşur. Başlangıç maddeleri ve reaktifler akiral olduğundan, bir rezolüsyon veya asimetrik basamak eklenmedikçe sentez iki enantiyomeri eşit miktarlarda verir. Girişteki (+) işareti tek başına *R* veya *S* konfigürasyonunu belirlemez.

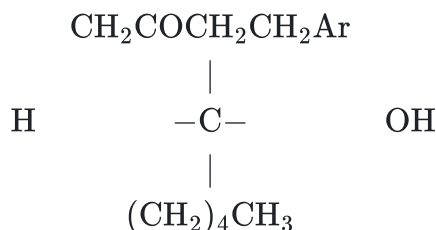
6.5(iii) — R enantiyomerinin Fischer izdüşümü

Gingerolün C5 atomunda CIP öncelikleri şöyledir:



İki karbon zinciri başlangıçta eşit önceliklidir: her biri bir metilen karbonuyla başlar. Bir sonraki karşılaştırmada, karbonil karbonunun etkin bağlı atom listesi (O, O, C) olup bu liste, alkil zincirinin (C, H, H) listesinden daha yüksek önceliklidir.

Uygun bir Fischer izdüşümü şöyledir:



Yatay bağlar gözlemciye doğru, dikey bağlar gözlemciden uzağa yönelir. Burada en düşük öncelikli grup olan H, gözlemciye doğru yöneldiğinden $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ sırasının görünen yönü tersine çevrilir ve *R* elde edilir.

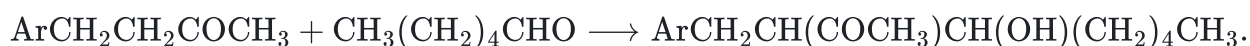
Buna karşılık gelen stereokimyasal SMILES gösterimi CCCC[C@@H](O)CC(=O)CCc1cc(OC)c(O)cc1 şeklindedir.

6.5(iv) — Yan ürün E'nin bağlanma düzeni

Zingeronun karbonilinin diğer tarafında da enolleşebilen bir metilen bulunur. Bu konumda az miktarda gerçekleşen deprotonlanmayı izleyen heksanala katılma, şu ürünü verir:



Denkleştirilmiş net katılma şöyledir:



Bu, **3-(4-hidroksi-3-metoksibenzil)-4-hidroksinonan-2-on**, yani E'dir. Gingerolle aynı molekül formülüne, $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_4$, fakat farklı bağlanma düzenine sahiptir.

6.5(v) — E'nin stereoizomerleri

E'nin nonan-2-on ana zincirinde C3 ve C4 olmak üzere iki stereojenik merkez vardır. Mezo biçimini oluşturabilecek bir iç simetri bulunmaz.

Dört konfigürasyon ve bunların açık SMILES gösterimleri şöyledir:

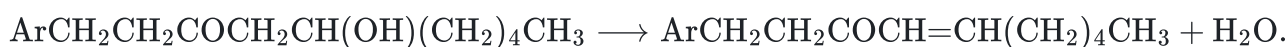
E'nin stereoizomeri	SMILES
(3 <i>R</i> , 4 <i>R</i>)-E	<chem>CC(=O)[C@H](Cc1cc(OC)c(O)cc1)[C@H](O)CCCC</chem>
(3 <i>S</i> , 4 <i>S</i>)-E	<chem>CC(=O)[C@@H](Cc1cc(OC)c(O)cc1)[C@@H](O)CCCC</chem>
(3 <i>R</i> , 4 <i>S</i>)-E	<chem>CC(=O)[C@H](Cc1cc(OC)c(O)cc1)[C@@H](O)CCCC</chem>
(3 <i>S</i> , 4 <i>R</i>)-E	<chem>CC(=O)[C@@H](Cc1cc(OC)c(O)cc1)[C@H](O)CCCC</chem>

İlk ikisi bir enantiyomer çifti, son ikisi ise başka bir çift oluşturur. Farklı çiftlere ait üyeler diastereomerdir. İki çiftin bağıl miktarlarının eşit olması gerekmez.

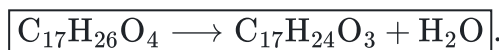
Dolayısıyla doğru cevap **(b), bir diastereomer karışımı** seçeneğidir.

6.5(vi) — Şogaole dehidrasyon

Gingerol bir β -hidroksi ketondur. Asit katalizli dehidrasyon, C5'teki hidroksili ve C4'ten bir hidrojeni uzaklaştırarak ketonla konjuge bir karbon–karbon çift bağı oluşturur:



Moleküler denklem şöyledir:



Ürün **[6]-şogaol**dür. Çift bağı, C3 karbonilinin hemen yanında, yan zincirin C4 ve C5 atomları arasında çiziniz.

Sterik engeli daha az olan *E* enonun tercih edilen ürün olması beklenir. Verilen veriler konjuge alkenin konumunu belirler, ancak geometrisini bağımsız olarak ölçmez.

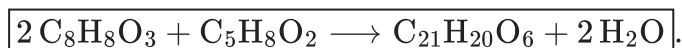
6.6(i) — Diketo kurkuminin yapısı ve stereokimyası

Asetilaseton olarak da adlandırılan **pentan-2,4-dion** bileşiğinin SMILES gösterimi CC(=O)CC(=O)C şeklindedir.

İki uç metil grubunun iki vanilin molekülüyle kondenzasyonu şu ürünü verir:



Molekül formülleriyle denkleştirilmiş gösterim şöyledir:



Bu yapı NMR verilerini açıklar:

- Birbirinin aynı iki sübstitüe aromatik halka, gingerolünkine benzeyen eşdeğer aromatik sinyal kümeleri verir.
- Merkezdeki $-\text{COCH}_2\text{CO}-$ grubu, $\delta 3.5$ civarında bir 2H singleti verir; bu, iki karbonil grubu arasındaki karbon için verilen 3.4–3.6 aralığıyla uyumludur.
- Moleküler simetri, dört vinilik protonun ikiyeşer protonlu iki küme halinde bulunmasını sağlar ve iki 2H dubleti oluşur.
- $J = 16 \text{ Hz}$, verilen trans aralığındadır ve verilen cis aralığını aşar. Dolayısıyla dıştaki iki çift bağı da *E* konfigürasyonundadır.

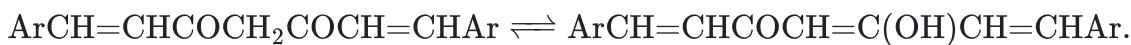
Doymamışlık derecesi de uyumludur:

$$\text{DBE} = \frac{2(21) + 2 - 20}{2} = 12.$$

Bunların sekizi iki benzen halkasından, ikisi karbonillerden ve ikisi ilave karbon–karbon çift bağlarından kaynaklanır.

6.6(ii) — Enol biçimi

Merkezdeki metilenden bir hidrojen kullanılarak bir karbonilin enolleşmesi şu dönüşümü verir:



Molekül formülü $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_6$ olarak kalır. Asit veya baz katalizli proton aktarımı, merkezdeki karbon–karbon çift bağını oluştururken bir karbonili enolik OH'ye dönüştürür.

Enolik OH'yi ve kalan karbonil oksijenini merkezi iskeletin aynı tarafında çiziniz. Elverişli merkezi *Z* düzeni, altı üyeli bir yalancı halka oluşturan $\text{O—H}\cdots\text{O}$ hidrojen bağına olanak verir. Dıştaki iki çift bağ *E* konfigürasyonlarını korur.

Cevaplar bölümünde verilen SMILES, *1E*, *4Z*, *6E* konfigürasyonunu kodlar. Hidrojen bağını veya konjugasyonu destekleyen yaklaşık düzlemsel konformasyonu kendi başına kodlamaz.

6.6(iii) — Sarı rengin kaynağı

Doğru seçenek **(c)**, **genişlemiş konjugasyondur**.

Aromatik halkalar, alken bağları ve karbonil/enol grupları genişlemiş konjuge sistemler oluşturur. Enol tautomerinde konjugasyon, merkezi zincir boyunca kesintisiz olarak uzanır. Bu durum, elektronik uyarılma enerjisini soğurmanın görünür bölgeye ulaşmasına yetecek kadar düşürür; spektrumun mor–mavi kısmına doğru gerçekleşen soğurma, gözlenen sarı rengi verir.

Bilgiyi tamamlamak amacıyla, yukarıdaki denklemlerde kullanılan küçük türlerin adları ve SMILES gösterimleri aşağıda verilmiştir:

Tür	SMILES
Su	O
Dihidrojen	[H] [H]
Sodyum hidroksit	[Na+] . [OH-]
Brom	BrBr
Hidrojen bromür	Br
Çinko	[Zn]
Cıva	[Hg]
Hidrojen klorür	Cl
Çinko klorür	[Zn+2] . [Cl-] . [Cl-]
Amonyak	N
Hidrojen iyonu	[H+]
Lityum iyonu	[Li+]
Potasyum hidrojen sülfat	[K+] . [O-] S (=O) (=O) O

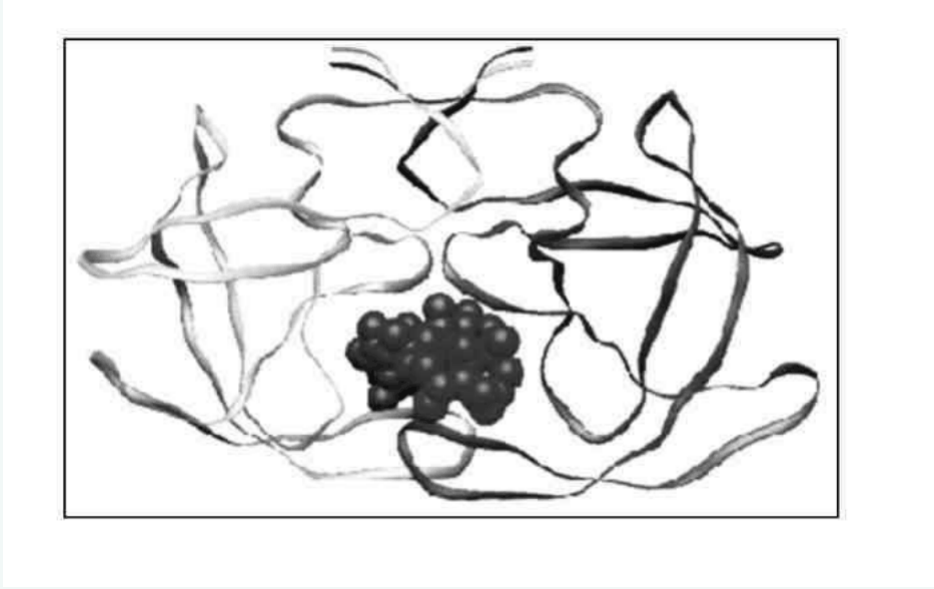
Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 7: Peptitler ve Proteinler

[Amino asit tablolarında S1–S8, her tablonun hemen altında verilen yapı şekillerini ifade eder.]

SORU 7

Peptitler ve Proteinler



Protein katlanması

Proteinlerin (polipeptitlerin) çeşitli omurga konformasyonları alabildiği bilinmektedir. Bir konformasyonda omurga neredeyse tamamen uzamış bir düzen alırken (paralel veya antiparalel β -tabakada olduğu gibi), başka bir konformasyonda tamamen katlanmış bir düzen alır (α -sarmalda olduğu gibi).

7.1 Tamamen uzamış konformasyondaki bir hekzapeptidin iki ucu arasındaki uzaklık yaklaşık olarak ne kadardır?

- (a) 10 Å ☐
- (b) 15 Å ☐
- (c) 20 Å ☐
- (d) 25 Å ☐

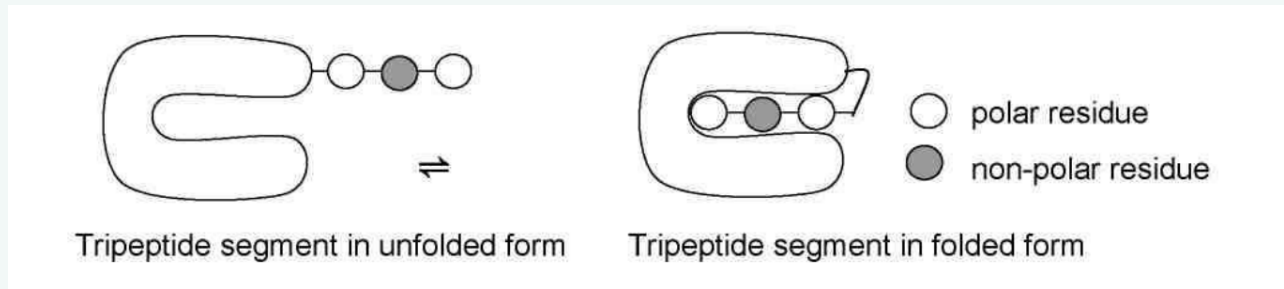
(Doğru kutuyu X ile işaretleyiniz.)

7.2 Aşağıdaki hekzapeptidin α -sarmal konformasyonunda olduğunu varsayarak, bir oksijen atomu ile hidrojen bağı yaptığı amit NH grubu arasına bir bağlantı oku çiziniz.

7.3 Aşağıdaki hekzapeptitler (**A** ve **B**), pH 7.0'de suda, özellikle serin hidroksilleri fosforillendiğinde, birbirine zıt konformasyon davranışları sergiler. **A** orta derecede sarmal yapıdadır ve serin fosforillendiğinde sarmal yapısı güçlenir. **B** zayıf derecede sarmal yapıdadır ve serin fosforillendiğinde tamamen düzensiz hâle gelir. Bu farklı davranıştan sorumlu kalıntılar arasındaki etkileşimleri göstermek üzere bağlantı okları çiziniz.

Büyük bir proteindeki bir tripeptit parçasının aşağıdaki katlanma/açılma sürecini ele alınız. Serbest enerji değişimi (ΔG), açılmış tripeptidin çözücüyle (su) etkileşimine ve katlanmış durumdayken proteinin geri kalanıyla etkileşimine bağlı olacaktır (aşağıya bakınız). Tripeptidin bir apolar (hidrofobik; gölgeli) ve iki polar (hidrofilik; gölgesiz) kalıntıdan oluştuğunu varsayınız. Etkileşim serbest enerjilerindeki yaklaşık değişimlerin aşağıdaki gibi olduğunu kabul ediniz:

- (a) apolar bir kalıntı ile çözücü (su): $\Delta G = +8 \text{ kJ mol}^{-1}$
- (b) apolar bir kalıntı ile proteinin geri kalanı: $\Delta G = -4 \text{ kJ mol}^{-1}$
- (c) polar bir kalıntı ile çözücü (su): $\Delta G = -16 \text{ kJ mol}^{-1}$
- (d) polar bir kalıntı ile proteinin geri kalanı: $\Delta G = -14 \text{ kJ mol}^{-1}$

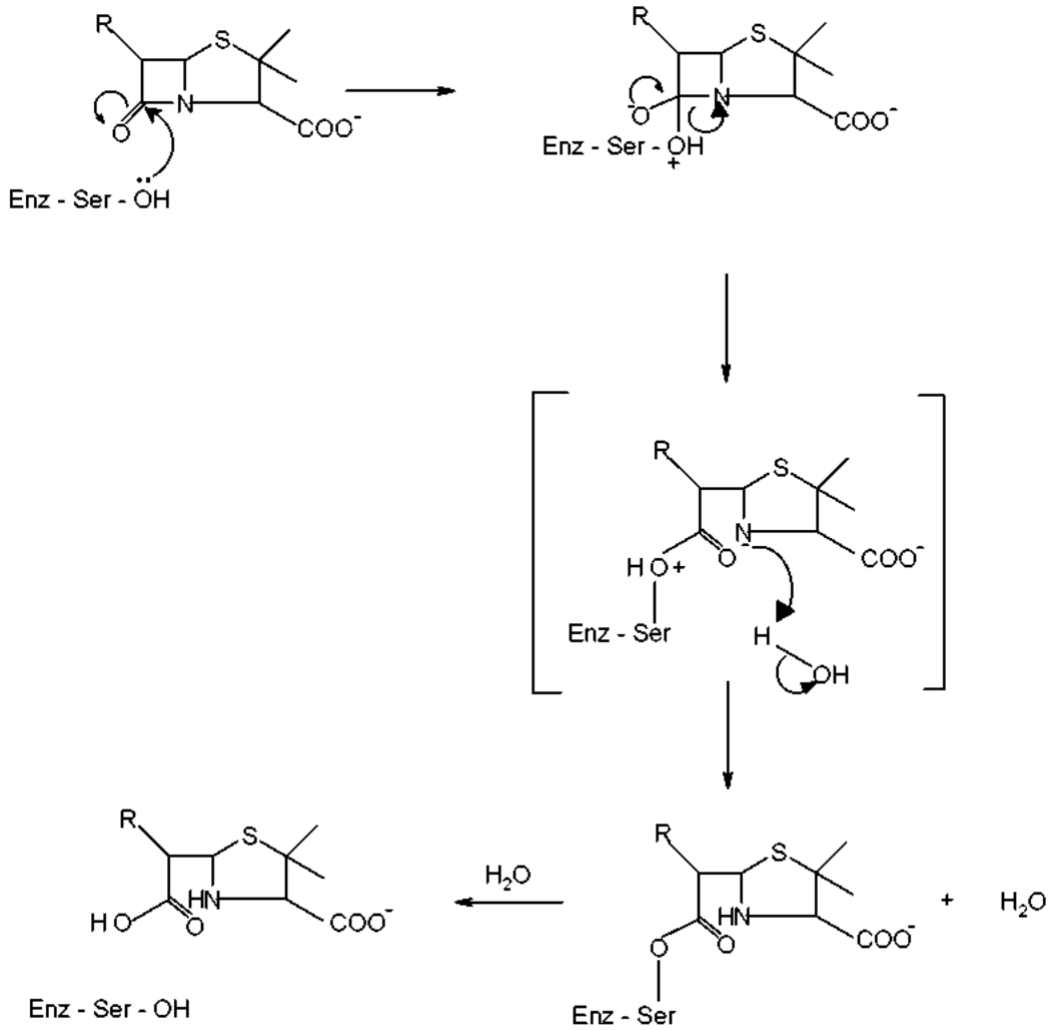


7.4 Tripeptit parçasının katlanması için ΔG değerini hesaplayınız.

7.5 Üç kalıntının da polar olması durumunda tripeptit parçasının katlanması için ΔG değerini hesaplayınız.

β -laktamaz ve ilaç direnci

Penisilinler, bakteriyel enfeksiyonlarla mücadelede etkili ilaçlardır. Ancak yıllar içinde ilaca dirençli bakterilerin ortaya çıkması kaygı verici bir gelişme olmuştur. Penisilin direnci, penisilinin β -laktam halkasını açarak onu etkisiz hâle getiren β -laktamaz (penisilnaz olarak da bilinir) adlı bir enzimin salgılanmasından kaynaklanır. Bu β -laktam halkasının açılma mekanizması, aşağıda gösterildiği gibi enzimin aktif bölgesindeki serin-OH grubunun nükleofilik saldırısını içerir.



Staphylococcus aureus bakterisinden elde edilen β -laktamazı karakterize etmek için bir çalışma yapılmıştır. Saf enzim, radyoaktif olarak işaretlenmiş [^{32}P] bir fosforilleme reaktifiyle muamele edildiğinde yalnızca aktif bölgedeki serin işaretlenmiştir. Analiz sonucunda bu serinin {molekül kütlesi = 105 kütle birimi (Da)}, β -laktamazın kütlece %0.35'ini oluşturduğu belirlenmiştir.

7.6 Bu β -laktamazın en küçük molekül kütlesini tahmin ediniz.

7.7 Bu büyüklükte bir proteinde bulunan amino asit kalıntılarının yaklaşık sayısı şudur:

- (a) 100 ☐
- (b) 150 ☐
- (c) 275 ☐
- (d) 375 ☐

[Doğru kutuyu X ile işaretleyiniz.]

Aktif bölgesini haritalamak için β -laktamaz, özgül bir enzim olan tripsin kullanılarak hidroliz edilmiştir. Bunun sonucunda aktif bölge serinini içeren P1 hekzapeptidi elde edilmiştir. Amino asit analizi, eşmolar oranlarda şu amino asitlerin bulunduğunu göstermiştir: Glu, Leu, Lys, Met, Phe ve Ser. P1'in Edman reaktifiyle (fenil izotiyosiyanat) muamelesi sonucunda fenilalaninin fenil tiyohidantoin (PTH) türevi ve P2 peptidi elde edilmiştir.

P1'in siyanojen bromür (CNBr) ile muamelesi, asidik bir tetrapeptit olan P3'ü ve bir dipeptit olan P4'ü vermiştir.

P2'nin 1-floro-2,4-dinitrobenzen ile muamelesinin ardından tam hidroliz uygulanmasıyla N-2,4-dinitrofenil-Glu elde edilmiştir. P1, P2 ve P3, aktif bölge serinini içerir.

7.8 Yukarıdaki bilgilerden hareketle P1, P2, P3 ve P4'ün amino asit dizilerini belirleyiniz.

7.9 Ekteki tabloda verilen bilgilerden yararlanarak P3'ün molekül kütlesini kütle birimi (Da) cinsinden hesaplayınız.

β -laktamazın aktif bölgesi, katalitik serin-OH grubunu alışılmadık derecede reaktif bir nükleofil hâline getiren benzersiz bir mikroçevre sağlar. β -laktamazın katalizlediği tepkimenin birinci dereceden hız sabiti 350 s^{-1} değerindedir. Çözeltide serbest serin-OH (1 M derişimde) ile penisilin hidrolizi için yalancı birinci dereceden hız sabiti 0.5 s^{-1} değerindedir.

7.10 Yukarıdaki bilgilerden yararlanarak bu nükleofilin enzimin aktif bölgesindeki etkin derişimini hesaplayınız.

β -laktamazın aktif bölgesine bağlanmak için penisilinle yarışan bir molekül enzimi inhibe edebilir. Üç farklı inhibitör için inhibitör-laktamaz kompleksinin ayrışma sabitleri (K_D) aşağıda verilmiştir:

Inhibitör	Ayrışma sabiti (K_D)
A	2.0×10^{-3}
B	1.0×10^{-6}
C	5.0×10^{-9}

7.11 Bu inhibitörlerden hangisinin penisilini β -laktamaza karşı korumada en etkili olduğunu belirtiniz. [Doğru kutuyu X ile işaretleyiniz]

A ☐

B ☐

C ☐

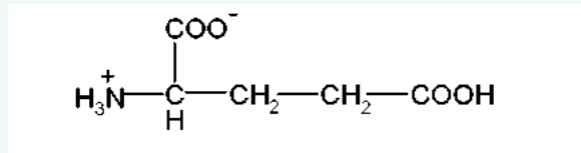
Akılcı tasarım yoluyla bir β -laktamaz inhibitörü geliştirilmiştir. Inhibitör enzimin aktif bölgesine bağlandığında, serinin OH grubunun nükleofilik saldırısı inhibitörün β -laktam kısmının açılmasına ve Br^- eliminasyonuna yol açmıştır. Bunun sonucunda reaktif bir elektrofil oluşur ve bu elektrofil aktif bölgedeki X kalıntısını yakalayıp enzimi etkisiz hâle getirir.

7.12 Yukarıdaki bilgilere dayanarak, gösterilen inhibitörün enzimi etkisiz hâle getirmesi sırasında oluşan elektrofil (**A**) ve son ürünü (**B**) belirleyiniz.

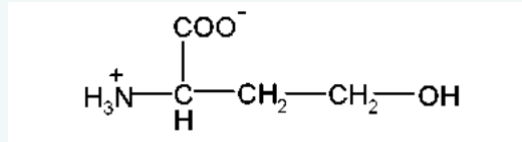
Tablo

Amino asit	Yapı	Molekül kütlesi (Da)
Glu – Glutamik asit	S1	147
Hms – Homoserin	S2	119
Leu – Lösin	S3	131
Met – Metiyonin	S4	149
Lys – Lizin	S5	146
Phe – Fenilalanin	S6	165

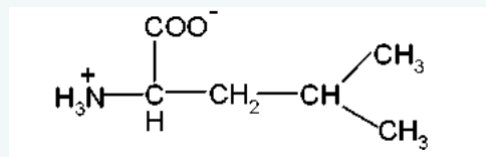
S1:



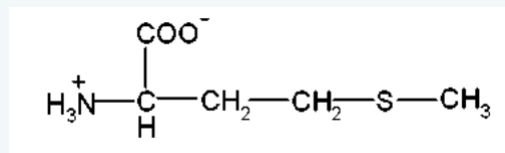
S2:



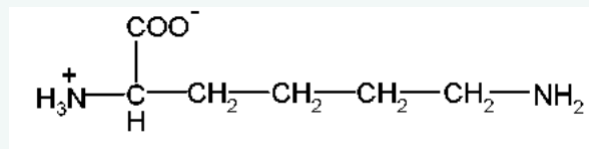
S3:



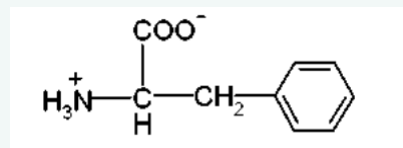
S4:



S5:



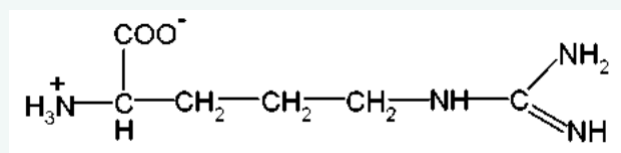
S6:



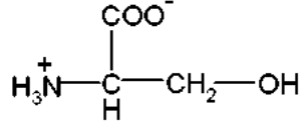
Tablo (devamı)

Amino asit	Yapı	Molekül kütlesi (Da)
Arg – Arjinin	S7	174
Ser – Serin	S8	105

S7:



S8:



Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **7.1: (c), yaklaşık 20 Å.**
- **7.2:** *i* kalıntısının karbonil oksijenini *i* + 4 kalıntısının amit hidrojenine bağlayınız. Hekzaeptit için: 1 → 5 ve 2 → 6.
- **7.3:** Fosforillenme negatif yük kazandırır. Elverişli fosfat–katyon etkileşimleri A'nın sarmalını güçlendirebilir; elverişsiz elektrostatik etkileşimler ise B'nin sarmalını kararsızlaştırabilir. **Eksik diziler olmadan etkileşen kalıntılar kesin olarak belirlenemez.**
- **7.4:** $\Delta G_{\text{fold}} = -8 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- **7.5:** $\Delta G_{\text{fold}} = +6 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- **7.6:** $M_{\text{min}} = 3.0 \times 10^4 \text{ Da} = 30 \text{ kDa}$.
- **7.7: (c), yaklaşık 275 kalıntı.**
- **7.8:** N-ucundan C-ucuna doğru yazılmış diziler:
- **P1:** Phe–Glu–Ser–Met–Leu–Lys.
- **P2:** Glu–Ser–Met–Leu–Lys.
- **P3:** Homoserin biçimi kullanıldığında Phe–Glu–Ser–Hms.
- **P4:** Leu–Lys.
- **7.9:** Tabloda belirtilen homoserin biçimi için $M(\text{P3}) = 482 \text{ Da}$.
- **7.10:** $c_{\text{eff}} = 7 \times 10^2 \text{ mol L}^{-1}$.
- **7.11:** En küçük K_D değerine sahip olan **C**.
- **7.12: A,** β-laktam halkasının açılması ve bromür eliminasyonunun ardından oluşan, inhibitörden türemiş elektrofilik ara üründür; **B,** bu ara ürünün X kalıntısı tarafından kovalent olarak yakalanmasıyla oluşan üründür. **Eksik inhibitör çizimi olmadan bunların özgül yapıları belirlenemez.**

Çözüm

7.1 — Uzamış hekzaeptidin uzunluğu

Uzamış bir peptit omurgasında her kalıntı, zincir boyunca uzunluğa yaklaşık 3.3–3.5 Å katkıda bulunur. Dolayısıyla altı kalıntının yaklaşık uzunluğu şöyledir:

$$L \approx 6(3.3\text{--}3.5) \text{ Å} \approx 20\text{--}21 \text{ Å}.$$

Bu nedenle uygun seçenek **(c)**, 20 Å olur. Bu değer, kesin olarak belirtilmiş uç atomlar arasındaki uzaklıktan ziyade yaklaşık bir zincir uzunluğudur.

7.2 — α -sarmaldaki hidrojen bağları

Kalıntıları N-ucundan C-ucuna doğru numaralandırınız. α -sarmala özgü hidrojen bağı şu grupları birbirine bağlar:

$$\text{karbonil O, kalıntı } i \quad \cdots \quad \text{H-N, kalıntı } i + 4.$$

Altı kalıntı için mümkün olan iki iç bağ çifti şunlardır:

- **1** numaralı kalıntının karbonil oksijeni ile **5** numaralı kalıntının amit hidrojeni.
- **2** numaralı kalıntının karbonil oksijeni ile **6** numaralı kalıntının amit hidrojeni.

Cevap kâğıdındaki yapı üzerinde bu atomların arasına bağlantı oklarını çiziniz. Karbonil oksijeni hidrojen bağı alıcısı, amit grubu ise vericisidir. Bu bağlantılar sarmalın uzaysal düzenini tanımlar; sıradan SMILES gösterimi bu konformasyonu veya hidrojen bağlarını kodlamaz.

7.3 — Serin fosforillenmesinin etkisi

pH 7'de, modifiye edilmemiş bir serin yan zinciri nötrdür. Fosfat esterleri ise ağırlıklı olarak dianyonik fosfat grubu biçiminde bulunur ve negatif yüklüdür. Dolayısıyla fosforillenme hem hidrojen bağlarını hem de elektrostatik etkileşimleri değiştirir.

İlgili amino asit yapıları aşağıda serbest amino asit iyonları olarak verilmiştir. Gerçek bir peptitte ise bunların α -amino ve α -karboksil grupları omurga yapısına katılır.

Ad	SMILES
L-Serin, zwitteriyon	<chem>[NH3+][C@@H](CO)C(=O)[O-]</chem>
O-Fosfo-L-serin, dianyonik fosfat grubu içeren	<chem>[NH3+][C@@H](COP(=O)([O-])[O-])C(=O)[O-]</chem>
L-Arjinin, protonlanmış guanidinyum biçimi	<chem>[NH3+][C@@H](CCCNC(=[NH2+])N)C(=O)[O-]</chem>
L-Lizin, yan zincir amino grubu protonlanmış	<chem>[NH3+][C@@H](CCCC[NH3+])C(=O)[O-]</chem>
L-Glutamat	<chem>[NH3+][C@@H](CCC(=O)[O-])C(=O)[O-]</chem>

Gözlemlerle tutarlı bir elektrostatik açıklama şöyledir:

- **A:** Fosfat grubu, arjininin guanidinyum veya lizinin amonyum grubu gibi pozitif yüklü bir yan zincire yaklaşır. Hidrojen bağlarıyla güçlenen çekici bir iyon çifti, sarmal düzeni kararlı hâle getirir.
- **B:** Fosfat grubu, glutamatın karboksilat grubu gibi başka bir negatif yüklü gruba yaklaşır. İtme, bu düzeni kararsızlaştırır.

Dizide üç veya dört konum arayla bulunan kalıntılar bir α -sarmal üzerinde birbirine yaklaşabilir; bu nedenle dizideki konumları önemlidir.

Böyle bir düzen için A'da bir fosfat oksijeninden yakındaki katyonik yan zincire çekici bir bağlantı çiziniz; B'de ise fosfat ile yakındaki anyonik grup arasındaki itmeyi gösteriniz. Fosforillenmeden önce, serinin hidroksilini içeren karşılık gelen temaslar fosfat tuz köprüleri değil, hidrojen bağları olurdu.

Bu çizim yönergeleri koşulludur. A ve B dizilerinin eksik olması, belirli kalıntı numaralarının atanmasını veya bu belirli yan zincirlerin mevcut olduğunun ortaya konmasını engeller. Yüklü uçlarla veya sarmal dipolüyle etkileşimler de katkıda bulunabilir; bildirilen konformasyon değişiklikleri tek başına temasları kesin olarak belirlemez.

7.4 — Bir apolar ve iki polar kalıntıyla katlanma

Şu bağıntıyı kullanınız:

$$\Delta G_{\text{fold}} = G_{\text{folded}} - G_{\text{unfolded}}.$$

Açılmış parçada üç kalıntının tümü suyla etkileşir:

$$G_{\text{unfolded}} = 8 + 2(-16) = -24 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Katlanmış parçada ise proteinin geri kalanıyla etkileşirler:

$$G_{\text{folded}} = -4 + 2(-14) = -32 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Dolayısıyla,

$$\Delta G_{\text{fold}} = -32 - (-24) = -8 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Eşdeğer olarak, apolar kalıntının gömülmesi -12 kJ mol^{-1} katkı sağlarken, her bir polar kalıntının gömülmesinin enerji maliyeti $+2 \text{ kJ mol}^{-1}$ olur.

7.5 — Üç polar kalıntıyla katlanma

Her bir polar kalıntının etkileşim serbest enerjisindeki değişim şöyledir:

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

Buna göre,

$$\Delta G_{\text{fold}} = 3(+2) = +6 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Soruda verilen basitleştirilmiş etkileşim enerjisi modeline göre katlanma elverişsizdir.

7.6 — β -laktamazın en küçük molekül kütlesi

Mümkün olan en küçük enzim molekülü, aktif bölgede bir adet işaretli serin içerir. Verilen 105 Da serin kütlesi kullanıldığında,

$$\frac{105 \text{ Da}}{M_{\text{min}}} = \frac{0.35}{100} = 0.0035.$$

Böylece

$$M_{\text{min}} = \frac{105}{0.0035} = 3.0 \times 10^4 \text{ Da}.$$

Enzim molekülü başına n işaretli serin olsaydı, çıkarılan kütle bu değer n katı olurdu. Bu nedenle bir işaretli serin en küçük değeri verir.

7.7 — Yaklaşık kalıntı sayısı

Bir proteindeki amino asit kalıntısının standart yaklaşık ortalama kütlesi 110 Da değerindedir.

Dolayısıyla,

$$N \approx \frac{30\,000 \text{ Da}}{110 \text{ Da residue}^{-1}} \approx 273 \text{ kalıntı}.$$

En yakın seçenek **(c), 275** olur.

7.8 — P1–P4 dizileri

Dizi, dört parçalama ve işaretleme gözleminden çıkarılır.

1. Tripsin, C-ucundaki kalıntıyı belirler.

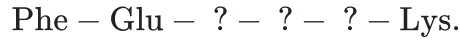
Tripsin, lizin veya arjininin C-ucu tarafındaki peptit bağlarını keser. P1 lizin içerir ve arjinin içermez; dolayısıyla C-ucundaki kalıntı Lys'tir.

2. Edman parçalanması ilk kalıntıyı belirler.

Fenilalanin türevinin açığa çıkması, P1'in Phe ile başladığını gösterir. P2, geriye kalan pentapeptittir.

3. P2'nin N-ucunun işaretlenmesi, P1'in ikinci kalıntısını belirler.

Dinitrofenil-Glu ürünü, P2'nin Glu ile başladığını gösterir. Böylece P1'in kısmi dizisi şöyledir:



4. Siyanojen bromür metiyoninin yerini belirler.

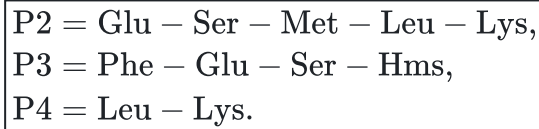
Siyanojen bromür, $\text{BrC}\equiv\text{N}$, metiyoninin C-ucu tarafından keser. Uzunlukları dört ve iki olan parçalar veren bir hekza-peptitte Met, 4. veya 2. konumda bulunmalıdır. 2. konumda zaten Glu bulunduğu için Met, 4. konumda olmalıdır.

P3, N-ucunu içeren dört kalıntılı parçadır ve aktif bölgedeki Ser'i içerir. Bunun için geriye kalan tek konum 3. konumdur. Sonuç olarak Leu, 5. konumda yer alır.

Böylece



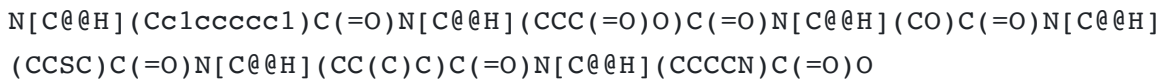
Siyanojen bromürle parçalama, N-ucunu içeren parçanın sonundaki metiyonini bir homoserin türevine dönüştürür. Tabloda belirtilen açık zincirli homoserin biçimi esas alındığında şu diziler elde edilir:



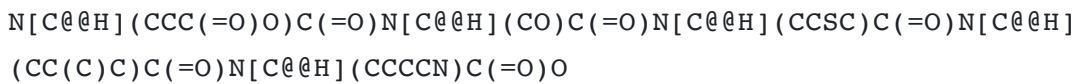
P3'ün asidik karakteri glutamat yan zincirinden kaynaklanır.

Aşağıdaki SMILES gösterimleri, doğal L stereokimyasına ve olağan α -peptit bağlarına sahip nötr peptit biçimlerini gösterir:

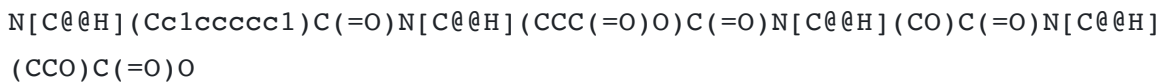
• **P1 — L-fenilalanil-L-glutamil-L-seril-L-metiyonil-L-lösil-L-lizin:**



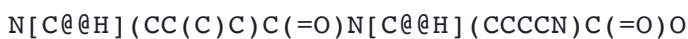
• **P2 — L-glutamil-L-seril-L-metiyonil-L-lösil-L-lizin:**



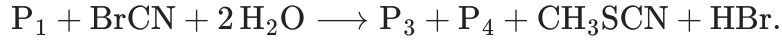
• **P3 — L-fenilalanil-L-glutamil-L-seril-L-homoserin:**



• **P4 — L-lösil-L-lizin:**



Açık zincirli homoserine kadar ilerleyen dönüşüm için, bu nötr peptit biçimleri kullanılarak yazılan denkleştirilmiş toplam parçalanma tepkimesi şöyledir:



Diğer türler su, O; metil tiyosiyanat, $\text{CSC}\#N$; ve hidrojen bromürdür, $[H]Br$. İlk oluşan homoserin lakton, aşağıda ele alınan ayrımın nedenidir.

7.9 — P3'ün molekül kütlesi

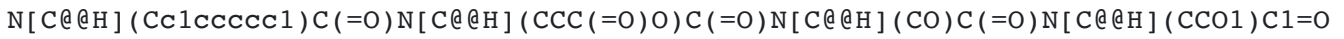
P3; Phe, Glu, Ser ve Hms içerir. L-Homoserinin gösterimi $N[C@@H](CCO)C(=O)O$ şeklindedir.

Doğrusal bir tetrapeptit üç peptit bağı içerir; dolayısıyla kütlesi, dört serbest amino asidin kütleleri toplamından üç su molekülünün kütlesinin çıkarılmasıyla bulunur:

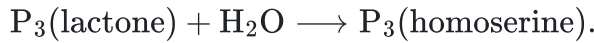
$$\begin{aligned} M(P_3) &= 165 + 147 + 105 + 119 - 3(18) \\ &= \boxed{482 \text{ Da}}. \end{aligned}$$

Siyanojen bromürle parçalamadan sonra uçtaki kalıntı için metiyoninin kütlesi **kullanılmamalıdır**.

Kimyasal olarak, siyanojen bromürle parçalama başlangıçta uçta bir **homoserin γ -laktonu** oluşturur; bu yapı hidroliz olarak homoserine dönüşebilir. Karşılık gelen P3 laktonu, L-fenilalanil-L-glutamil-L-seril-L-homoserin γ -laktonudur:



Hidrolizi şöyledir:



Dolayısıyla laktonun kütlesi $482 - 18 = 464 \text{ Da}$ olurdu. Tabloda homoserinin verilmesi, amaçlanan cevabın **482 Da** olduğunu destekler.

7.10 — Nükleofilin etkin derişimi

Serbest serinle tepkime için yalancı birinci dereceden hız sabiti şöyledir:

$$k_{\text{obs}} = k_2[\text{serin}].$$

1 mol L^{-1} derişimde,

$$k_2 = \frac{0.5 \text{ s}^{-1}}{1 \text{ mol } L^{-1}} = 0.5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

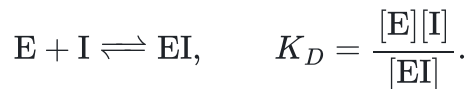
Enzimatik hız sabitini $k_2 c_{\text{eff}}$ ifadesine eşitleyerek etkin derişimi tanımlayınız:

$$c_{\text{eff}} = \frac{350 \text{ s}^{-1}}{0.5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}} = \boxed{7 \times 10^2 \text{ mol } L^{-1}}.$$

Bu değer **kinetik etkin molarite**dir; bu karşılaştırma koşullarında aynı hızı verecek çözelti derişimidir. Enzimin içindeki gerçek bir hacimsel derişim değildir.

7.11 — En etkili inhibitör

Tersinir bağlanma için,



Daha küçük bir K_D , daha güçlü bağlanma anlamına gelir. Aynı serbest inhibitör derişiminde, enzimin daha büyük bir kesrinin inhibitöre bağlı olması anlamına da gelir:

$$f_{\text{bound}} = \frac{[I]}{K_D + [I]}.$$

Şu eşitsizlik geçerli olduğundan,

$$5.0 \times 10^{-9} < 1.0 \times 10^{-6} < 2.0 \times 10^{-3},$$

karşılaştırılabilir derişim koşullarında en etkili olan **C inhibitörüdür**. Molekül yapısı verilmediğinden, K_D değerinden bir molekül adı veya SMILES gösterimi çıkarılamaz.

7.12 — Elektrofil oluşumu ve enzimin etkisiz hâle gelmesi

A ve B'nin yapılarını belirlemek için eksik inhibitör çizimi gereklidir. Verilen bilgiler aşağıdaki mekanizma çerçevesini ortaya koyar:

1. **Serin, β -laktam karboniline saldırır.** Serin oksijeninin ortaklanmamış elektron çiftinden karbonil karbonuna bir kıvrımlı ok ve karbonil π bağından oksijene başka bir kıvrımlı ok çiziniz.
2. **β -laktam halkası açılır.** Tetrahedral ara ürünün çökmesi, gerekli proton aktarımlarıyla birlikte laktamın açıl karbonu–azot bağı koparır. İlk ürün, serin üzerinden oluşmuş bir açıl-enzim esteridir. Ester bağı genel olarak $[*]C(=O)O[*]$ biçiminde gösterilebilir; burada joker simgeler inhibitörden ve enzimden türeyen kısımları temsil eder.
3. **Bromür elimine olur.** Bromür iyonu $[Br-]$ şeklindedir. Ayrılması, **A** elektrofilini oluşturur. Verilmeyen inhibitörün bağlanma düzeni, hangi bağı koptuğunu, hangi yeni bağı veya π sisteminin oluştuğunu ve elektrofilik merkezin nerede bulunduğunu belirler.
4. **X kalıntısı A'yı yakalar.** X üzerindeki nükleofilik ortaklanmamış elektron çiftinden A'nın elektrofilik atomuna bir ok çiziniz ve buna karşılık gelen elektron yeniden dağılımını gösteriniz. Oluşan kovalent katılma ürünü **B'**dir ve enzimi etkisiz hâle getirir.

Metin, brom taşıyan karbonu, inhibitörün sübstitüentlerini veya X'in kimyasal kimliğini belirtmemektedir. Sonuç olarak, **eksik yapısal bilgiler uydurulmadan A ve B için tek ve kesin bir kimyasal ad, tam SMILES gösterimi, ayrıntılı ürün çizimi veya atom sayıları bakımından denkleştirilmiş toplam tepkime denklemi verilemez.**

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.