

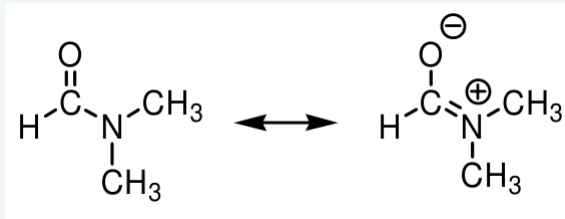
IChO 2005

Teorik sorular ve çözümler · Taipei, Tayvan · 8 teori sorusu, tam çözümleriyle

eulersolve.org/icho/2005/

Soru 1: Amitlerin ve Fenollerin Kimyası

Bir karboksilik asidin bir aminle kondenzasyonu bir amit ürünü verir. Örneğin, formik asidin dimetilaminle kondenzasyonu sonucunda, aşağıdaki rezonans yapılarıyla gösterilebilen N,N-dimetilformamit (DMF) oluşur.



1.1 N,N-dimetilformamit (**A** bileşiği), N-metilasetamit ($\text{CH}_3\text{CONHCH}_3$, **B** bileşiği) ve propiyonamidin (**C** bileşiği, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CONH}_2$,) erime noktalarının sıralamasını tahmin edin. Cevabınızı yüksek erime noktasından düşük erime noktasına doğru aşağıdaki gibi ifade edin:

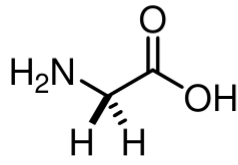
_____ > _____ > _____ (**A, B, C** bileşik kodlarını yazın)

1.2 Karbonil grupları genellikle kızılötesi spektrumlarındaki karakteristik güçlü soğurma bantlarıyla tanımlanır. Soğurmanın konumu, $\text{C}=\text{O}$ bağının kuvvetine bağlıdır; bu kuvvet de bağ uzunluklarına yansır. Amitlerde karbonil gruplarının bağ kuvveti, yukarıda belirtilen rezonans yapısıyla gösterilebilir. Örneğin, sikloheksanonun karbonil grubu ($\text{C}=\text{O}$), 1715 cm^{-1} değerinde soğurma gösterir. Sikloheksanonla karşılaştırarak propiyonamitteki karbonil grubunun soğurma bandını tahmin edin. Cevabınızı aşağıdaki seçeneklerden seçin.

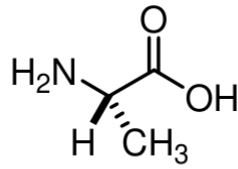
- (a) Karbonil bağının daha kısa olması nedeniyle 1660 cm^{-1} .
- (b) Karbonil bağının daha uzun olması nedeniyle 1660 cm^{-1} .
- (c) Karbonil bağının daha kısa olması nedeniyle 1740 cm^{-1} .
- (d) Karbonil bağının daha uzun olması nedeniyle 1740 cm^{-1} .

1.3 Glisin ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$) bir α -amino asittir. Üç glisin molekülü, iki su molekülünün ayrılmasıyla birlikte amit bağları aracılığıyla Gly-Gly-Gly tripeptidini oluşturabilir. Bu tripeptidin yapı formülünü çizin.

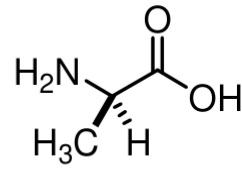
1.4 Bir α -amino asit bir sübstitüent içerdiğinde optik izomerlerin bulunması mümkündür. Örneğin, L-alanin ve D-alanin iki enantiyomerdir. Kondenzasyon tepkimesinde başlangıç maddeleri olarak glisin, L-alanin ve D-alanin kullanıldığında oluşabilecek tüm doğrusal tripeptitlerin sayısı kaçtır?



Glycine (Gly)



L-Alanine (L-Ala)



D-Alanine (D-Ala)

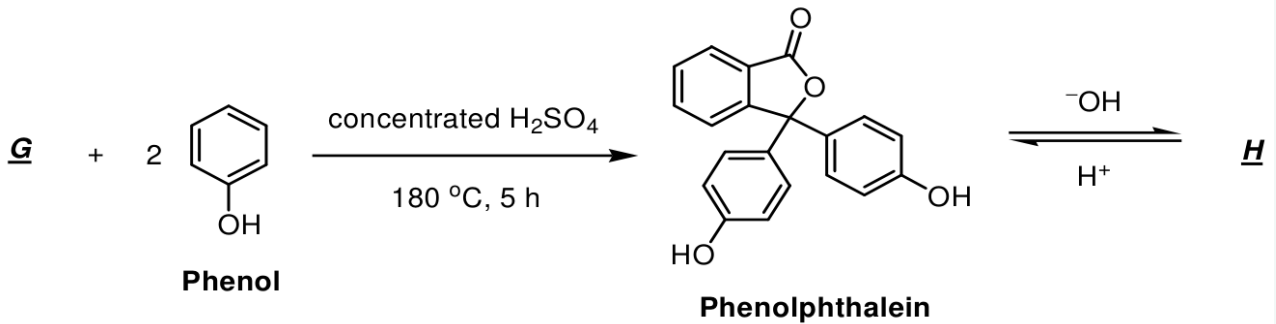
1.5 1-4'te sentezlenen tripeptitlerden kaç optikçe aktiftir?

Günümüzde, elektroforezle birlikte kullanılan poliakrilamit jel (PAGE), proteinlerin ve nükleik asitlerin analizlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, poliamit jelin ilk uygulamalarından biri, fenol bileşiklerinin ince tabaka kromatografisiyle ayrılmasıdır. Farklı sübstitüentler taşıyan fenol bileşiklerinin asitlikleri farklıdır. Daha yüksek asitlik, PAGE jeline daha güçlü bağlanmayla sonuçlanır.

1.6 Fenol (**D** bileşiği), 4-metilfenol (**E** bileşiği) ve 4-nitrofenolün (**F** bileşiği) bir poliamit jele bağlanma afinitelerini tahmin edin. Cevabınızı yüksek bağlanma afinitesinden düşük bağlanma afinitesine doğru aşağıdaki gibi ifade edin:

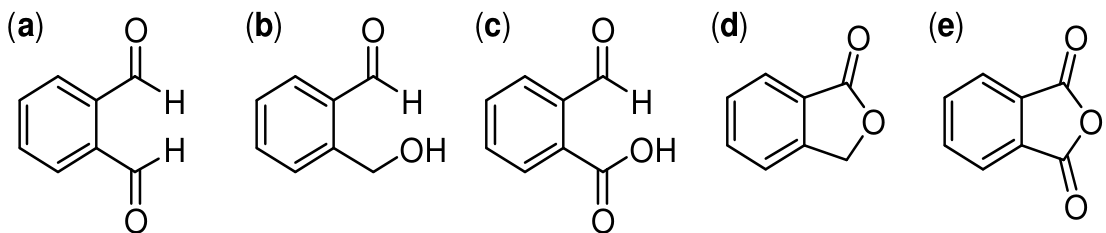
_____ > _____ > _____ (**D, E ve F** bileşik kodlarını yazın)

Bir molekülün ultraviyole ve görünür bölge spektrumundaki (UV-vis spektrumu) soğurma maksimumu, bir zincirdeki konjuge çift bağların sayısı ile ilişkilidir. 5'ten fazla konjuge çift bağ içeren bir bileşik, görünür ışığı soğurma eğilimindedir ve dolayısıyla tamamlayıcı rengi gösterir. Örneğin, yaygın olarak kullanılan bir asit-baz indikatörü olan fenolftalein, asidik ve nötr çözeltilerde renksiz, bazik çözeltilerde ise kırmızımsı pembe (pH 8.3–10.0).



1.7 Fenolftaleinden türeyen ve sulu NaOH çözeltisindeki kırmızımsı pembe renkten sorumlu olan **H**'nin yapı formülünü çizin.

1.8 Fenolftalein hazırlamanın basit bir yolu, **G** bileşiğinin 2 eşdeğer fenolle kondenzasyonudur. Bu dönüşümü gerçekleştirmek için **G** olarak kullanılacak en etkili reaktif hangisidir? Cevabınızı aşağıdaki bileşiklerden seçin.

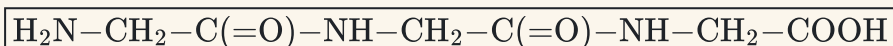


Cevaplar

- **1.1** $C > B > A$: propiyonamit $CCC(=O)N > N$ -metilasetamit $CC(=O)NC > N,N$ -dimetilformamit $CN(C)C=O$.

- **1.2** (b): 1660 cm^{-1} , çünkü karbonil bağı daha uzundur.

- **1.3** Glisilglisilglisin (triglisin), $NCC(=O)NCC(=O)NCC(=O)O$:



- **1.4** 27 doğrusal tripeptit.
- **1.5** 13 enantiyomer çifti oluşturan 26 optikçe aktif tripeptit.
- **1.6** $F > D > E$: 4-nitrofenol $Oc1ccc([N+](=O)[O-])cc1 > fenol Oc1ccccc1 > 4$ -metilfenol (p-krezol) $Cc1ccc(O)cc1$.
- **1.7** H, fenolftaleinin halkası açılmış kinoid dianyonudur, $C_{20}H_{12}O_4^{2-}$. Rezonansa katkıda bulunan yapılardan biri $O=C([O-])c1ccccc1C(=C1C=CC(=O)C=C1)c1ccc([O-])cc1$ şeklindedir.
- **1.8** (e): G, ftalik anhidrittir, $O=C1OC(=O)c2ccccc21$.

Çözüm

1.1

Bu üç amit, aynı molekül formülüne, C_3H_7NO , sahip yapı izomerleridir. Moleküller arası hidrojen bağı oluşturma kapasitelerindeki farklılıklar, tahminin temel dayanağını oluşturur.

Bileşik	Amit türü	Molekül başına N–H bağı sayısı
A, N,N-dimetilformamit	Tersiyer	0
B, N-metilasetamit	Sekonder	1
C, propiyonamit	Primer	2

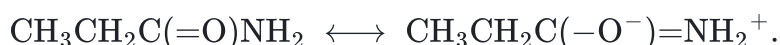
Üçünün de hidrojen bağı kabul edebilen bir karbonil oksijeni vardır. Propiyonamit, hidrojen bağı vericisi olan iki hidrojene sahiptir ve kapsamlı bir moleküller arası ağ oluşturabilir. N-metilasetamit bunlardan birine sahipken N,N-dimetilformamitte hiçbiri yoktur.

Dolayısıyla, hidrojen bağlarıyla oluşan kristal örgünün beklenen dayanıklılığı A'dan B'ye ve C'ye doğru artar ve şu sıralama elde edilir:



1.2

Propiyonamidte azotun ortaklanmamış elektron çifti, karbonil grubuna doğru delokalize olur:



Propiyonamidin yüklerin ayrıldığı rezonans yapısının SMILES gösterimi $CCC([O-])=[NH2+]$ şeklindedir.

Bu katkı, karbonil bağına bir miktar tek bağ karakteri kazandırır. Bunun sonucunda amit karbonil bağı, sikloheksanondaki, $O=C1CCCCC1$, karbonil bağına kıyasla daha uzundur ve daha küçük bir gerilme kuvvet sabitine sahiptir.

Harmonik osilatör yaklaşımında,

$$\tilde{\nu} \approx \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}},$$

burada k kuvvet sabiti, μ ise etkin indirgenmiş küttedir. Daha küçük kuvvet sabiti, soğurma dalga sayısını 1715 cm^{-1} değerinin altına düşürür.

Dolayısıyla doğru seçenek şudur:

(b): 1660 cm^{-1} , karbonil bağının daha uzun olması nedeniyle.

1.3

Glisin SMILES gösterimi $NCC(=O)O$ şeklindedir. Üç glisin molekülünün birleştirilmesi, her biri bir su molekülünün, O , ayrılmasıyla oluşan iki peptit bağı gerektirir:



Ürün, **triglisin** olarak da adlandırılan **glisilglisilglisin**, $NCC(=O)NCC(=O)NCC(=O)O$, bileşiğidir.

İstenen çizim, bir ucunda serbest bir amino grubu, diğer ucunda serbest bir karboksil grubu ve arada iki $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ peptit bağı bulunan doğrusal bir zincirdir. Her amino asit kalıntısının α -karbonunda bir CH_2 grubu bulunur.

1.4

Kullanılabilecek kalıntılar şunlardır:

Amino asit	Konfigürasyon	SMILES
Glisin	Akiral	$NCC(=O)O$
L-alanin	<i>S</i>	$N[C@@H](C)C(=O)O$
D-alanin	<i>R</i>	$N[C@H](C)C(=O)O$

Üç konumun her biri, birbirinden bağımsız olarak bu üç kalıntıdan herhangi birini içerebilir. 1.3'teki Gly-Gly-Gly örneğinde gösterildiği gibi tekrara izin verilir.

Peptit dizileri amino ucundan karboksil ucuna doğru okunur. Bu uçlar farklı olduğundan, bir dizinin ters çevrilmesi genellikle farklı bir peptit verir.

Dolayısıyla,

$$N = 3 \times 3 \times 3 = \boxed{27}.$$

1.5

Gly-Gly-Gly hiçbir stereojenik merkez içermez ve akiraldır. Diğer peptitlerin her biri en az bir alanin kalıntısı içerir.

Ayna görüntüsü alındığında, alanin içeren her konumda L-alanin ile D-alanin yer değiştirirken glisin değişmeden kalır. Amino ve karboksil uçlarının farklı olması, zinciri ters çevirerek farklı kalıntı konumlarını eşdeğer kılacak bir simetri işlemi engeller. Bu nedenle karışık L/D dizileri mezo peptitler

oluşturmaz.

Yalnızca Gly-Gly-Gly kendi ayna görüntüsüyle özdeşdir. Bu nedenle,

$$N_{\text{optikçe aktif}} = 27 - 1 = \boxed{26}.$$

Bunlar

$$\frac{26}{2} = \boxed{13}$$

enantiyomer çifti oluşturur. Bu sayım, tek tek peptit türlerini kapsar; bir enantiyomer çiftinin eşmolar karışımının net optik çevirmesi sıfır olur.

1.6

Soruda, fenolün asitliği arttıkça jele daha güçlü bağlandığı belirtilmektedir. Asitlik sıralaması, eşlenik bazların kararlılığından elde edilir:

Başlangıç bileşiği	Eşlenik baz	Eşlenik bazın SMILES gösterimi
D, fenol	Fenoksit	[O-]c1ccccc1
E, 4-metilfenol	4-Metilfenoksit	Cc1ccc([O-])cc1
F, 4-nitrofenol	4-Nitrofenoksit	[O-]c1ccc([N+](=O)[O-])cc1

Para konumundaki nitro grubu, hem indüktif etki hem de rezonans yoluyla elektron yoğunluğunu çeker; böylece eşlenik bazı kararlı hâle getirir ve asitliği artırır. Metil grubu ise elektron yoğunluğu verir ve ilgili fenolü sübstitüe olmamış fenolden daha az asidik hâle getirir.

Dolayısıyla,

$$\text{asitlik: } F > D > E.$$

Asitlik ile jele bağlanma arasında belirtilen ilişkiye göre,

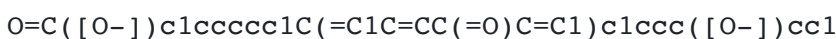
$$\boxed{\text{bağlanma afinitesi: } F > D > E}.$$

Fenolik hidrojen, jeldeki bir amit karbonil oksijeniyle hidrojen bağı oluşturabilir; daha asidik fenoller bu etkileşimde daha güçlü vericilerdir.

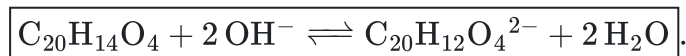
1.7

Nötr **fenolftalein**, O=C1OC(c2ccc(O)cc2)(c2ccc(O)cc2)c2ccccc21, kapalı bir lakton halkası ve tetrahedral bir merkezî karbon içerir. Bu karbon, fenolden türeyen halkalar arasındaki konjugasyonu kesintiye uğratır.

Belirtilen bazik indikatör aralığında, iki protonun uzaklaştırılması ve lakton halkasının açılması sonucunda **kinoid fenolftalein dianyonu H** oluşur:



Denkleştirilmiş net iyon denklemi şöyledir:



Burada hidroksit, $[\text{OH}-]$, sulu sodyum hidroksit, $[\text{Na+}] \cdot [\text{OH}-]$, tarafından sağlanır.

Gösterilen rezonans yapısını tam olarak çizmek için:

- Halka oksijeni ile merkezî karbon arasındaki bağı kırarak laktonu açın. Oluşan karboksilat grubu, başlangıçtaki kaynaşmış benzen halkasında merkezî karbon sübstitüentine göre orto konumundadır.
- Merkezî karbonu tek bağlarla bu benzen halkasına ve bir para-fenoksit halkasına bağlayın.
- Merkezî karbonu, fenolden türeyen ikinci halkaya çift bağla bağlayın. Bu halkayı, halka dışı çift bağa göre para konumunda bir karbonil grubu ve halka içinde iki C=C bağı içerecek şekilde kinoid biçimde çizin.
- Fenoksit oksijenine bir negatif yük, karboksilat oksijenlerinden birine de bir negatif yük yerleştirerek toplam yükün 2– olmasını sağlayın.

Protonu uzaklaştırılmış bir fenolik oksijenin elektron vermesi, halkadaki π bağlarının yer değiştirmesi ve lakton bağının kırılmasıyla birlikte bu konjuge düzeni oluşturur. Eşdeğer bir rezonans yapısında, fenolden türeyen iki halkanın karbonil ve fenoksit rolleri yer değiştirir.

SMILES gösterimi, rezonansa katkıda bulunan yapılardan birini temsil eder; gerçek elektronik yapıda bağlar ve yük delokalizedir. Merkezî karbon artık üçgen düzlemseldir; bu durum, soğurmayı görünür bölgeye kaydıran ve kırmızımsı pembe rengi oluşturan genişlemiş konjugasyona olanak tanır.

1.8

Doğru reaktif, **(e)** seçeneğine karşılık gelen **ftalik anhidrit**, O=C1OC(=O)c2ccccc21, bileşiğidir.

Bu halkalı anhidrit, lakton iskeleti için gereken, karbonil gruplarından gelen iki komşu karbon atomunu sağlar. Asitle aktivasyon, hidroksil grubu sübstitüsyonu para konumuna yönlendiren fenolle kondenzasyona olanak tanır. İki fenol molekülünün yapıya katılması ve lakton oluşumu sonucunda fenolftalein elde edilir.

Denkleştirilmiş toplam tepkime şöyledir:



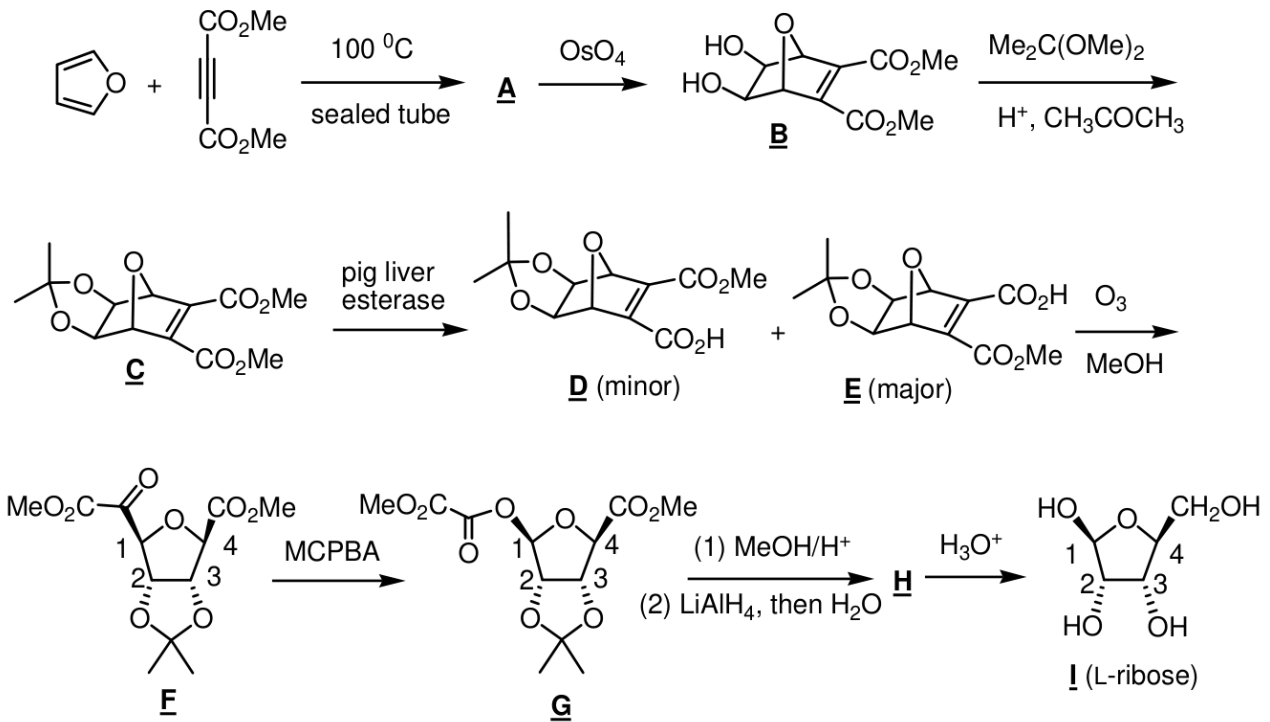
Tepkimeye giren maddeler ve ürün, sırasıyla ftalik anhidrit, fenol Oc1ccccc1 ve fenolftalein O=C1OC(c2ccc(O)cc2)(c2ccc(O)cc2)c2ccccc21 bileşikleridir.

Belirtilen koşullar, derişik sülfürik asit, OS(=O)(=O)O, varlığında 180 °C sıcaklıkta 5 h süredir. Asit, kondenzasyonu kolaylaştırır ve net denklemde tüketilmez. Anhidritten başlandığında net yan ürün olarak **bir su molekülü** oluşur.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 2: Organik Sentez ve Stereokimya

Doğal karbonhidratlar genellikle bitkilerde fotosentez yoluyla üretilir. Ancak doğal olmayan karbonhidratlar organik sentez yoluyla hazırlanabilir. Aşağıdaki şema, doğal olmayan L-ribozun (I bileşiği) sentez şemasıdır.



2.1 **A** bileşiğinin molekül formülü $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5$ 'tir. **A**'nın yapı formülünü çiziniz.

2.2 **A**'dan **C**'ye giden tepkime dizisi için açıklanan kimyasal dönüşümleri dikkate alarak aşağıdaki ifadelerin doğru mu yanlış mı olduğunu belirtiniz (Doğru için T, yanlış için F kullanınız).

- ___ (a) OsO_4 , **A**'dan **B**'ye giden tepkimede bir yükseltgendir.
- ___ (b) **B**'den **C**'ye giden tepkimede yan ürün olarak MeOH oluşur.
- ___ (c) **B**'nin **C**'ye dönüşümünde protonlar katalizör görevi görür.
- ___ (d) $\text{Me}_2\text{C}(\text{OMe})_2$ bulunmadığında da daha düşük verimle olsa bile **C** oluşur.

Domuz karaciğeri esterazı, esterleri karboksilik asitlere hidroliz edebilen bir enzimdir. **C**'nin domuz karaciğeri esterazı ile hidrolizi, **E**'nin ana bileşen olduğu bir **D** ve **E** enantiyomer karışımı vermiştir. Karışımın optik çevirmesi $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -37.1^\circ$ olarak bulunmuştur. Yeniden kristallendirmeye daha ileri saflaştırma sonucunda, optik çevirmesi $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -49.0^\circ$ olan saf **E** elde edilmiştir.

2.3 Yeniden kristallendirmeden önce ürün karışımındaki **D/E** mol oranı nedir? Hesaplamanızı gösteriniz.

2.4 **F**'nin meta-kloroperbenzoik asitle (MCPBA) tepkimesi ürün olarak **G**'yi vermiştir. Aşağıdaki ifadelerin doğru mu yanlış mı olduğunu belirtiniz (Doğru için T, yanlış için F kullanınız).

- ___ (a) Tepkimede **F** bileşiği yükseltgenmiştir.
- ___ (b) Araya giren oksijen atomu MCPBA'dan gelmiştir.
- ___ (c) C-1'in *R/S* gösterimi tepkime öncesinde ve sonrasında değişmeden kalmıştır.

H'nin molekül formülü $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_5$ 'tir. **H**'nin proton NMR verileri aşağıda verilmiştir:

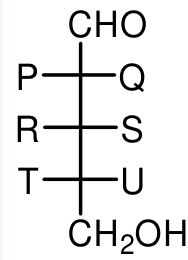
^1H NMR (CDCl_3) δ 1.24 (s, 3H), 1.40 (s, 3H), 3.24 (m, 1H), 3.35 (s, 3H), 3.58 (m, 2H), 4.33 (m, 1H); 4.50 (d, $J = 6$ Hz, 1H), 4.74 (d, $J = 6$ Hz, 1H), 4.89 (s, 1H).

2.5 **H**'nin konfigürasyon formülünü çiziniz.

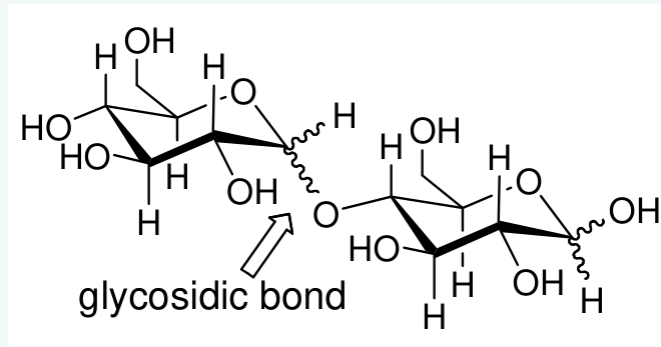
2.6 I bileşiğinin C-1, C-2, C-3 ve C-4 atomları için R/S gösterimlerini belirleyiniz. Cevaplarınızı aşağıdaki biçimde veriniz:

C-1: _; **C-2:** ; C-3: _; **C-4:** .

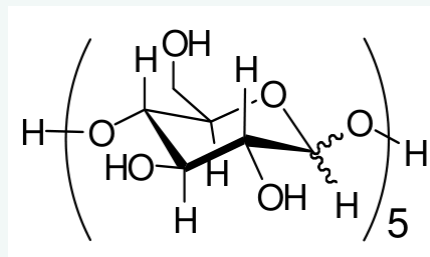
2.7 I bileşiğinin (L-riboz) Fischer izdüşümündeki P, Q, R, S, T ve U grupları nelerdir?



Disakkaritler, bir glikozidik bağla birbirine bağlanmış iki monosakkarit alt birimi içeren bileşiklerdir. Polisakkaritler, sayıları on kadar az ya da binlerce kadar çok olabilen monosakkarit alt birimleri içerir. Bir disakkarit örneği aşağıda verilmiştir:



2.8 Beş D-glikoz biriminden türetilen pentasakkarit **J** için kaç diastereoizomer elde edilir?



D-glikozdan türetilen pentasakkarit **J**

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 2.1 A, dimetil 7-oksabisiklo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,3-dikarboksilat**tır:
COC(=O)C1=C(C(=O)OC)[C@H]2C=C[C@@H]1O2
- 2.2 (a) T; (b) T; (c) T; (d) T.**

- **2.3** $D/E = 0.138$ veya $D : E = 1 : 7.24$. Karışım yaklaşık **molce %12.1 D** ve **molce %87.9 E** içerir.
- **2.4** (a) **T**; (b) **T**; (c) **F**. Uzaysal konfigürasyonu korunmasına rağmen C-1, **F**'de **S** iken **G**'de **R** olur.
- **2.5 H, metil 2,3-O-izopropiliden-β-L-ribofuranozittir:**
 $\text{CO}[C@H]1O[C@@H](CO)[C@@H]2OC(C)(C)O[C@H]12$
G için kullanılan yönelimde, C-1 metoksi grubunu ve C-4 hidroksimetil grubunu dolu kama bağlarıyla çiziniz; C-2 ve C-3'ten asetonit oksijenlerine uzanan kesikli bağları koruyunuz.
- **2.6** $C-1: S; C-2: S; C-3: R; C-4: S$.
Şekilde gösterilen **I, β-L-ribofuranozdur:**
 $O[C@H]1O[C@@H](CO)[C@H](O)[C@@H]1O$
- **2.7** $P = R = T = OH; Q = S = U = H$. Üç hidroksil grubunun tamamı Fischer izdüşümünün solundadır.
- **2.8** $2^5 = 32$ diastereoizomerik konfigürasyon.

Çözüm

2.1 — A'nın belirlenmesi

Furan, $c1ccoc1$, dimetil asetilendikarboksilat, $COC(=O)C\equiv CC(=O)OC$, ile bir **Diels–Alder siklokatılma tepkimesi** verir. Furan dört elektronlu dieni, alkin ise iki elektronlu dienofili sağlar.

Atom sayıları bakımından denkleştirilmiş tepkime şöyledir:



Hiçbir atom ayrılmaz. Başlangıçtaki iki alkin karbonu arasında bir π bağı, furan dieninin iki iç karbonu arasında da başka bir π bağı kalır. Başlangıçtaki furan oksijeni, bisiklik ürünün köprüsünü oluşturur.

A'yı çizmek için **B**'nin yapısını alınız, iki hidroksil grubunu çıkarınız ve bu grupları taşıyan karbonlar arasında yeniden bir çift bağ oluşturunuz. İki metil ester grubu diğer çift bağa bağlı kalır. Böylece Cevap 2.1'de adı ve kodu verilen bisiklik yapı elde edilir.

2.2 — Yükseltgenme ve diolün korunması

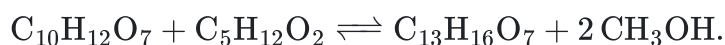
(a) Doğru. Osmiyum tetroksit, $O=[Os](=O)(=O)=O$, **A**'nın süstitüe olmamış çift bağında **syn dihidroksilleme** gerçekleştirerek cis visinal diol **B**'yi oluşturur. Organik substrat iki elektronlu bir yükseltgenmeye uğrar.

Denkleştirilmiş bir yükseltgenme yarı tepkimesi şöyledir:



(b) Doğru. **B**'nin iki hidroksil grubu, **2,2-dimetoksiopropan**, $COC(C)(C)OC$, ile tepkimeye girerek **C**'nin halkalı izopropiliden ketalini, yani **asetonitini** oluşturur. Reaktifin her iki metoksi grubu da **metanol**, CO , olarak ayrılabilir.

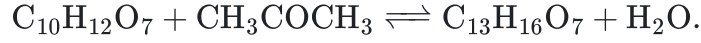
Denkleştirilmiş net denklem şöyledir:



Dolayısıyla bu net tepkimeyle oluşan her asetonit başına iki metanol molekülü oluşur.

(c) Doğru. Protonlanma, bir metoksi grubunun ayrılmasını ve ardından diol oksijenlerinin onun yerini almasını kolaylaştırır. Proton kaybı asit katalizörünü yeniden oluşturur. Dolayısıyla protonlar stokiometrik olarak tüketilmez, katalitik görev görür.

(d) Doğru. Ortamda **aseton**, $\text{CC}(=\text{O})\text{C}$, da bulunur ve asetonun kendisi asit katalizi altında diolle tepkimeye girebilir:



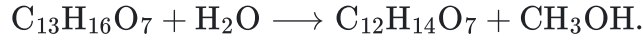
Bu dengede oluşan su, o, ters tepkimeyi destekler. Dimetoksi reaktifi asetonit oluşumunu destekler; ayrıca aşağıdaki tepkimeye göre suyu da tüketebilir:



Sonuç olarak aseton ve asit, 2,2-dimetoksipropan olmadan da **C**'yi oluşturabilir; ancak belirtilen koşullarda bu daha düşük verimle gerçekleşir.

2.3 — Enantiyomerik bileşim

Esteraz, bir metil ester grubunu hidroliz eder:



D ve **E** enantiyomer olduklarından, aynı koşullar altında özgül çevirmeleri eşit büyüklükte ve zıt işaretlidir:

$$[\alpha]_D = +49.0^\circ, \quad [\alpha]_E = -49.0^\circ.$$

Mol kesirleri x_D ve x_E olsun. Mol kütleleri aynı olduğundan özgül çevirme, bu aynı kesirlerle ağırlıklandırılır:

$$\begin{aligned} x_D + x_E &= 1, \\ -37.1^\circ &= x_D(49.0^\circ) + x_E(-49.0^\circ). \end{aligned}$$

Dolayısıyla,

$$x_E - x_D = \frac{37.1}{49.0} = 0.75714.$$

Buna göre **E** lehine enantiyomerik fazlalık 75.7%'dir ve

$$x_D = \frac{1 - 0.75714}{2} = 0.12143, \quad x_E = \frac{1 + 0.75714}{2} = 0.87857.$$

Buradan

$$\boxed{\frac{n_D}{n_E} = \frac{49.0 - 37.1}{49.0 + 37.1} = \frac{11.9}{86.1} = 0.138}$$

veya

$$\boxed{D : E = 1 : 7.24}.$$

2.4 — Baeyer–Villiger yükseltgenmesi ve C-1 konfigürasyonu

İlgili yapılar şunlardır:

Bileşik	Yapısal tanım	Stereokimyasal SMILES
F	Korunmuş ribofuranozil α -keto ester	<chem>COC(=O)C(=O)[C@H]1O[C@@H](C(=O)OC)[C@@H]2OC(C)(C)O[C@H]12</chem>
G	Karşılık gelen korunmuş ribofuranozil metil oksalat	<chem>COC(=O)C(=O)O[C@H]1O[C@@H](C(=O)OC)[C@@H]2OC(C)(C)O[C@H]12</chem>

Reaktif **3-kloroperoksibenzoik asit**, O=C(OO)c1cccc(Cl)c1, bileşiğidir. İndirgenme ürünü **3-klorobenzoik asit**, O=C(O)c1cccc(Cl)c1, bileşiğidir.

C-1 üzerinden bağlı korunmuş şeker kalıntısını *R* ile gösterirsek denkleştirilmiş dönüşüm şöyledir:



(a) Doğru. Bu bir **Baeyer–Villiger yükseltgenmesidir**: şekerin C-1 atomu ile komşu keton karbonil karbonu arasına oksijen girer.

(b) Doğru. Araya giren oksijen, MCPBA'nın uçtaki peroksit oksijeninden gelir. Mekanizma açısından, perasidin katılması bir Criegee ara ürünü verir; şeker grubunun göçüne peroksit bağının kırılması eşlik eder.

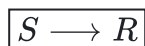
(c) Yanlış. Göç, göç eden C-1'de **uzaysal konfigürasyon korunarak** gerçekleşir, ancak bu merkezin CIP öncelikleri değişir.

Bileşik	C-1 öncelikleri, en yüksekte en düşüğe	Konfigürasyon
F	Halka oksijeni > açıl karbonu > C-2 > H	<i>S</i>
G	Halka dışı oksalat oksijeni > halka oksijeni > C-2 > H	<i>R</i>

F'de açıl karbonu C-2'den daha yüksek önceliklidir; çünkü bir sonraki bağlı atomlar listesi açıl karbonu için (O, O, C), C-2 için ise (O, C, H)'dir.

G'de en yüksek öncelikli iki sübstitüent de oksijenle başlar. Halka dışı oksijen bir karbonil karbonuna bağlanır ve doymuş C-4'e bağlanan halka oksijeninden daha yüksek öncelik alır.

Böylece en yüksek iki öncelik uzaysal konumlarını değiştirir:



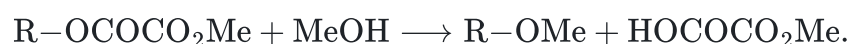
Bu değişim stereomerkezin tersine dönmesi olmadan gerçekleşir.

2.5 — H'nin belirlenmesi ve konfigürasyonu

İki işlem, **G**'nin sübstitüentlerini aşağıdaki gibi dönüştürür:

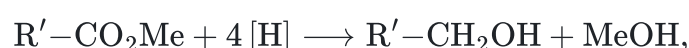
- Asidik metanol, anomerik oksalat esterini bir **metil glikozide** dönüştürür.
- Lityum alüminyum hidrür**, [Li+].[AlH4-], C-4'e bağlı metil esterini bir hidroksimetil grubuna indirger. Asetonit bozulmadan kalır.

İlk fonksiyonel grup değişiminin denkleştirilmiş net gösterimi şöyledir:



Burada oksalattan türeyen yan ürün **metil hidrojen oksalat**, COC(=O)C(=O)O, bileşiğidir.

Ester indirgenmesi şu şekilde gösterilebilir:



burada [H] biçimsel bir indirgeyici hidrojen eşdeğerini gösterir.

Bu dönüşümler, Cevap 2.5'te yapısı verilen **metil 2,3-O-izopropiliden-β-L-ribofuranoziti** verir. Formülü, içerdiği gruplardan doğrudan çıkarılır:

- Şeker iskeletinde beş karbon.
- Asetonitte üç karbon.
- Metoksi grubunda bir karbon.
- Beş oksijen: bir halka oksijeni, iki asetonit oksijeni, bir metoksi oksijeni ve bir alkol oksijeni.

Dolayısıyla molekül formülü, istenildiği gibi $C_9H_{16}O_5$ 'tir.

Proton NMR verileri bu yapı atamasını destekler:

δ / ppm	İntegral ve çokluluk	Atama
1.24, 1.40	Her biri 3H olan iki singlet	Eşdeğer olmayan iki asetonit metil grubu
3.24	Multiplet, 1H	Alkol OH protonu
3.35	Singlet, 3H	Anomerik metoksi grubu
3.58	Multiplet, 2H	CH_2OH
4.33	Multiplet, 1H	H-4
4.50, 4.74	Her biri 1H olan iki dublet, $J = 6$ Hz	Birbiriyle eşleşen H-2 ve H-3
4.89	Singlet, 1H	Anomerik H-1

İntegrallerin toplamı 16 hidrojendir. Anomerik singlet, asetonit tarafından konformasyonu kısıtlanan bu furanozun β anomerindeki çok küçük H-1/H-2 eşleşmesiyle uyumludur. Mutlak stereokimya sentez dizisinden belirlenir.

İstenen çizim için **G**'nin beş üyeli şeker halkasını ve 2,3-asetonitini koruyunuz. C-1 oksalat sübstitüentini **dolu kama bağıyla gösterilen bir metoksi grubuyla**, C-4 metil esterini ise **dolu kama bağıyla gösterilen bir hidroksimetil grubuyla** değiştiriniz. C-2 ve C-3'ten asetonit oksijenlerine uzanan iki bağ kesikli olarak kalır.

Sonraki asit hidrolizi her iki koruyucu grubu uzaklaştırır:



2.6 — I'nın mutlak konfigürasyonları

CIP kurallarını **çizimde gösterilen halkalı yapıya** uygulayınız.

Merkez	Öncelikler, en yüksekte en düşüğe	Sonuç
C-1	Halka oksijeni > hidroksil oksijeni > C-2 > H	<i>S</i>
C-2	Hidroksil oksijeni > C-1 > C-3 > H	<i>S</i>
C-3	Hidroksil oksijeni > C-4 > C-2 > H	<i>R</i>
C-4	Halka oksijeni > C-3 > hidroksimetil karbonu > H	<i>S</i>

C-3'teki ayırım dikkat gerektirir. Her iki komşu karbon da başlangıçta (O, C, H) listesini verir. Oksijen dalları izlendiğinde eşitlik bozulur:

- C-4 üzerinden ulaşılan oksijen, devamında bir karbona bağlıdır.
- C-2 üzerinden ulaşılan hidroksil oksijeni hidrojene bağlıdır.

Dolayısıyla C-4, C-2'den daha yüksek önceliklidir.

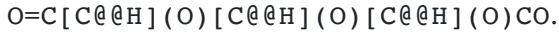
Şekilde gösterilen β -L-ribofuranoz için cevap şöyledir:

$$(1S, 2S, 3R, 4S).$$

Serbest L-riboz, çözeltide farklı biçimleri arasında denge kurabilir; bu atamalar özellikle **I'nın çizildiği biçimi** için geçerlidir.

2.7 — L-ribozun Fischer izdüşümü

Açık zincirli **L-ribozun**, sistematik adıyla **(2S,3S,4S)-2,3,4,5-tetrahidroksipentanalın**, SMILES gösterimi şöyledir:



Aldehit grubu üstte ve hidroksimetil grubu altta olduğunda, **üç hidroksil grubunun tamamı solda**, üç hidrojenin tamamı ise sağda yer alır. Dolayısıyla,

$$P = R = T = OH, \quad Q = S = U = H.$$

Burada bir hidroksil süstitüenti [*]O ile gösterilebilir; *, karbon iskeletine bağlanma yerini belirtir; hidrojen ise [H] ile gösterilir.

Açık zincirli biçimde C-3'ün konfigürasyon belirteci *S* iken halkalı I'da C-3 *R*'dir. Halka kapanması iki karbon yolunun CIP sıralamasını değiştirir; bu karbondaki konfigürasyonun tersine dönmesini gerektirmez.

2.8 — Pentasakkarit diastereoizomerlerinin sayısı

D-glikoz birimleri, anomerik olmayan stereomerkezlerinin konfigürasyonlarını sabitler. Beş anomerik karbonun her biri, birbirinden bağımsız olarak iki konfigürasyondan herhangi birine sahip olabilir:

- Dördü glikozidik bağlarda yer alır.
- Beşincisi, indirgen uçtaki serbest anomerik merkezdir.

Bağlanma düzeni çizimle sabitlenmiştir. Zincirin uçları farklıdır; dolayısıyla dizilimin tersine çevrilmesi, birbirinden farklı konfigürasyonları özdeş hâle getirmez.

Dolayısıyla,

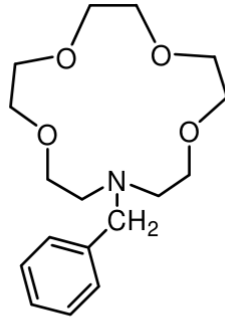
$$N = 2^4 \times 2 = 32.$$

Bunlar diastereoizomerdir; çünkü bu anomerik konfigürasyonların değiştirilmesi, diğer D-glikoz stereomerkezlerini değiştirmez.

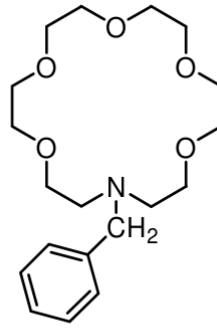
Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 3: Organik Fotokimya ve Fotofizik

Taç eterler, alkali metal iyonlarına boyuta bağlı olarak bağlanma yeteneği gösterir. Örneğin, **A** ve **B** aza-taç eterlerinin Na^+ , K^+ ve Cs^+ için bağlanma sabitleri farklıdır.



A

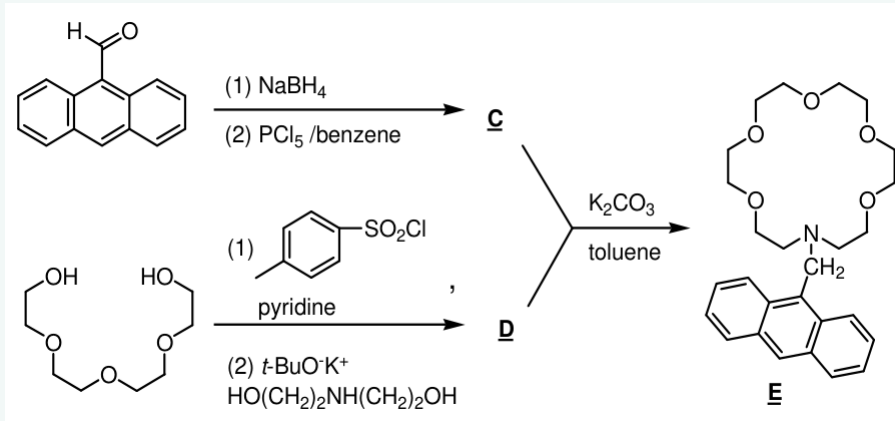


B

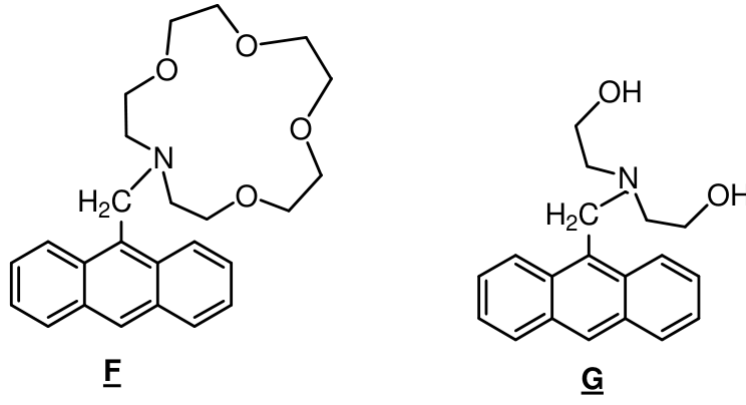
		Bağlanma sabiti ($\log_{10} K$)	
Metal iyonu	Yarıçap (pm)	A bileşiği	B bileşiği
Na^+	98	2.49	3.57
K^+	133	1.83	5.00
Cs^+	165	1.37	3.39

Antrasen, emisyon dalga boyunun merkezi 325 nm olan güçlü bir floresans gösterir. Aza-taç eterlerinin alkali metal iyonlarına bağlanma seçiciliği ile antrasenin güçlü floresans özelliği birleştirilerek metal iyonlarına seçici bir floresan sensör olan **E** geliştirilmiştir.

3.1 Aşağıdaki sentezde **C** ve **D**'nin yapı formüllerini veriniz.



Karşılaştırma çalışmaları için aşağıda gösterilen **F** ve **G** antrasen türevleri de sentezlenmiştir. **E**, **F** ve **G** bileşikleri, azotun ortaklanmamış elektron çiftinden antrasenin uyarılmış hâline elektron verilmesiyle ortaya çıkan güçlü fotoindüklenmiş elektron aktarımı (PET) sönümlleme süreci nedeniyle nötr koşullarda hemen hemen hiç floresans göstermez.



3.2 Sulu HCl eklendiğinde hangi bileşik güçlü floresans gösterir? Yanıtınızı aşağıdaki seçeneklerden seçiniz.

- (a) hiçbir (b) yalnızca **E** ve **F** (c) yalnızca **G** (d) hepsi

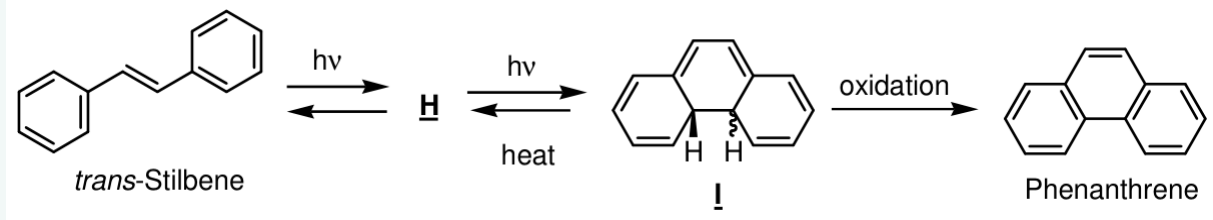
3.3 **E**, **F** ve **G**'nin metanoldeki seyreltik çözeltilerine (1×10^{-5} M) ayrı ayrı bir eşdeğer potasyum asetat eklendiğinde hangi bileşik en güçlü floresansı gösterir? Yanıtınızı aşağıdaki seçeneklerden seçiniz.

- (a) **E** (b) **F** (c) **G**

3.4 **F**'nin seyreltik bir çözeltisine bir eşdeğer metal asetat eklendiğinde hangi metal asetat en güçlü floresansa yol açar? Yanıtınızı aşağıdaki seçeneklerden seçiniz.

- (a) sodyum asetat (b) potasyum asetat (c) sezyum asetat (d) herhangi bir fark yaratmaz

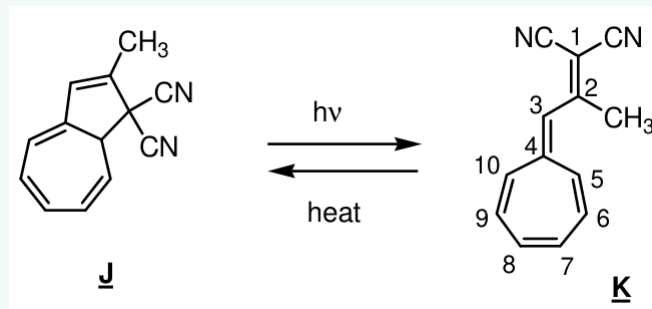
Ultraviyole ışıkla ışınlendiğinde trans-stilben, **H** ara ürününe dönüşür; bu ara ürün fotosiklizasyona uğrayarak dihidrofenantren **I**'yi oluşturur. **I**'nin daha sonra yükseltgenmesiyle fenantren elde edilir.



3.5 **H** bileşiğinin yapı formülünü çiziniz.

3.6 **I** bileşiğinde gösterilen iki H atomunun bağlı stereokimyası nedir (cis mi, trans mı)?

Dihidroazulen türevi **J**, ilginç bir fotokromik davranış gösterir. Işınlandığında renksiz dihidroazulen **J**, fotoindüklenmiş yeniden düzenlenmeye uğrayarak karşılık gelen vinilheptafulven **K**'ye dönüşür. Vinilheptafulven, ısı olarak yeniden dihidroazulene dönüşür.



3.7 Hangi bileşik daha uzun dalga boylu ışığı soğurur? Yanıtınızı aşağıdaki seçeneklerden seçiniz: (a) J (b) K

3.8 K bileşiği, bir eşdeğer $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ile tepkimeye girerek kararlı bir aromatik tuz oluşturabilir. K'nin hangi konumunun protonlanması en olasıdır? Yanıtınızı aşağıdaki seçeneklerden seçiniz.

(a) C-2 (b) C-3 (c) C-4 (d) C-5

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **3.1: C, 9-(klorometil)antrasen; D ise 1-aza-18-taç-6'**dir.
- **3.2: (d) Hepsi; E, F ve G.**
- **3.3: (a) E.**
- **3.4: (a) Sodyum asetat.**
- **3.5: H, cis-stilben, diğer adıyla (Z)-1,2-difeniletan'**dir.
- **3.6: trans.**
- **3.7: (b) K.**
- **3.8: (b) C-3;** süstitüe bir tropilyum tuzu oluşur.

Çözüm

3.1 — C ve D'nin belirlenmesi

C, 9-(klorometil)antrasen olup SMILES gösterimi C1Cc1c2ccccc2cc2ccccc12 şeklindedir.

Başlangıç aldehidi **antrasen-9-karbaldehit**, O=Cc1c2ccccc2cc2ccccc12, bileşiğidir. Sodyum borohidür, aldehit grubunu bir birincil alkole indirgeyerek (**antrasen-9-il**)metanol, OCC1c2ccccc2cc2ccccc12, oluşturur. Ardından fosfor pentaklorür, hidroksil grubunu klorla değiştirir.

R, antrasen-9-il grubunu gösterebilir. Tepkime sonrası işlemler sırasındaki hidroliz de dâhil edildiğinde, denkleştirilmiş net indirgenme tepkimesi şöyledir:



Klorlama tepkimesi şöyledir:



Dolayısıyla **C**'nin çiziminde, doğrusal olarak kaynaşmış üç aromatik halka ve antrasenin 9 numaralı karbonunda bir $-\text{CH}_2\text{Cl}$ süstitüenti gösterilmelidir.

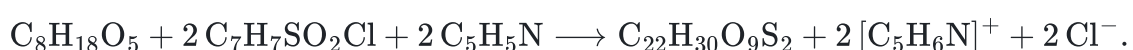
D, 1-aza-18-taç-6 olup SMILES gösterimi [NH]1CCOCCOCCOCCOCCOCC1 şeklindedir.

Başlangıç polieteri **tetraetilen glikol**, OCCOCCOCCOCCO, bileşiğidir. İki uç hidroksil grubu, piridin içinde **p-toluensülfonil klorür**, Cc1ccc(S(=O)(=O)Cl)cc1, ile tosilatlara dönüştürülür.

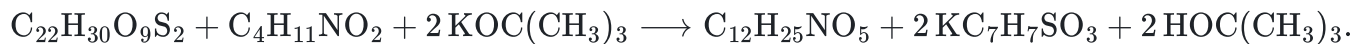
Oluşan **tetraetilen glikol ditosilat** bileşiğinin SMILES gösterimi şöyledir:



Hidrojen klorürün piridin tarafından tutulduğu denkleştirilmiş tepkime şöyledir:



Potasyum tert-bütoksit, **dietanolamin**, OCCNCCO, bileşiğinin iki hidroksil grubundan alkoksit grupları oluşturur. Bunlar iki uç tosilat grubunun yerini alarak iki yeni karbon–oksijen bağı oluşturur ve makrohalkayı kapatır:



$C_{12}H_{25}NO_5$ ürünü **D**'dir. **Beş oksijen atomu ve bir NH grubu içeren 18 üyeli bir halka** çiziniz; ardışık her iki heteroatom arasında iki metilen grubu bulunmalıdır. Azot, bu halkalaşma sırasında hidrojenini korur.

Son olarak, ikincil amin **D**, **C**'nin klorometil karbonuna saldırır. Karbonat, azottaki protonu uzaklaştırarak üçüncül amin **E**'yi, yani **N-(antrasen-9-ilmetil)-1-aza-18-taç-6**'yı oluşturur:



Karbonatla nötralleşme de dâhil edildiğinde, denkleştirilmiş toplam tepkime şöyledir:



Burada organik girenler **C** ve **D**, organik ürün ise **E**'dir.

3.2 — Hidroklorik asit eklendikten sonraki floresans

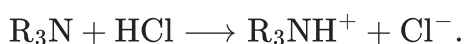
Cevap **(d)**, üç bileşiğin hepsidir.

E dışındaki bileşikler şunlardır:

- **F: N-(antrasen-9-ilmetil)-1-aza-15-taç-5**,
N1(Cc2c3cccccc3cc3cccc23)CCOCCOCCOCCOCC1
- **G: N-(antrasen-9-ilmetil)dietanolamin**,
OCCN(Cc1c2cccccc2cc2cccc12)CCO

Her nötr bileşikte, üçüncül amin azotunun uyarılmış antrasene elektron verebilen bir ortaklanmamış elektron çifti vardır. Bu PET süreci floresansla rekabet eder ve floresansı söndürür.

Hidroklorik asit azotu protonlar:



Azot üzerinden protonlanmış ürünler şunlardır:

İyon	Adı	SMILES
EH ⁺	N üzerinden protonlanmış E	<chem>[NH+]1(Cc2c3cccccc3cc3cccc23)CCOCCOCCOCCOCCOCC1</chem>
FH ⁺	N üzerinden protonlanmış F	<chem>[NH+]1(Cc2c3cccccc3cc3cccc23)CCOCCOCCOCCOCC1</chem>
GH ⁺	N üzerinden protonlanmış G	<chem>OCC[NH+](Cc1c2cccccc2cc2cccc12)CCO</chem>

Protonlanmada, yeni azot–hidrojen bağı oluşturmak için azotun ortaklanmamış elektron çifti kullanılır. Bu nedenle azot artık aynı elektron vericisi olarak işlev göremez; PET baskılanır ve **E**, **F** ve **G**'de güçlü antrasen floresansı yeniden ortaya çıkar.

3.3 — Potasyum asetat eklendikten sonraki floresans

Cevap **(a)**, **E**'dir.

Referans konak moleküller şunlardır:

- **A: N-benzil-1-aza-15-taç-5**, N1(Cc2cccc2)CCOCCOCCOCCOCC1

- **B: N-benzil-1-aza-18-taç-6**, N1 (Cc2ccccc2)CCOCCOCCOCCOCCOCC1

E, B ile aynı aza-18-taç-6 bağlanma birimini içerirken **F, A**'nın daha küçük aza-15-taç-5 birimini içerir. Potasyumun bu referans konaklara bağlanması için

$$\log_{10} K_B = 5.00, \quad \log_{10} K_A = 1.83,$$

olduğundan

$$\frac{K_B}{K_A} = 10^{5.00-1.83} \approx 1.5 \times 10^3.$$

Dolayısıyla daha büyük taç eter, **potasyum(I)**, [K⁺], için çok daha elverişli bir bağlanma bölgesi sağlar. **G**'de önceden düzenlenmiş bir makrohalkalı boşluk bulunmaz.

Potasyum bağlanırken taç eterin azot ve oksijen donörleri etkileşime katılır ve azotun ortaklanmamış elektron çiftinin PET'e katılma yeteneği azalır. Bu nedenle floresans şiddetindeki en büyük artışı **E** gösterir. Koordinasyon etkileşimleri ve taç eterin katlanmış konformasyonu burada sözel olarak açıklanmıştır; bunlar nötr ligandın SMILES gösteriminde kodlanmamıştır.

Yukarıdaki sayısal oran, tabloda verilen **A ve B** için geçerlidir. **E ve F** için kesin bağlanma sabitleri varsayılmadan reseptörlerin karşılaştırılmasını destekler.

3.4 — F'nin metal iyonu seçiciliği

Cevap **(a)**, **sodyum asetat** olup SMILES gösterimi CC(=O)[O-].[Na+] şeklindedir.

F, A'nın daha küçük aza-15-taç-5 reseptörüne sahiptir. **A** için verilen bağlanma sabitleri şu sırayı izler:

$$\log_{10} K(\text{Na}^+) = 2.49 > \log_{10} K(\text{K}^+) = 1.83 > \log_{10} K(\text{Cs}^+) = 1.37.$$

Yarıçapı 98 pm olan daha küçük sodyum iyonu, bu reseptöre en uygun şekilde yerleşir. Bu nedenle sodyum bağlanması, üç tuz arasında PET'in en fazla baskılanmasını ve dolayısıyla en güçlü floresansı sağlar.

3.5 — H'nin yapısı

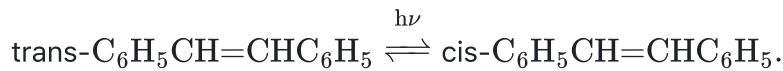
H, cis-stilben olup **(Z)-1,2-difeniletan** olarak da adlandırılır:

c1ccccc1/C=C/c1ccccc1

Başlangıçtaki **trans-stilben**, diğer adıyla **(E)-1,2-difeniletan**, şu SMILES gösterimine sahiptir:

c1ccccc1/C=C/c1ccccc1.

Işık, merkezdeki alken bağı etrafında izomerleşmeyi mümkün kılar:



H'yi, iki fenil grubu karbon-karbon çift bağının **aynı tarafında** olacak şekilde çiziniz. Bu konfigürasyon, yeni bağı oluşturacak iki orto konumunun tepkimeye elverişli konformasyonda birbirine yaklaşmasını sağlar.

3.6 — I'daki bağıl stereokimya

İşaretlenen iki hidrojen **trans** konumundadır.

Halka kapanması, konjuge bir **altı- π -elektron sistemi** üzerinden gerçekleşir. Fotokimyasal bir 6π elektrosiklizasyon **konrotatuvardır**: iki uç orbital sistemi aynı yönde döner. Bu hareket, cis-stilbenin tepkimeye elverişli konformasyonuna uygulandığında iki halka birleşim hidrojenini karşıt yüzlere yerleştirir.

Ürün **trans-4a,4b-dihidrofenantren**'dir. Enantiyomerlerden birinin stereokimyasal SMILES gösterimi şöyledir:

C1=CC=C[C@H]2C1=CC=C1C=CC=C[C@@H]12.

Ters yöndeki konrotasyon, bunun ayna görüntüsünü verir. İstenen çizimde, **işaretlenen hidrojenlerden birini dolu kama, diğerini kesik çizgili kama üzerinde gösteriniz.**

Fotosiklizasyonda $C_{14}H_{12}$ molekül formülü korunur. Ardından gerçekleşen yükseltgenme, iki halka birleşim hidrojenini uzaklaştırır ve **fenantren**, c1ccc2c(c1)ccc1cccc12, oluşur. Herhangi bir yükseltgen belirtilmediği için denkleştirilmiş yükseltgenme yarı tepkimesi şöyledir:



3.7 — Daha uzun dalga boyunda soğurma

Cevap **(b)**, **K**'dir.

Yapılar şunlardır:

- **J: 1,1-disiyano-2-metil-1,8a-dihidroazulen**,
CC1=CC2=CC=CC=CC2C1(C#N)C#N
- **K: vinilheptafulven**, sistematik adıyla **2-[1-(siklohepta-2,4,6-trien-1-iliden)propan-2-iliden]propandinitril**,
N#CC(C#N)=C(C)C=C1C=CC=CC=C1

J'nin mutlak konfigürasyonu çizimde belirtilmemiştir; bu nedenle SMILES gösteriminde de belirtilmeden bırakılmıştır.

J'de, disiyano sübstitüentli tetrahedral karbon ile doymuş halka birleşim karbonu konjugasyonu kesintiye uğratar. Halka açılmasıyla, molekülün disiyano sübstitüentli ucunu da kapsayan daha geniş bir konjuge sisteme sahip **K** oluşur.

Bu durum, ilgili elektronik uyarılma enerjisini düşürür.

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda},$$

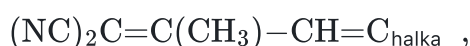
olduğundan, daha küçük uyarılma enerjisi daha uzun bir soğurma dalga boyuna karşılık gelir:

$$\lambda_{\max,K} > \lambda_{\max,J}.$$

3.8 — K'nin protonlanması

Cevap **(b)**, **C-3**'tür.

K'deki ilgili bağlanma düzeni şöyledir:



burada zincirdeki CH, **C-3**; ona bağlı halka karbonu ise **C-4**'tür.

$C_3=C_4$ bağının elektronları, **C-3** ile proton arasında bir bağ oluşturur. Bunun sonucunda:

- C-3, CH₂ hâline gelir.
- C-3–C-4 bağı tek bağa dönüşür.
- Pozitif yük başlangıçta C-4 üzerinde yer alır.

Yedi üyeli halka artık üç çift bağa ve C-4 üzerinde boş bir *p* orbitaline sahiptir. Halkadaki yedi atomun tamamı, **altı π elektronu** içeren kesintisiz, halkalı bir konjuge sisteme katılır:

$$6 = 4n + 2, \quad n = 1.$$

Dolayısıyla ürün, aromatik bir **süstitüe tropilyum iyonudur**.

Trifloroasetik asit, O=C(O)C(F)(F)F, ile denkleştirilmiş tepkime şöyledir:



Oluşan **C-3 üzerinden protonlanmış K trifloroasetat**, süstitüe bir tropilyum tuzudur ve SMILES gösterimi şöyledir:

N#CC(C#N)=C(C)C[C+]1C=CC=CC=C1.O=C([O-])C(F)(F)F.

Bu SMILES gösterimi, yükün yerelleştirildiği bir rezonans katkı yapısını betimler. Gerçek aromatik katyonda pozitif yük, yedi üyeli halka boyunca delokalizedir. Çizimde yan zincir bu halkaya tek bağla bağlı olarak gösterilmeli ve C-3 artık iki hidrojen taşımalıdır.

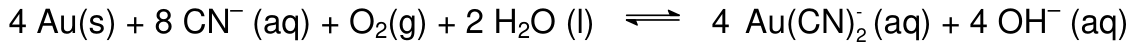
Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 4: Asya'nın Altın Başkenti

A

Asya'nın Altın Başkenti

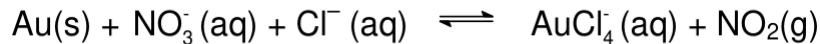
Tayvan'ın kuzeydoğusundaki tepeler arasında yer alan eski madencilik kasabası Chiufen, Tayvan'ın tarihî mirasını gerçekten deneyimleyebileceğiniz bir yerdir. Asya'nın en büyük altın madenlerinden biri burada bulunuyordu. Bu nedenle Chiufen sıklıkla Asya'nın Altın Başkenti olarak anılır. Cevherden altın elde etmek için geleneksel olarak KCN bileşiği kullanılır. Altın, hava varlığında siyanür (CN⁻) çözeltilerinde çözünerek sulu çözeltide kararlı olan Au(CN)₂⁻ oluşturur.



4.A-1 Au(CN)₂⁻ için atomların uzaysal düzenini gösteren bir yapı çizin.

4.A-2 Cevherden 20 g altın elde etmek için kaç gram KCN gerekir? İşlemlerinizi gösteriniz.

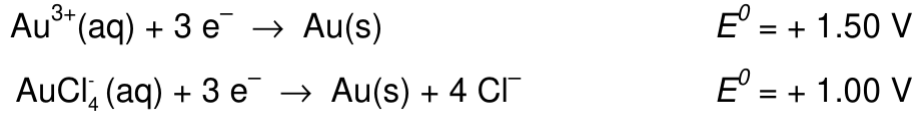
Hacimce 3 : 1 oranında derişik hidroklorik asit ve nitrik asit karışımı olan kral suyu, simyacılar tarafından altını "çözmek" amacıyla geliştirilmiştir. Bu işlem aslında aşağıdaki basitleştirilmiş kimyasal denklemlerle gösterilen bir redoks tepkimesidir:



4.A-3 Yarı tepkimeleri yazınız ve bunları kullanarak bu işlem için denkleştirilmiş bir redoks tepkimesi elde ediniz.

4.A-4 4.A-3 işlemindeki yükseltgen ve indirgen maddeler nelerdir?

Altın, nitrik asitle tepkimeye giremeyecek kadar soy bir metaldir. Ancak AuCl_4^- kompleks iyonu olduğundan kral suyuyla tepkimeye girer. Aşağıdaki yarı tepkimeleri ele alınız:



Bu iki redoks çiftinden bir elektrokimyasal hücre oluşturulabilir.

4.A-5 25 °C sıcaklıkta AuCl_4^- için oluşum sabitini hesaplayınız:

$$K = \frac{[\text{AuCl}_4^-]}{[\text{Au}^{3+}][\text{Cl}^-]^4}$$

4.A-6 HCl'nin işlevi Cl^- sağlamaktır. Yukarıdaki tepkimede Cl^- 'nin rolü nedir? Yanıtınızı aşağıdaki seçeneklerden seçiniz.

- (a) Cl^- bir yükseltgen maddedir
- (b) Cl^- bir indirgen maddedir
- (c) Cl^- bir kompleksleştirici maddedir
- (d) Cl^- bir katalizördür

B

Altın Nanoparçacıklar

Altın nanoparçacıkların sentezi ve karakterizasyonu günümüzde etkin bir araştırma alanıdır. Altın nanoparçacık (AuNP) sentezi için kullanılan Brust-Schiffrin yöntemi, çapları 1.5 ile 5.2 nm arasında değişen kontrollü bir boyut dağılımına ve düşük polidispersiteye sahip, ısı olarak ve havada kararlı AuNP'lerin kolayca hazırlanmasını sağlar. Hazırlama işlemi kısaca şöyledir. Sulu bir HAuCl_4 çözeltisi, tetra-n-oktilamonyum bromürün toluendeki çözeltisiyle karıştırılır. Çözelti dodekantiyol ile karıştırılır ve fazla miktarda NaBH_4 ile muamele edilir. Toluene fazının anında ve belirgin biçimde koyulaşması, AuNP'lerin oluştuğunu gösterir. Yaklaşık 24 saat sonra toluene çözücüsü bir döner buharlaştırıcıyla uzaklaştırılır ve elde edilen katı, fazla tiyolü uzaklaştırmak için gözenekli cam filtre üzerinde etanol ve heksanla yıkanır. Bu AuNP'ler, geri dönüşümsüz agregasyon veya bozunma olmadan tekrar tekrar izole edilebilir ve yaygın organik çözücülerde yeniden çözülebilir.

4.B-1 Bu üretimde kullanılan yöntem yukarıdan aşağıya mı, yoksa aşağıdan yukarıya bir yaklaşım olarak mı adlandırılır? Yanıtınızı aşağıdaki seçeneklerden seçiniz.

- (a) en küçük yapıların boyutlarının nano ölçeğe indirilmesini içeren yukarıdan aşağıya yaklaşım
- (b) tek tek atom ve moleküllerin düzenlenerek nanoyapılar oluşturulmasını içeren aşağıdan yukarıya yaklaşım

4.B-2 Trimetil-n-oktilamonyum bromür de faz transfer reaktifi olarak kullanılabilir. AlCl_4^- iyonunu sulu fazdan organik faza taşıyabilir. Trimetil-n-oktilamonyum bromürün etkili bir faz transfer reaktifi olarak işlev görmesini sağlayan özelliği hangisidir? Yanıtınızı aşağıdaki seçeneklerden seçiniz.

- (a) molekülün bir tarafı elektropozitif, diğer tarafı elektronegatifdir.
- (b) molekülün bir tarafı hidrofilik, diğer tarafı hidrofobiktir.
- (c) molekülün bir tarafı asidik, diğer tarafı baziktir.

4.B-3 Bu hazırlama işleminde NaBH_4 'ün işlevi nedir? Yanıtınızı aşağıdaki seçeneklerden seçiniz.

- (a) indirgen madde
- (b) yükseltgen madde
- (c) nötrleştirici madde
- (d) kompleksleştirici madde

4.B-4 Bir altın nanoparçacığın ortalama çapı 3 nm ise her bir nanoparçacıktaki tahminî Au atomu sayısı nedir? (Au'nun atom yarıçapı 0.144 nm'dir). Yanıtınızı aşağıdaki seçeneklerden seçiniz ve işlemlerinizi gösteriniz.

- (a) 10^2
- (b) 10^3
- (c) 10^4
- (d) 10^5

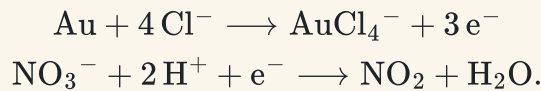
4.B-5 Bir nanoparçacığın yüzeyindeki Au atomlarının tahminî yüzdesi nedir? Yanıtınızı aşağıdaki seçeneklerden seçiniz ve işlemlerinizi gösteriniz.

- (a) 20 – 30 %
- (b) 40 – 50 %
- (c) 60 – 70 %
- (d) 80 – 90 %

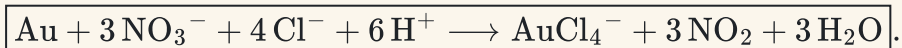
Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **4.A-1:** Disiyanidoaurat(I), $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, SMILES $\text{N}\# \text{C} [\text{Au}-] \text{C}\# \text{N}$. Beş atomun tümü azot–karbon–altın–karbon–azot sırasıyla bir doğru üzerinde yer alır; karbon–altın–karbon açısı 180° 'dir.
- **4.A-2:** 13.2 g potasyum siyanür, KCN , $[\text{K}^+] \cdot [\text{C}-]\# \text{N}$; iki anlamlı rakamla yaklaşık 13 g.
- **4.A-3:** Yarı tepkimeler şöyledir:



Bunların denkleştirilmiş toplamı şöyledir:



- **4.A-4:** Yükseltgen madde: nitrat iyonu, NO_3^- , $[\text{O}-] [\text{N}^+] (= \text{O}) [\text{O}-]$. İndirgen madde: elementel altın, $\text{Au}(\text{s})$; $[\text{Au}]$ tek bir altın atomunu temsil eder.
- **4.A-5:** Tetrakloridoaurat(III), AuCl_4^- , $[\text{Au}-] (\text{Cl}) (\text{Cl}) (\text{Cl}) \text{Cl}$ oluşumu için

$$\boxed{K \approx 2.3 \times 10^{25}}.$$

- **4.A-6: (c)** — klorür iyonu, Cl^- , $[\text{Cl}-]$, bir kompleksleştirici maddedir.
- **4.B-1: (b)** — aşağıdan yukarıya yaklaşım.
- **4.B-2: (b)** — hidrofilik, yüklü bir baş ve hidrofobik bir hidrokarbon kuyruğu.
- **4.B-3: (a)** — sodyum borohidür, NaBH_4 , $[\text{Na}+] \cdot [\text{BH}_4-]$, bir indirgen maddedir.
- **4.B-4: (b)** — nanoparçacık başına yaklaşık 10^3 altın atomu.
- **4.B-5: (b)** — 40–50%; dış tabaka tahmini yaklaşık 47% verir.

Çözüm

Aşağıdaki SMILES gösterimleri bağlanma düzenini ve formal yükü belirtir. Bu kovalent SMILES gösterimlerinde metallerle atanan formal yükler, metallerin yükseltgenme basamakları değildir; koordinasyon geometrileri ayrıca belirtilmiştir.

4.A-1

Her siyanür iyonunun, CN^- , $[\text{C}-]\#N$, yükü -1 'dir. Dolayısıyla altının yükseltgenme basamağı x , şu eşitliği sağlar:

$$x + 2(-1) = -1, \quad x = +1.$$

Koordinasyon sayısı iki olan altın(I) merkezi, d^{10} elektron dizilimine ve doğrusal koordinasyona sahiptir. Her iki siyanür ligandı da karbon atomları üzerinden bağlanır.

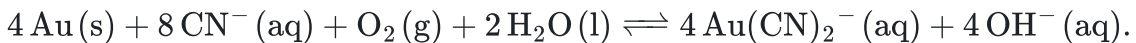
Bu nedenle çizim, **disiyanidoaurat(I) iyonunu**, $N\#C[Au-]C\#N$, şu şekilde göstermelidir:



Beş atomun tümünü, iki karbon–azot üçlü bağı ve iki altın–karbon bağı içerecek şekilde tek bir doğru üzerinde çiziniz. Yapının tamamını köşeli parantez içine alarak toplam -1 yükünü belirtiniz.

4.A-2

Verilen çözünme denklemi şöyledir:



Dolayısıyla her bir mol altın için, iki mol potasyum siyanürden, $[\text{K}+] \cdot [\text{C}-]\#N$, sağlanan iki mol siyanür gerekir.

Standart molar kütleler kullanıldığında,

$$M(\text{Au}) = 196.97 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{KCN}) = 39.10 + 12.01 + 14.01 = 65.12 \text{ g mol}^{-1}.$$

Buna göre

$$n(\text{Au}) = \frac{20 \text{ g}}{196.97 \text{ g mol}^{-1}} = 0.10154 \text{ mol},$$

$$n(\text{KCN}) = 2(0.10154) = 0.20308 \text{ mol},$$

ve

$$m(\text{KCN}) = (0.20308 \text{ mol})(65.12 \text{ g mol}^{-1}) = \boxed{13.2 \text{ g}}.$$

Bu, teorik stokiyometrik gereksinimdir; iki anlamlı rakamla yaklaşık 13 g'dır.

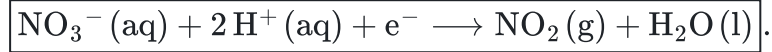
Çözünme denklemindeki diğer moleküler veya iyonik türler dioksijen O=O, su O ve hidroksit [OH⁻]'tir.

4.A-3

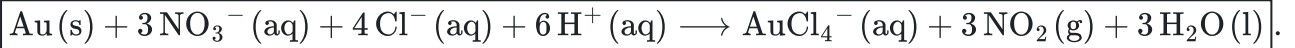
Altının yükseltgenme basamağı, üç elektron kaybetmesiyle 0'dan +3'e değişir. Klorürün koordinasyonu da dahil edildiğinde yükseltgenme yarı tepkimesi şöyledir:



Azotun yükseltgenme basamağı, bir elektron kazanmasıyla nitrattaki +5'ten azot dioksitteki +4'e değişir. Oksijen suyla, hidrojen ise hidrojen iyonlarıyla denkleştirildiğinde şu elde edilir:



İndirgenme yarı tepkimesi üçle çarpılıp diğer yarı tepkimeyle toplandığında tüm elektronlar sadeleşir:



Toplam yük her iki tarafta da -1'dir ve tüm atomlar denktir.

Türler şunlardır: tetrakloridoaurat(III), AuCl_4^{-} , [Au-](Cl)(Cl)(Cl)Cl; nitrat, [O-][N+](=O)[O-]; klorür, [Cl-]; hidrojen iyonu, [H+]; azot dioksit, [O-][N+]=O; ve su, O. Altın kompleksi kare düzlemseldir. Azot dioksit açısai bir radikal moleküldür.

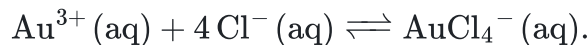
4.A-4

Yükseltgen madde nitrattır, NO_3^{-} , [O-][N+](=O)[O-], çünkü elektron alır ve indirgenir: azotun yükseltgenme basamağı +5'ten +4'e değişir.

İndirgen madde elementel altındır, Au(s) , çünkü elektron verir ve 0'dan +3'e yükseltgenir. Atomik SMILES gösterimi [Au]'dur; bu gösterim, uzanımlı metalik örgüyü temsil etmez.

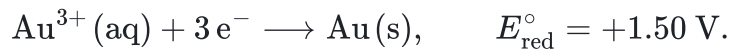
4.A-5

İstenen oluşum dengesi şöyledir:

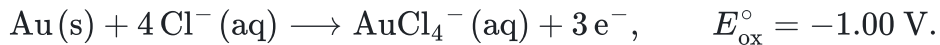


Burada altın(III) iyonu [Au+3], tetrakloridoaurat(III) ise [Au-](Cl)(Cl)(Cl)Cl olarak gösterilir.

Verilen ilk yarı tepkimeyi indirgenme yönünde kullanınız:



İkinci yarı tepkimeyi ters çeviriniz:



Bunların toplamı istenen oluşum tepkimesidir ve

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 1.50 - 1.00 = 0.50 \text{ V.}$$

Elektrokimyasal çevrimde üç elektron aktarılır. Dolayısıyla,

$$\Delta_r G^{\circ} = -3FE_{\text{cell}}^{\circ} = -RT \ln K,$$

buradan

$$\ln K = \frac{3FE_{\text{cell}}^{\circ}}{RT}.$$

$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$, $R = 8.31446 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ve $T = 298.15 \text{ K}$ kullanıldığında,

$$\log_{10} K = \frac{3(96485)(0.50)}{(8.31446)(298.15) \ln 10} = 25.355.$$

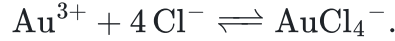
Böylece

$$K = 10^{25.355} \approx 2.3 \times 10^{25}.$$

Termodinamik denge sabiti boyutsuzdur; metinde verilen derişim ifadesinde derişimlerin standart derişime oranlandığı örtük olarak kabul edilir.

4.A-6

Klorür, $[Cl^-]$, altın(III)'e bağlanarak kuvvetle kararlılaşmış tetrakloridoaurat(III) kompleksini oluşturur:



Bu, serbest altın(III) iyonlarının derişimini büyük ölçüde azaltır ve altının kompleksleşmiş biçimde çözünmesini destekler. Klorürün yükseltgenme basamağı -1 olarak kalır.

Dolayısıyla yanıt **(c), kompleksleştirici madde** seçeneğidir.

4.B-1

Nanoparçacıklar, iyonik altın öncüllerinin indirgenmesini izleyen çekirdeklenme ve büyüme süreçleriyle, çok sayıda altın atomu içeren parçacıklar hâlinde oluşur. Nanoyapılar, atomik veya moleküler başlangıç türlerinden bir araya getirilir.

Dolayısıyla bu, **(b), aşağıdan yukarıya bir yaklaşım** seçeneğidir.

4.B-2

Trimetil-n-oktilamonyum bromürün SMILES gösterimi CCCCCCCC[N+](C)(C)C.[Br-] 'dir.

Kuaterner amonyum başı yüklü ve hidrofilikken sekiz karbonlu alkil zinciri hidrofobiktir ve organik fazla uyumludur. Amonyum katyonu bir anyonla eşleşebilir; bu da oluşan iyon çiftinin organik faza geçmesini sağlar.

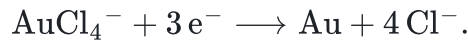
Soruda belirtilen, transfer edilen anyon; tetrahedral koordinasyona sahip tetrakloridoalüminat(III), $AlCl_4^-$, $[Al^-](Cl)(Cl)(Cl)Cl$ 'dir.

Dolayısıyla gerekli özellik **(b): bir tarafının hidrofilik, diğer tarafının hidrofobik olmasıdır.**

4.B-3

Sodyum borohidrür, $NaBH_4$, $[Na^+].[BH_4^-]$, iyonik altını metalik altına dönüştüren indirgeme eşdeğerlerini sağlar. Borohidrür iyonu, $[BH_4^-]$, tetrahedral geometriye sahiptir.

Altın(III) öncülü için altının net indirgenmesi şöyle gösterilebilir:



Dolayısıyla sodyum borohidrür **(a), indirgen madde** olarak işlev görür.

4.B-4

Hem nanoparçacığı hem de tek bir altın atomunu yaklaşık olarak küre kabul ediniz. Yarıçapları şöyledir:

$$R = \frac{3 \text{ nm}}{2} = 1.5 \text{ nm}, \quad r = 0.144 \text{ nm}.$$

Bu büyüklük mertebesinde, paketlenmiş atomlar arasındaki boşluklar ihmal edildiğinde,

$$N \approx \frac{V_{\text{particle}}}{V_{\text{atom}}} = \frac{\frac{4}{3}\pi R^3}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \left(\frac{R}{r}\right)^3.$$

Böylece

$$N \approx \left(\frac{1.5}{0.144}\right)^3 = 1.13 \times 10^3.$$

Paketlenmeden kaynaklanan boşlukların hesaba katılması sayısal ön çarpanı değiştirir, ancak büyüklük mertebesi değişir. Dolayısıyla yanıt şöyledir:

$$\boxed{\text{(b), } 10^3 \text{ atom/nanoparçacık.}}$$

4.B-5

Yüzey atomlarını yaklaşık olarak **bir atom çapı kalınlığında** bir dış kabuk olarak kabul ediniz:

$$t = 2r = 2(0.144) = 0.288 \text{ nm.}$$

Bu durumda iç bölgenin yarıçapı şöyledir:

$$R_{\text{interior}} = R - t = 1.5 - 0.288 = 1.212 \text{ nm.}$$

Yüzey kabuğunda ve iç bölgede aynı ortalama atom sayısı yoğunluğu kullanıldığında, kabuktaki atomların toplam atom sayısına oranı, kabuk hacminin parçacık hacmine oranına eşittir:

$$f_{\text{surface}} \approx \frac{R^3 - (R - t)^3}{R^3} = 1 - \left(\frac{R - t}{R}\right)^3.$$

Dolayısıyla,

$$f_{\text{surface}} \approx 1 - \left(\frac{1.212}{1.5}\right)^3 = 0.4725.$$

Böylece atomların yaklaşık 47%'si en dış atom tabakasında yer alır ve şu sonuç elde edilir:

$$\boxed{\text{(b), 40-50\%}}.$$

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

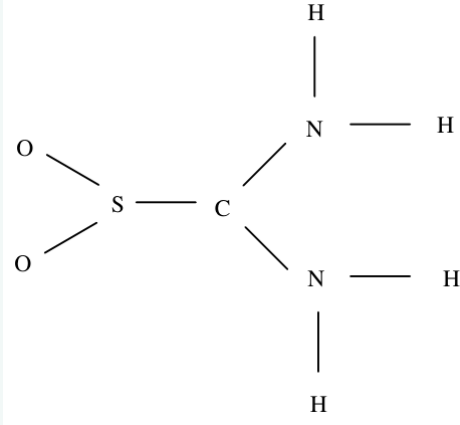
Soru 5: Lewis Yapısı

5.1 Aşağıdaki moleküllerin her biri için bir Lewis yapısı çizin.

- a) N₂
- b) NH₃
- c) O₃
- d) SO₃

5.2 Karbon monoksidin Lewis yapısını çizin ve karbon monoksitteki hem karbon hem de oksijen atomlarının formal yüklerini ve yükseltgenme basamaklarını belirleyiniz.

Tiyoüre-S,S-dioksit, O₂SC(NH₂)₂, aşağıdaki iskelet yapısına sahiptir



5.3 Tiyoüre-S,S-dioksidin tüm atomlarındaki formal yüklerin sıfır olduğu Lewis yapısını çiziniz.

5.4 Değerlik Kabuğu Elektron Çifti İtmesi (VSEPR) modeline göre, 5.3'te öngördüğünüz Lewis yapısında kükürt, karbon ve azotun çevresindeki geometri nasıldır?

5.4a Kükürt atomunun çevresindeki geometri nasıldır? Yanıtınızı aşağıdaki seçeneklerden seçiniz.

- a) üçgen piramidal
- b) düzlem üçgen
- c) T şeklinde

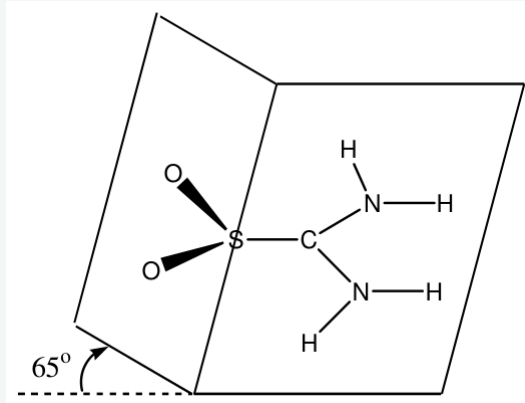
5.4b Benzer şekilde, C atomunun çevresindeki geometri nasıldır? Yanıtınızı aşağıdaki seçeneklerden seçiniz.

- a) üçgen piramidal
- b) düzlem üçgen
- c) T şeklinde

5.4c Son olarak, N atomunun çevresindeki geometri nasıldır? Yanıtınızı aşağıdaki seçeneklerden seçiniz.

- a) üçgen piramidal
- b) düzlem üçgen
- c) T şeklinde

Katı hâldeki molekül yapısı genellikle X-ışını kırınımı analiziyle belirlenir. Bu yöntemle tiyoüre-S,S-dioksidin yapısı aşağıda gösterilmiştir:



N ve H atomlarının tümü S ve C atomlarıyla aynı düzlemindedir ve OSO düzlemi ile SC(NH₂)₂ düzlemi arasındaki dihedral açı 65°'dir.

5.5 Belirlenen geometriyle uyumlu Lewis yapısını ve rezonans yapılarını çiziniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **5.1(a):** Diazot, N#N: bir N≡N üçlü bağı ve **her N üzerinde bir ortaklanmamış elektron çifti**.
- **5.1(b):** Amonyak, N: üç tekli N–H bağı ve **N üzerinde bir ortaklanmamış elektron çifti**.
- **5.1(c):** Ozon, O=[O+] [O-]: O=O⁺–O⁻. Çift bağla bağlı uç O, merkezî O ve tek bağla bağlı uç O üzerinde sırasıyla **iki, bir ve üç ortaklanmamış elektron çifti** bulunur.
- **5.1(d):** Kükürt trioksit, O=S(=O)=O: üç S=O çift bağı; **her O üzerinde iki ortaklanmamış elektron çifti bulunur, S üzerinde ise bulunmaz**. Tüm formal yükler sıfırdır.
- **5.2:** Karbon monoksit, [C-]# [O+]: bir üçlü bağ ve **her atom üzerinde bir ortaklanmamış elektron çifti**. Formal yükler: **C –1, O +1**. Yükseltgenme basamakları: **C +2, O –2**.
- **5.3:** Tiyoüre-S,S-dioksit, NC(N)=S(=O)=O: O=S(=O)=C(NH₂)₂. Her O üzerinde iki, her N üzerinde bir ortaklanmamış elektron çifti bulunur; S ve C üzerinde ise bulunmaz. **Her bir formal yük sıfırdır**.
- **5.4a:** S çevresinde **b) düzlem üçgen**.
- **5.4b:** C çevresinde **b) düzlem üçgen**.
- **5.4c:** Her N çevresinde **a) üçgen piramidal**.
- **5.5:** Tiyoüre-S,S-dioksidin geometriyle uyumlu rezonans katkı yapıları arasında NC(=[NH₂+]) [S-] (=O)=O ve [NH₂+]=C(N) [S-] (=O)=O bulunur. Her birinde **tekli bir S–C bağı ve S üzerinde bir ortaklanmamış elektron çifti** vardır. İlgili diğer katkı yapılarında negatif formal yük oksijen üzerinde yer alır; örneğin NC(=[NH₂+]) S(=O) [O-]. Bu rezonans betimlemesi, bir bütün olarak **S çevresinin piramidal, C ve N çevrelerinin ise düzlemsel olmasını** açıklar.

Çözüm

Aşağıdaki elektron hesabında,

$$\text{formal yük} = V - n_{\text{nonbonding}} - \sum (\text{bağ mertebeleri}),$$

burada V , nötr atomun değerlik elektronlarının sayısıdır; $n_{\text{nonbonding}}$ ise bağ yapmayan elektron çiftlerini değil, **elektronları** sayar.

5.1

a) Diazot, N#N.

Molekülün $2(5) = 10$ değerlik elektronu vardır. Üçlü bağa altı elektron yerleştiriniz ve her azot üzerinde bir ortaklanmamış elektron çifti bırakınız. Her iki atom da oktetini tamamlar ve her birinin formal yükü

$$5 - 2 - 3 = 0.$$

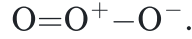
olur.

b) Amonyak, N .

$5 + 3(1) = 8$ değerlik elektronu vardır. Üç tekli azot–hidrojen bağında altı elektron kullanılır; kalan iki elektron azot üzerinde bir ortaklanmamış elektron çifti oluşturur. Azot oktetini, her hidrojen ise dubletini tamamlar. Tüm formal yükler sıfırdır.

c) Ozon, $\text{O} = [\text{O}^+] [\text{O}^-]$.

$3(6) = 18$ değerlik elektronu vardır. Bir çift bağ ve bir tek bağ içeren bir $\text{O}=\text{O}-\text{O}$ zinciri çiziniz:



Bağlar altı elektron içerir. Çift bağla bağlı uç oksijene iki, merkezî oksijene bir ve tek bağla bağlı uç oksijene üç ortaklanmamış elektron çifti yerleştirerek kalan on iki elektronu dağıtınız.

Formal yükler şöyledir:

$$\begin{aligned}\text{çift bağla bağlı uç O: } & 6 - 4 - 2 = 0, \\ \text{merkezî O: } & 6 - 2 - 3 = +1, \\ \text{tek bağla bağlı uç O: } & 6 - 6 - 1 = -1.\end{aligned}$$

Tek ve çift bağların yerlerini değiştirmek, eşdeğer rezonans katkı yapısını verir.

d) Kükürt trioksit, $\text{O}=\text{S}(=\text{O})=\text{O}$.

$6 + 3(6) = 24$ değerlik elektronu vardır. Yaygın olarak kullanılan genişlemiş oktetli Lewis yapılarından biri, üç kükürt–oksijen çift bağı içerir. Bu bağlarda on iki elektron kullanılır; kalan on iki elektron her oksijen üzerinde iki ortaklanmamış elektron çifti oluşturur.

Kükürdün ortaklanmamış elektron çifti yoktur ve bağ oluşumuna katılan kabuğunda on iki elektron bulunur. Formal yükler şöyledir:

$$\text{FC(S)} = 6 - 6 = 0, \quad \text{FC(O)} = 6 - 4 - 2 = 0.$$

5.2

Karbon monoksidin, $[\text{C}^-] \equiv [\text{O}^+]$, $4 + 6 = 10$ değerlik elektronu vardır. Bir üçlü bağ ve her atom üzerindeki bir ortaklanmamış elektron çifti, her iki atomun da oktetini tamamlamasını sağlar.

Formal yükler, bağ elektronlarının eşit olarak paylaşılmasıyla bulunur:

$$\text{FC(C)} = 4 - 2 - 3 = -1, \quad \text{FC(O)} = 6 - 2 - 3 = +1.$$

Yükseltgenme basamakları için tüm bağ elektronlarını elektronegatifliği daha yüksek olan oksijene atayınız. Karbona yalnızca bağ yapmayan iki elektronu kalırken oksijen toplam sekiz elektron alır:

$$\text{OS(C)} = 4 - 2 = +2, \quad \text{OS(O)} = 6 - 8 = -2.$$

Atom	Formal yük	Yükseltgenme basamağı
C	-1	+2
O	+1	-2

5.3

Tiyoüre-S,S-dioksidin

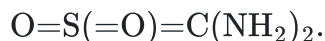
$$2(6) + 6 + 4 + 2(5) + 4(1) = 36$$

değerlik elektronu vardır.

Verilen iskelet yapısı kullanıldığında ve formal yüklerin sıfır olması koşuluyla:

- Her azotun, ikisi hidrojene ve biri karbona olmak üzere üç tek bağı ve bir ortaklanmamış elektron çifti vardır.
- Her oksijenin kükürde bir çift bağı ve iki ortaklanmamış elektron çifti vardır.
- Karbonun toplam bağ mertebesinin dört olması gerekir. Dolayısıyla azota yaptığı iki tek bağ, kükürde bir çift bağ yapmasını gerektirir.

Ortaya çıkan yapı tiyoüre-S,S-dioksittir, $\text{NC}(\text{N})=\text{S}(=\text{O})=\text{O}$:



Böylece kükürdün üç çift bağı vardır ve ortaklanmamış elektron çifti yoktur. Formal yük kontrolü şöyledir:

Atom	Bağ yapmayan elektronlar	Bağ mertebeleri toplamı	Formal yük
S	0	6	$6 - 0 - 6 = 0$
C	0	4	$4 - 0 - 4 = 0$
Her N	2	3	$5 - 2 - 3 = 0$
Her O	4	2	$6 - 4 - 2 = 0$
Her H	0	1	$1 - 0 - 1 = 0$

Yapı, 24 bağ elektronu ve bağ yapmayan 12 elektron içerir; bunların toplamı gereken 36 elektronu verir.

5.4

VSEPR modelinde çoklu bir bağ, **tek bir elektron bölgesi** olarak sayılır. Modelin özellikle 5.3'teki yerleşmiş, formal yükleri sıfır olan yapıya uygulanması şu sonuçları verir:

Kısım	Merkez atom	Bağ bölgeleri	Ortaklanmamış elektron çiftleri	VSEPR türü	Öngörülen geometri ve seçenek
5.4a	S	3	0	AX_3	b) düzlem üçgen
5.4b	C	3	0	AX_3	b) düzlem üçgen
5.4c	Her N	3	1	AX_3E	a) üçgen piramidal

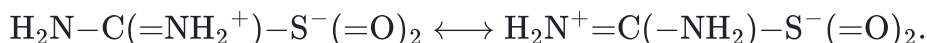
Seçeneklerdeki "düzlem üçgen", yaygın olarak **üçgen düzlemsel** diye adlandırılan geometridir.

5.5

Deneyisel çizim, kükürt çevresinin piramidal ve $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ kısmının düzlemsel olduğunu gösterir. Formal yükleri sıfır olan yapı tek başına bu özellikleri açıklamaz.

Bu yapıdan başlayarak karbon-kükürt π -elektron çiftini kükürt üzerine taşıyınız ve azotun ortaklanmamış elektron çiftlerinden birini bir karbon-azot π bağı oluşturmak üzere aktarınız. Bu işlem, atomların yer değiştirmedeği bir rezonans elektron hesabıdır.

Tiyoüre-S,S-dioksit için uygun bir rezonans katkı yapısı çifti şöyledir:



Bunların SMILES gösterimleri $\text{NC}([=\text{NH}_2^+])[\text{S}^-](=\text{O})=\text{O}$ ve $[\text{NH}_2^+=\text{C}(\text{N})[\text{S}^-](=\text{O})=\text{O}]$ şeklindedir.

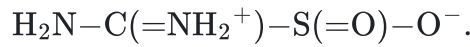
Her bir katkı yapısını eksiksiz çizmek için:

- Kükürdün karbona **tek bağla**, her bir oksijene ise **çift bağla** bağlayınız.
- Kükürde **bir ortaklanmamış elektron çifti ve -1 formal yük** veriniz.
- Karbonu azotlardan birine çift bağla bağlayınız. Bu azotun iki N-H bağı vardır, **ortaklanmamış elektron çifti yoktur** ve formal yükü +1'dir.
- Karbonu diğer azota tek bağla bağlayınız. Bu azotun iki N-H bağı ve **bir ortaklanmamış elektron çifti** vardır.
- Her oksijene **iki ortaklanmamış elektron çifti** veriniz.
- İki azot atomunun rollerini değiştirerek ikinci katkı yapısını elde ediniz.

Sıfırdan farklı formal yükler şu şekilde doğrulanır:

$$FC(S) = 6 - 2 - 5 = -1, \quad FC(N_{\text{çift bağla bağlı}}) = 5 - 0 - 4 = +1.$$

İlgili diğer katkı yapılarında negatif formal yük oksijen üzerinde yer alır. Bunlardan biri tiyoüre-S,S-dioksittir, $NC(=NH_2^+)S(=O)[O^-]$:



Burada kükürdün yine **bir ortaklanmamış elektron çifti** vardır, ancak formal yükü sıfırdır:

$$FC(S) = 6 - 2 - 4 = 0.$$

Tek bağla bağlı oksijenin üç ortaklanmamış elektron çifti ve -1 yükü vardır; çift bağla bağlı oksijenin ise iki ortaklanmamış elektron çifti vardır. İki azotun rollerini ve iki oksijenin rollerini birbirinden bağımsız olarak değiştirmek, **bu türden dört katkı yapısı** verir.

Bu rezonans betimlemeleri geometriyi açıklar:

- **Kükürt:** Bağlı üç komşu atom ve bir ortaklanmamış elektron çifti, AX_3E türünde, üçgen piramidal bir çevre oluşturur.
- **Karbon:** Üç bağ bölgesi, üçgen düzlemsel bir çevre oluşturur.
- **Azot:** Azot-karbon-azot grubu boyunca delokalizasyon, her iki karbon-azot bağına da kısmi çift bağ karakteri kazandırır. Azot çevrelerinin düzlemsel olması, gerekli orbital örtüşmesine olanak tanır.
- **Birbirlerine göre yönelim:** Bu katkı yapılarındaki tekli karbon-kükürt bağı, deneysel olarak gösterilen, aynı düzlemde olmayan düzenlenmeye olanak tanır. Lewis yapıları ve temel VSEPR modeli, dihedral açının 65° olan sayısal değerini belirlemez.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

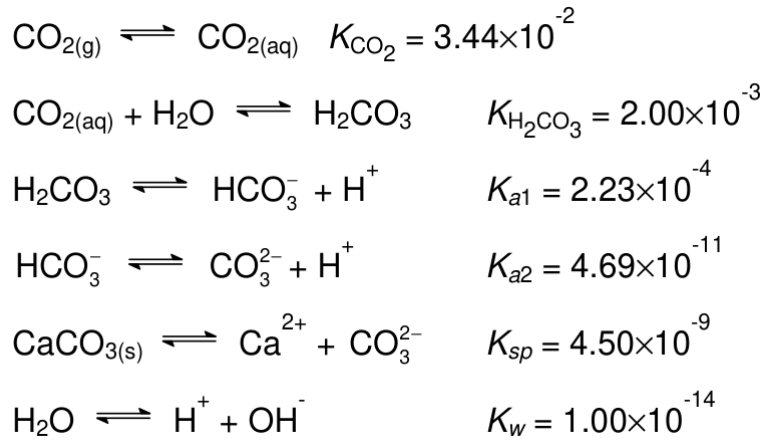
Soru 6: Suyun Alkalinitesi ve CO₂'nin Çözünürlüğü

Suyun Alkalinitesi ve CO₂'nin Çözünürlüğü

Suyun H^+ iyonlarını kabul etme kapasitesine alkalinite denir. Alkalinite, su arıtımında ve doğal suların kimyası ile biyolojisinde önemlidir. Genel olarak, sudaki alkaliniteden sorumlu bazik türler HCO_3^- , CO_3^{2-} ve OH^- 'dir. pH değerinin 7'nin altında olduğu durumlarda sudaki H^+ , alkaliniteyi önemli ölçüde azaltır. Dolayısıyla, alkaliniteye katkıda bulunan tek türlerin HCO_3^- , CO_3^{2-} ve OH^- olduğu bir ortamda alkaliniteyi veren tam denklem şu şekilde ifade edilebilir:

$$\text{alkalinite} = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+]$$

Farklı türlerin alkaliniteye katkıları pH'a bağlıdır. İlgili kimyasal denklemler ve denge sabitleri (298 K'de) aşağıda gösterilmiştir:



Not: Hesaplamalar gösterilmelidir.

6.1 Doğal sular (nehir veya göl suyu) genellikle çözünmüş CO_2 içerir. $[\text{H}^+] = 1.00 \times 10^{-7} \text{ M}$ olan bir sudaki $[\text{H}_2\text{CO}_3] : [\text{HCO}_3^-] : [\text{CO}_3^{2-}]$ oranı şöyle olacaktır:

$$(a) : 1.00 : (b).$$

(a) ve (b)'yi hesaplayınız.

6.2 Atmosferdeki gaz hâlindeki CO_2 , havayla dengede bulunan suyun alkalinitesine katkıda bulunan bir bileşen olarak kabul edilebilir. $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ ve 298 K'de, % 0.0360 (mol oranı) CO_2 içeren kirlenmemiş havayla dengede bulunan saf sudaki $\text{CO}_2 (\text{aq})$ derişimini (mol dm^{-3}) hesaplayınız. (Standart basıncın $= 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ olduğunu varsayınız.)

Bu soruyu çözemediyseniz sonraki hesaplamalar için $\text{CO}_2 (\text{aq})$ derişiminin $1.11 \times 10^{-5} \text{ M}$ olduğunu varsayınız.

CO_2 'nin sudaki çözünürlüğü (S) şu şekilde tanımlanabilir:

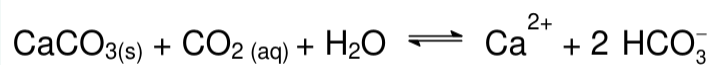
$$S = [\text{CO}_2 (\text{aq})] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}].$$

Atmosferik CO_2 'nin, 298 K ve $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ 'da kirlenmemiş havayla dengede bulunan sudaki çözünürlüğü alkaliniteye bağlı olarak değişir.

6-3 Atmosferik CO_2 'nin saf sudaki çözünürlüğünü (mol dm^{-3}) bulunuz. Suyun ayrışmasını ihmal ediniz.

6.4 Atmosferik CO_2 'nin $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ derişimindeki bir NaOH çözeltisindeki çözünürlüğünü (mol dm^{-3}) bulunuz.

298 K ve $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ 'da kirlenmemiş hava, CaCO_3 ile doymuş doğal suyla dengededir. Aşağıdaki temel denge kurulabilir:



6.5 Yukarıdaki denklemin denge sabitini hesaplayınız.

Bu soruyu çözemediyseniz sonraki hesaplamalar için denge sabitinin $K_{eq} = 5.00 \times 10^{-5}$ olduğunu varsayınız.

6.6 Atmosferik CO_2 ile dengede bulunan, CaCO_3 ile doymuş doğal sudaki Ca^{2+} derişimini (mg dm^{-3}) hesaplayınız.

Bu soruyu çözümediyseniz sonraki hesaplamalar için $\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) = 40.1 \text{ mg dm}^{-3}$ derişimini varsayınız.

6.7 Yukarıdaki çözeltinin alkalinitesini (mol/L) bulunuz.

6.8 CaCO_3 ile doymuş bir yer altı gölünde suyun CO_2 içeriğı yüksektir. Bu göldeki Ca^{2+} derişiminin 100 mg dm^{-3} kadar yüksek olduğı bulunmuştur. Gölün ve üzerindeki havanın kapalı bir sistem oluşturduğunu varsayarak, bu Ca^{2+} içeriğıyle dengede bulunan havadaki CO_2 'nin etkin basıncını (Pa) hesaplayınız.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

Sonuçlarda, belirtildiğı üzere **6-3**'te suyun ayrışması dışında, verilen tüm dengeler dikkate alınmıştır. Parantez içindeki alternatif değerlerde $[\text{HCO}_3^-] \approx 2[\text{Ca}^{2+}]$ yaklaşımı kullanılmıştır.

- **6.1:** $a = 4.48 \times 10^{-4}$, $b = 4.69 \times 10^{-4}$; dolayısıyla oran $4.48 \times 10^{-4} : 1.00 : 4.69 \times 10^{-4}$ olur.
- **6.2:** $[\text{CO}_2(\text{aq})] = 1.24 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$.
- **6-3:** $S = 1.48 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$.
- **6.4:** $S = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$.
- **6.5:** $K_{\text{eq}} = 4.28 \times 10^{-5}$.
- **6.6:** $[\text{Ca}^{2+}] = 20.7 \text{ mg dm}^{-3}$ (yaklaşım kullanıldığında 20.4 mg dm^{-3}).
- **6.7:** Alkalinite = $1.03 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (yaklaşım kullanıldığında $1.02 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$).
- **6.8:** $p_{\text{CO}_2} = 4.25 \times 10^3 \text{ Pa}$ (yaklaşım kullanıldığında $4.26 \times 10^3 \text{ Pa}$).

Çözüm

Aşağıda kullanılan türlerin adları ve SMILES gösterimleri şöyledir:

Tür ve adı	SMILES
CO_2 , karbon dioksit	<chem>O=C=O</chem>
H_2O , su	<chem>O</chem>
H_2CO_3 , karbonik asit	<chem>O=C(O)O</chem>
HCO_3^- , hidrojen karbonat (bikarbonat) iyonu	<chem>O=C(O)[O-]</chem>
CO_3^{2-} , karbonat iyonu	<chem>O=C([O-])[O-]</chem>
H^+ , hidrojen iyonu (proton)	<chem>[H+]</chem>
OH^- , hidroksit iyonu	<chem>[OH-]</chem>
Ca^{2+} , kalsiyum iyonu	<chem>[Ca+2]</chem>
Na^+ , sodyum iyonu	<chem>[Na+]</chem>
CaCO_3 , kalsiyum karbonat	<chem>[Ca+2].[O-]C(=O)[O-]</chem>
NaOH , sodyum hidroksit	<chem>[Na+].[OH-]</chem>

Tuzların iyonlarını birbirinden ayrı gösteren SMILES gösterimleri, kristal örgülerini betimlemez. SMILES ayrıca gaz hâli ile sulu çözelti hâlini veya sulu çözeltideki solvatasyonu belirtmez; H^+ , solvatlanmış proton için kullanılan geleneksel kısa gösterimdir.

Derişimlerin mol dm^{-3} cinsinden olduğu ve standart derişimin birim değeri aldığı kabulüyle ideal çözelti denge ifadelerini kullanınız. Saf suyun ve katı kalsiyum karbonatın aktiviteleri birdir. Kütle dönüşümleri için $M(\text{Ca}) = 40.1 \text{ g mol}^{-1}$ alınız.

6.1

İki asit ayrışması şu bağıntıları verir:

$$K_{a1} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}, \quad K_{a2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]}.$$

Bikarbonat derişimi 1.00 olacak şekilde normalize edildiğinde,

$$a = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{1.00 \times 10^{-7}}{2.23 \times 10^{-4}} = 4.48 \times 10^{-4},$$

$$b = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{4.69 \times 10^{-11}}{1.00 \times 10^{-7}} = 4.69 \times 10^{-4}.$$

Dolayısıyla belirtilen hidrojen iyonu derişiminde, bu üç tür arasında bikarbonat açık ara baskındır.

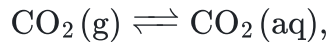
6.2

Karbon dioksitin mol kesri ve kısmi basıncı şöyledir:

$$y_{\text{CO}_2} = \frac{0.0360}{100} = 3.60 \times 10^{-4},$$

$$p_{\text{CO}_2} = y_{\text{CO}_2}P = (3.60 \times 10^{-4})(1.01 \times 10^5) = 36.36 \text{ Pa}.$$

Şu denge için



verilen denge sabitinde basıncın standart basınca oranı kullanılır:

$$K_{\text{CO}_2} = \frac{[\text{CO}_2(\text{aq})]/c^\circ}{p_{\text{CO}_2}/p^\circ}, \quad c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Dolayısıyla,

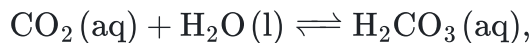
$$[\text{CO}_2(\text{aq})] = (3.44 \times 10^{-2}) \frac{36.36}{1.01 \times 10^5} (1 \text{ mol dm}^{-3}) = 1.2384 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

$$[\text{CO}_2(\text{aq})] = 1.24 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

Bu değeri, çözülmüş tüm karbon türlerinin toplamı değil, moleküler hâlde çözülmüş karbon dioksitin derişimidir.

6-3

Hidratasyon dengesi şöyledir:



dolayısıyla

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = K_{\text{H}_2\text{CO}_3}[\text{CO}_2(\text{aq})] = (2.00 \times 10^{-3})(1.2384 \times 10^{-5}) = 2.4768 \times 10^{-8} \text{ M}.$$

Şu tanımları yapalım:

$$h = [\text{H}^+], \quad A = K_{a1}[\text{H}_2\text{CO}_3] = 5.523264 \times 10^{-12} \text{ M}^2.$$

Böylece

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{A}{h}, \quad [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{a2}A}{h^2}.$$

Suyun ayrışması ihmal edildiğinde, elektriksel nötrlük şu koşulu gerektirir:

$$h = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{A}{h} + \frac{2K_{a2}A}{h^2}.$$

İkinci ayrışma çok küçük olduğundan ilk yaklaşım olarak

$$h \simeq \sqrt{A} = 2.3502 \times 10^{-6} \text{ M}.$$

Nitekim,

$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{K_{a2}}{h} \simeq 2.00 \times 10^{-5},$$

bu da söz konusu yaklaşımı doğrular. Küçük karbonat terimi de hesaba katıldığında,

$$[\text{HCO}_3^-] = 2.35012 \times 10^{-6} \text{ M}, \quad [\text{CO}_3^{2-}] = 4.68981 \times 10^{-11} \text{ M}.$$

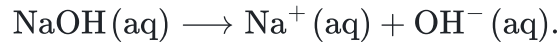
Böylece

$$\begin{aligned} S &= 1.2384 \times 10^{-5} + 2.4768 \times 10^{-8} + 2.35012 \times 10^{-6} + 4.68981 \times 10^{-11} \\ &= 1.47589 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

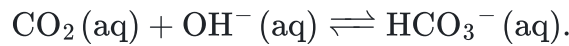
$$\boxed{S = 1.48 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}}$$

6.4

Sodyum hidroksit tamamen ayrışır:



Atmosferik karbon dioksit, başlıca şu tepkime yoluyla hidroksiti tüketir:



Bu nedenle son hidroksit derişimi, başlangıçtaki analitik sodyum hidroksit derişimine eşit değildir.

Korunan sodyum derişimi şöyledir:

$$[\text{Na}^+] = 1.00 \times 10^{-3} \text{ M}.$$

Aynı atmosferle dengede bulunması, $[\text{CO}_2 \text{ (aq)}]$, $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ ve A 'yı yukarıda bulunan değerlere sabitler.

Elektriksel nötrlük şu bağıntıyı verir:

$$[\text{Na}^+] + h = \frac{A}{h} + \frac{2K_{a2}A}{h^2} + \frac{K_w}{h}.$$

Böylece

$$1.00 \times 10^{-3} = \frac{A + K_w}{h} + \frac{2K_{a2}A}{h^2} - h.$$

Eşdeğer biçimde,

$$h^3 + (1.00 \times 10^{-3})h^2 - (A + K_w)h - 2K_{a2}A = 0.$$

Pozitif kök şöyledir:

$$h = 5.62533 \times 10^{-9} \text{ M},$$

buradan

$$\begin{aligned} &= 9.81856 \times 10^{-4} \text{ M}, \\ [\text{CO}_3^{2-}] &= 8.18602 \times 10^{-6} \text{ M}, \\ [\text{OH}^-] &= 1.77767 \times 10^{-6} \text{ M}. \end{aligned}$$

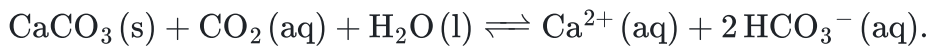
Dolayısıyla,

$$\begin{aligned} S &= 1.2384 \times 10^{-5} + 2.4768 \times 10^{-8} + 9.81856 \times 10^{-4} + 8.18602 \times 10^{-6} \\ &= 1.00245 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

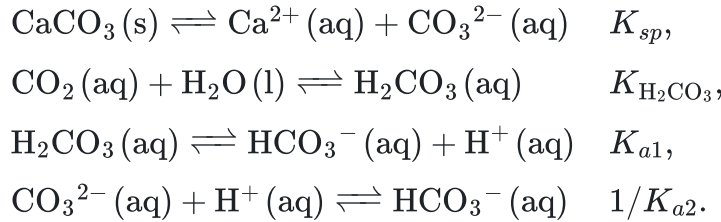
$$\boxed{S = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}}$$

6.5

İstenen denkleştirilmiş tepkime şöyledir:



Bu tepkime, aşağıdaki dengelerin toplanmasıyla elde edilir:



Tepkimeler toplandığında denge sabitleri çarpılır; dolayısıyla

$$K_{\text{eq}} = \frac{K_{sp}K_{\text{H}_2\text{CO}_3}K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{(4.50 \times 10^{-9})(2.00 \times 10^{-3})(2.23 \times 10^{-4})}{4.69 \times 10^{-11}}.$$

$$\boxed{K_{\text{eq}} = 4.28 \times 10^{-5}}$$

Aktiviteler cinsinden ifadesi şöyledir:

$$K_{\text{eq}} = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}}a_{\text{HCO}_3^-}^2}{a_{\text{CO}_2(\text{aq})}}.$$

Burada benimsenen derişim kabulüyle hesaplamalarda kullanılan ifade şöyledir:

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-]^2}{[\text{CO}_2(\text{aq})]}.$$

6.6

$x = [\text{Ca}^{2+}]$ yazalım. Bikarbonat baskın anyon ise elektriksel nötrlük şu bağıntıyı verir:

$$[\text{HCO}_3^-] \simeq 2x.$$

Bu durumda temel dengeden

$$K_{\text{eq}} \simeq \frac{x(2x)^2}{[\text{CO}_2(\text{aq})]},$$

dolayısıyla

$$x \simeq \left(\frac{K_{eq}[\text{CO}_2(\text{aq})]}{4} \right)^{1/3} = \left(\frac{(4.27932 \times 10^{-5})(1.2384 \times 10^{-5})}{4} \right)^{1/3} = 5.09791 \times 10^{-4} \text{ M.}$$

Bu yaklaşımla

$$[\text{Ca}^{2+}] \simeq (5.09791 \times 10^{-4})(40.1)(10^3) = \boxed{20.4 \text{ mg dm}^{-3}}.$$

Verilen tüm dengeleri dikkate almak için tam yük denkliğini

$$2x + h = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-],$$

şu bağıntılarla birlikte kullanınız:

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{A}{h}, \quad [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{a2}A}{h^2}, \quad x = \frac{K_{sp}h^2}{K_{a2}A}.$$

Yerine koyma işlemi tek bir denklem verir:

$$\frac{2K_{sp}h^2}{K_{a2}A} + h = \frac{A + K_w}{h} + \frac{2K_{a2}A}{h^2}.$$

Bu denklemin pozitif çözümü şöyledir:

$$h = 5.45130 \times 10^{-9} \text{ M}, \quad x = 5.16232 \times 10^{-4} \text{ M.}$$

Buna karşılık gelen anyon derişimleri şöyledir:

$$\begin{aligned} &= 1.01320 \times 10^{-3} \text{ M}, \\ [\text{CO}_3^{2-}] &= 8.71702 \times 10^{-6} \text{ M}, \\ [\text{OH}^-] &= 1.83442 \times 10^{-6} \text{ M}. \end{aligned}$$

Böylece tüm dengelerin hesaba katıldığı hesaplama şu sonucu verir:

$$\boxed{[\text{Ca}^{2+}] = (5.16232 \times 10^{-4})(40.1)(10^3) = 20.7 \text{ mg dm}^{-3}}.$$

Bikarbonatın baskın olduğu yaklaşımı, bu sonuçtan yaklaşık 1.25% daha düşük bir değer verir.

6.7

6.6'daki yük denkliği yeniden düzenlendiğinde,

$$[\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] = 2[\text{Ca}^{2+}].$$

Dolayısıyla, belirtilen kalsiyum karbonat–karbon dioksit–su sistemi için,

$$\text{alkalinite} = 2[\text{Ca}^{2+}].$$

Tüm dengelerin hesaba katıldığı sonuç kullanıldığında,

$$\text{alkalinite} = 2(5.16232 \times 10^{-4}) = 1.03246 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1},$$

$$\boxed{\text{alkalinite} = 1.03 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}}.$$

Bunun yerine yaklaşık kalsiyum derişimi kullanıldığında,

$$\boxed{\text{alkalinite} \simeq 1.02 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}}.$$

6.8

Ölçülen kalsiyum derişimini dönüştürelim:

$$x = [\text{Ca}^{2+}] = \frac{100 \times 10^{-3} \text{ g dm}^{-3}}{40.1 \text{ g mol}^{-1}} = 2.49377 \times 10^{-3} \text{ M.}$$

Kalsiyum karbonata doygunluk, karbonat derişimini belirler:

$$D = [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{sp}}{x} = \frac{4.50 \times 10^{-9}}{2.49377 \times 10^{-3}} = 1.80450 \times 10^{-6} \text{ M.}$$

İkinci asit ayrışmasından,

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{Dh}{K_{a2}}.$$

Dolayısıyla tam yük denkleği şöyledir:

$$2x + h = \frac{Dh}{K_{a2}} + 2D + \frac{K_w}{h},$$

veya

$$\left(\frac{D}{K_{a2}} - 1 \right) h^2 - (2x - 2D)h + K_w = 0.$$

Soruda belirtilen yüksek CO_2 içeriğine sahip suya karşılık gelen kök şu değerleri verir:

$$h = 1.29536 \times 10^{-7} \text{ M,} \quad [\text{HCO}_3^-] = 4.98397 \times 10^{-3} \text{ M.}$$

Artık 6.5'teki denge, moleküler hâlde çözünmüş karbon dioksiti belirler:

$$[\text{CO}_2(\text{aq})] = \frac{x[\text{HCO}_3^-]^2}{K_{eq}} = \frac{(2.49377 \times 10^{-3})(4.98397 \times 10^{-3})^2}{4.27932 \times 10^{-5}} = 1.44755 \times 10^{-3} \text{ M.}$$

Henry yasası uygulandığında,

$$p_{\text{CO}_2} = p^\circ \frac{[\text{CO}_2(\text{aq})]/c^\circ}{K_{\text{CO}_2}} = (1.01 \times 10^5) \frac{1.44755 \times 10^{-3}}{3.44 \times 10^{-2}} = 4.25007 \times 10^3 \text{ Pa.}$$

$$\boxed{p_{\text{CO}_2} = 4.25 \times 10^3 \text{ Pa}}$$

Daha basit olan $[\text{HCO}_3^-] \simeq 2x$ yaklaşımıyla,

$$p_{\text{CO}_2} \simeq p^\circ \frac{4x^3}{K_{eq}K_{\text{CO}_2}} = \boxed{4.26 \times 10^3 \text{ Pa}}.$$

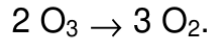
Suyun üzerindeki gaz boşluğunun hacmi gerekli değildir: sulu fazın denge bileşimi, gerekli denge kısmi basıncını belirler.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

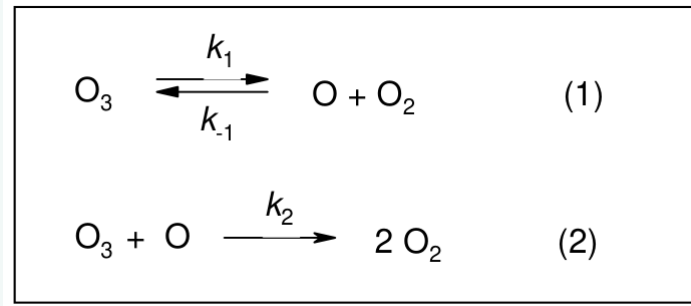
Soru 7: Ozonun Kinetik Davranışı

Ozon (O_3), oksijenin bir biçimidir. Stratosferin doğal bir bileşenidir ve burada yeryüzünü yaşamı yok eden morötesi ışınlımdan korur. Bu bölgede ışık soğurduğunda ozon, dioksijen moleküllerine dönüşür.

Ozonun bozunmasının toplam tepkimesi için,



Önerilen mekanizmalardan biri şu şekilde ifade edilir:



Burada k_1 , k_{-1} ve k_2 hız sabitleridir.

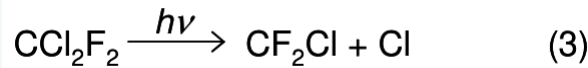
7.1 Yukarıdaki mekanizmaya göre, 2. basamağın tersinmez olduğunu varsayarak, t anında O_3 , O_2 ve O oluşumu (veya tüketimi) için diferansiyel hız denklemleri nelerdir?

7.2 Uygun varsayımlar yapılarak hız yasasının elde edilmesi basitleştirilebilir. O atomlarının derişiminin hızla dengeye ulaştığı varsayılırsa, bu derişim (1) tepkimesinin denge sabiti kullanılarak verilebilir. İkinci basamak hız belirleyicidir. Bu denge yaklaşımı altında, O_3 tüketimi için diferansiyel hız denklemini O_2 ve O_3 derişimlerinin bir fonksiyonu olarak türetiniz.

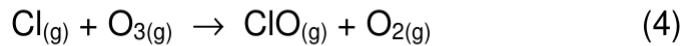
7.3 Sıklıkla yapılan bir diğer varsayım, oksijen atomlarının oluşum ve tüketim hızlarının eşit olduğudur (buna kararlı hâl denir). Kararlı hâl yaklaşımı altında, yani $d[\text{O}]/dt = 0$ iken, hız denkleminin aşağıdaki gibi olduğunu gösteriniz:

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = \frac{2k_1k_2[\text{O}_3]^2}{k_{-1}[\text{O}_2] + k_2[\text{O}_3]}.$$

Üst atmosferde ozonun yok edilmesine ($2 \text{O}_3 \rightarrow 3 \text{O}_2$) yol açan yollardan biri Freonlar tarafından katalizlenir. Örneğin, CCl_2F_2 (Freon-12) üst atmosfere taşındığında, CCl_2F_2 'nin morötesi ışıkla fotolizi aşağıdaki tepkimeye göre Cl atomlarının oluşmasına yol açabilir:



7.4 Klor atomu, ozonun yok edilmesinde katalizör olarak işlev görebilir. Cl ile katalizlenen bir mekanizmanın ilk yavaş basamağı aşağıdaki gibi önerilmektedir:



İki basamaklı bir mekanizma varsayarak mekanizmanın ikinci basamağını öneriniz.

7.5 Ozonun Cl ile katalizlenen yok edilme tepkimesinin aktivasyon enerjisi 2.1 kJ mol^{-1} iken, katalizör bulunmadığında tepkimenin aktivasyon enerjisi 14.0 kJ mol^{-1} 'dir. 25°C 'de katalizlenen tepkimenin hız sabitinin katalizlenmeyen tepkimeninkine oranını tahmin ediniz. Her iki tepkime için frekans faktörünün aynı olduğunu varsayınız.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

• 7.1

$$\begin{aligned}\frac{d[\text{O}_3]}{dt} &= -k_1[\text{O}_3] + k_{-1}[\text{O}][\text{O}_2] - k_2[\text{O}_3][\text{O}], \\ \frac{d[\text{O}_2]}{dt} &= k_1[\text{O}_3] - k_{-1}[\text{O}][\text{O}_2] + 2k_2[\text{O}_3][\text{O}], \\ \frac{d[\text{O}]}{dt} &= k_1[\text{O}_3] - k_{-1}[\text{O}][\text{O}_2] - k_2[\text{O}_3][\text{O}].\end{aligned}$$

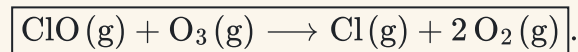
- 7.2 İleri ve geri yöndeki denge hızları doğrudan birbirini götürerek şekilde alındığında,

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \frac{[\text{O}_3]^2}{[\text{O}_2]}.$$

• 7.3

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = \frac{2k_1 k_2 [\text{O}_3]^2}{k_{-1}[\text{O}_2] + k_2[\text{O}_3]}.$$

• 7.4



• 7.5

$$\frac{k_{\text{cat}}}{k_{\text{uncat}}} \approx 1.2 \times 10^2$$

—yaklaşık 120 olan boyutsuz bir oran.

Çözüm

Mekanizmada yer alan kimyasal türler aşağıda tanımlanmıştır.

Formül	Adı	SMILES
O ₃	Ozon	O=[O+][O-]
O ₂	Dioksijen	O=O
O	Oksijen atomu	[O]
Cl	Klor atomu	[Cl]
ClO	Klor monoksit radikali	Cl[O]
CCl ₂ F ₂	Diklorodiflorometan (Freon-12)	FC(F)(Cl)Cl
CF ₂ Cl	Klorodiflorometil radikali	F[C](F)Cl

Ozonun SMILES gösterimi, rezonansa katkıda bulunan yapılardan birini betimler; gerçek molekül, eşdeğer oksijen–oksijen bağlarına sahip açısal bir yapıdadır. Bu SMILES gösterimleri, dioksijenin triplet temel hâli de dâhil olmak üzere elektronik spin durumlarını belirtmez. (3) tepkimesinde gösterilen fotoliz, karbon–klor bağının homolitik olarak kırılmasını içerir; bağ elektronlarından biri radikal parçacıkların her birine gider.

7.1

Elementer tepkimeler



için tepkime olaylarının hızlarını şöyle tanımlayalım:

$$v_1 = k_1[\text{O}_3], \quad v_{-1} = k_{-1}[\text{O}][\text{O}_2], \quad v_2 = k_2[\text{O}_3][\text{O}].$$

(1) basamağının ileri yöndeki her bir gerçekleşmesinde bir ozon molekülü tüketilir ve bir oksijen atomu ile bir dioksijen molekülü oluşur. Ters yöndeki gerçekleşmenin etkileri bunun zıddıdır. (2) basamağının her bir gerçekleşmesinde bir ozon molekülü ile bir oksijen atomu tüketilir ve iki dioksijen molekülü oluşur. Dolayısıyla,

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{O}_3]}{dt} &= -v_1 + v_{-1} - v_2, \\ \frac{d[\text{O}_2]}{dt} &= v_1 - v_{-1} + 2v_2, \\ \frac{d[\text{O}]}{dt} &= v_1 - v_{-1} - v_2. \end{aligned}$$

Yerine koyma işlemi, cevaplarda verilen üç açık denklemi verir.

Atom denkliğini kontrol etmek için,

$$\frac{d}{dt}(3[\text{O}_3] + 2[\text{O}_2] + [\text{O}]) = 0.$$

Derişimler mol L^{-1} cinsinden ifade edilirse, k_1 'in birimi s^{-1} iken, k_{-1} ve k_2 'nin birimleri $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ 'dir.

7.2

(1) basamağındaki denge için,

$$k_1[\text{O}_3] = k_{-1}[\text{O}][\text{O}_2],$$

dolayısıyla

$$K_c = \frac{[\text{O}][\text{O}_2]}{[\text{O}_3]} = \frac{k_1}{k_{-1}}, \quad [\text{O}]_{\text{eq}} = \frac{k_1[\text{O}_3]}{k_{-1}[\text{O}_2]}.$$

Denge hızlarının doğrudan birbirini götürmesini sağlayan $v_1 = v_{-1}$ eşitliği 7.1'deki ozon denkliğine uygulandığında

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = v_2 = k_2[\text{O}_3][\text{O}]_{\text{eq}}.$$

elde edilir. Böylece,

$$\boxed{-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\text{O}_3]^2}{k_{-1} [\text{O}_2]}}.$$

Bu ifade ozona göre ikinci dereceden, dioksijene göre ise eksi birinci derecedendir. Burada kullanılan denge hızlarının birbirini götürmesi, bir sonraki kısımda uygulanan kararlı hâl koşulundan farklıdır.

7.3

Oksijen atomları için kararlı hâl koşulu şöyledir:

$$0 = \frac{d[\text{O}]}{dt} = k_1[\text{O}_3] - (k_{-1}[\text{O}_2] + k_2[\text{O}_3])[\text{O}].$$

Bunun sonucunda,

$$[\text{O}]_{\text{ss}} = \frac{k_1[\text{O}_3]}{k_{-1}[\text{O}_2] + k_2[\text{O}_3]}.$$

Aynı koşul şu şekilde yazılabilir:

$$v_1 - v_{-1} = v_2.$$

Bu ifade ozon denkleğinde yerine konulduğunda,

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = v_1 - v_{-1} + v_2 = 2v_2.$$

Böylece,

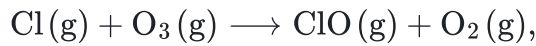
$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = 2k_2[\text{O}_3][\text{O}]_{\text{ss}} = \frac{2k_1k_2[\text{O}_3]^2}{k_{-1}[\text{O}_2] + k_2[\text{O}_3]}.$$

İki çarpanının kökeni stokiyometriktir: (2) basamağı bir ozon molekülünü tüketirken, (1) basamağı üzerinden gerçekleşen net ileri tepkime, (2) basamağında kullanılan oksijen atomunu yerine koymak için bir başka ozon molekülünü tüketir.

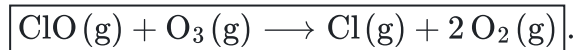
7.4

İkinci basamak, klor monoksit ara ürününü tüketmeli, klor katalizörünü yeniden oluşturmali ve toplam $2 \text{O}_3 \longrightarrow 3 \text{O}_2$ tepkimesini tamamlamalıdır.

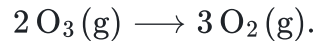
Verilen ilk basamak,



gerekli toplam tepkimeden çıkarıldığında şu elde edilir:



Bu iki basamak toplandığında hem Cl hem de ClO birbirini götürür ve geriye



kalır. Önerilen basamakta bir klor atomu ve dört oksijen atomu korunur. Klor yeniden oluştuğu için katalizördür; klor monoksit ise oluşup daha sonra tüketildiği için bir ara üründür.

7.5

Arrhenius denklemi şöyledir:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right).$$

Frekans faktörlerinin eşit olduğu varsayıldığından,

$$\frac{k_{\text{cat}}}{k_{\text{uncat}}} = \exp\left(\frac{E_{a,\text{uncat}} - E_{a,\text{cat}}}{RT}\right).$$

Aktivasyon enerjisi farkı ve sıcaklık şöyledir:

$$\Delta E_a = (14.0 - 2.1) \text{ kJ mol}^{-1} = 11900 \text{ J mol}^{-1},$$

$$T = 25 + 273.15 = 298.15 \text{ K}.$$

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

$$\frac{k_{\text{cat}}}{k_{\text{uncat}}} = \exp \left[\frac{11900 \text{ J mol}^{-1}}{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298.15 \text{ K})} \right] = e^{4.8007} = 121.6.$$

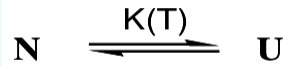
Dolayısıyla,

$$\boxed{\frac{k_{\text{cat}}}{k_{\text{uncat}}} \approx 1.2 \times 10^2}.$$

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 8: Protein Katlanması

Çoğu protein, doğal ve açılmış biçimleriyle dengede bulunan diğer kararlı ara türlerin kayda değer derişimleri olmaksızın, genellikle yalnızca iki biçimde bulunur: doğal biçim (N) ve ısı ya da kimyasal olarak denatüre edildiklerinde aldıkları açılmış biçim (U). Bu proteinler için katlanma-açılma dengesi aşağıdaki basit kimyasal denklemle açıklanabilir:



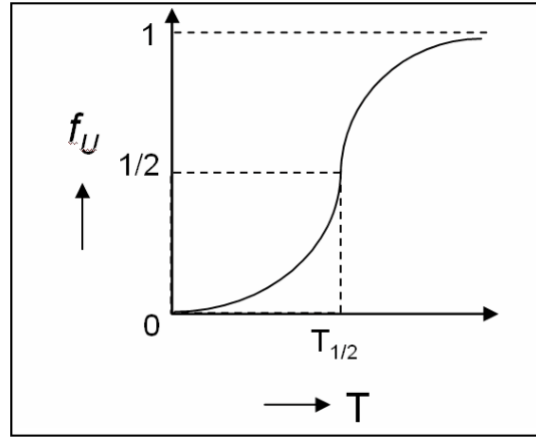
Burada N ve U, sırasıyla proteinin katlanmış hâlini (doğal hâlini) ve açılmış hâlini (denatüre hâlini) gösterir. $K(T)$, T mutlak sıcaklığında bu sürecin denge sabitidir.

8.1 Doğal ve denatüre hâller dengede eşit oranlarda bulunduğunda sürecin denge sabiti nedir?

8.2 Doğal ve denatüre hâller dengede eşit oranlarda bulunduğunda sürecin standart serbest enerji değişimi ($\Delta G^\circ(T)$) nedir? Yanıtınızı SI birimleriyle ifade ediniz.

8.3 $(C_N)_{\text{eq}}$ ve $(C_U)_{\text{eq}}$, sırasıyla çözeltideki N ve U'nun denge derişimlerini, C ise proteinin toplam derişimini gösteriyorsa, denge koşullarında toplam proteinin açılmış olan kesri $f_U = (C_U)_{\text{eq}}/C$ ile verilir. f_U için denge sabiti K cinsinden bir ifade türetiniz. Tüm işlemleri yanıt kâğıdında gösteriniz.

Bir protein, çözeltinin sıcaklığı artırılarak denatüre edildiğinde, açılmış protein kesri aşağıdaki şekilde gösterildiği gibi sıcaklıkla artar.



Denatürasyon eğrisinin orta noktası $f_U = \frac{1}{2}$ ve $T = T_{1/2}$ ile verilir. Bu sıcaklık genellikle denatürasyon sıcaklığı olarak adlandırılır. $T_{1/2}$ 'den yüksek sıcaklıklarda $f_U, \frac{1}{2}$ 'nin üzerine çıkarken, $T_{1/2}$ 'den düşük sıcaklıklarda $f_U, \frac{1}{2}$ 'nin altına iner.

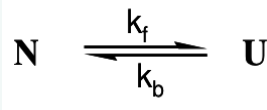
8.4 $T_{1/2}$ 'nin altındaki ve üzerindeki sıcaklıklarda $\Delta G^\circ(T)$ 'nin işareti nedir? Yanıtınızı aşağıdaki seçeneklerden seçiniz.

- a) $T_{1/2}$ 'nin hem altında hem de üzerinde negatiftir.
- b) $T_{1/2}$ 'nin hem altında hem de üzerinde pozitifdir.
- c) $T_{1/2}$ 'nin altında pozitif, üzerinde ise negatiftir.
- d) $T_{1/2}$ 'nin altında negatif, üzerinde ise pozitifdir.

8.5 Sıcaklık (i) $T_{1/2}$ 'nin üzerine çıkarıldığında ve (ii) $T_{1/2}$ 'nin altına düşürüldüğünde sürecin standart Gibbs serbest enerji değişimi nasıl değişir? Yanıtınızı aşağıdaki seçeneklerden seçiniz.

- a) Her iki durumda da azalır.
- b) Her iki durumda da artar.
- c) $T_{1/2}$ 'nin üzerine çıkıldığında artar, altına inildiğinde ise azalır.
- d) $T_{1/2}$ 'nin üzerine çıkıldığında azalır, altına inildiğinde ise artar.

Bir proteinin açılma ve yeniden katlanma kinetiği son zamanlarda yoğun biçimde çalışılan bir araştırma alanı hâline gelmiştir. Sürecin kimyasal denklemini aşağıdaki gibi yeniden yazabiliriz:



Burada k_f ve k_b , sırasıyla ileri ve geri tepkimelerin hız sabitlerini gösterir; hem ileri hem de geri süreçlerin birinci dereceden kinetiğe uyan elementer basamaklar olduğu varsayılmaktadır.

8.6 Yukarıda özetlenen protein katlanma-açılma sürecini açıklamak için kullanılan basit kimyasal denklem ve elementer kinetik basamaklar için denge sabiti K ile hız sabitleri k_f ve k_b arasındaki ilişki nedir?

8.7 Toplam süreç için, yani dC_U/dt için, yalnızca hız sabitleri, C_U ve $(C_U)_{eq}$ cinsinden bir hız yasası türetiniz.

Cevaplar

- 8.1: $K = 1$, boyutsuzdur.
- 8.2: $\Delta G^\circ(T) = 0 \text{ J mol}^{-1}$.
- 8.3: $f_U = \frac{K}{1 + K}$.
- 8.4: (c) – $T_{1/2}$ 'nin altında pozitif, üzerinde negatiftir.
- 8.5: (d) – $T_{1/2}$ 'deki değerine göre, ΔG° orta noktanın üzerine ısıtıldığında azalır, altına soğutulduğunda artar.
- 8.6: $K = \frac{k_f}{k_b}$.
- 8.7: $\frac{dC_U}{dt} = (k_f + k_b)[(C_U)_{eq} - C_U]$.

Çözüm

Çözüm boyunca ileri süreç açılmaz: $N \rightarrow U$. Simgeler, aynı proteinin doğal ve açılmış konformasyonlarını gösterir. Proteinin moleküler yapısı belirtilmediğinden, ona tek bir SMILES gösterimi atanamaz; sıradan SMILES gösterimi de katlanma konformasyonunu tanımlamaz.

8.1

İki hâlli $N \rightleftharpoons U$ dengesi için burada kullanılan derişim modelindeki denge sabiti şöyledir:

$$K(T) = \frac{(C_U)_{eq}}{(C_N)_{eq}}.$$

Eşit oranlar eşit derişimler anlamına geldiğinden,

$$K(T) = 1.$$

Bu oran ve dolayısıyla K boyutsuzdur.

8.2

Standart tepkime Gibbs enerjisi ile denge sabiti arasında şu ilişki vardır:

$$\Delta G^\circ(T) = -RT \ln K(T).$$

$K = 1$ kullanıldığında,

$$\Delta G^\circ(T) = -RT \ln 1 = 0 \text{ J mol}^{-1}.$$

8.3

Toplam protein derişiminin korunumu şu bağıntıyı verir:

$$C = (C_N)_{eq} + (C_U)_{eq}.$$

Şu bağıntı geçerlidir:

$$(C_U)_{eq} = K(C_N)_{eq},$$

Bu nedenle açılmış protein kesri şöyledir:

$$\begin{aligned} f_U &= \frac{(C_U)_{eq}}{(C_N)_{eq} + (C_U)_{eq}} \\ &= \frac{K(C_N)_{eq}}{(1 + K)(C_N)_{eq}} \\ &= \boxed{\frac{K}{1 + K}}. \end{aligned}$$

Eşdeğer olarak,

$$K = \frac{f_U}{1 - f_U}.$$

8.4

Denatürasyon orta noktasının altında,

$$f_U < \frac{1}{2} \implies K = \frac{f_U}{1 - f_U} < 1.$$

Dolayısıyla $\ln K < 0$ olur ve $R, T > 0$ olduğundan,

$$\Delta G^\circ(T) = -RT \ln K > 0.$$

Orta noktanın üzerinde,

$$f_U > \frac{1}{2} \implies K > 1 \implies \Delta G^\circ(T) < 0.$$

Bu nedenle yanıt **(c)**'dir:

$$\boxed{\begin{cases} \Delta G^\circ(T) > 0, & T < T_{1/2}, \\ \Delta G^\circ(T) = 0, & T = T_{1/2}, \\ \Delta G^\circ(T) < 0, & T > T_{1/2}. \end{cases}}$$

8.5

$T_{1/2}$ 'de, iki hâlde eşit sayıda molekül bulunması $K = 1$ ve $\Delta G^\circ = 0$ olmasını sağlar.

(i) $T_{1/2}$ 'nin üzerine ısıtmak açılmış protein kesrini artırır ve $K > 1$ olur. Sonuç olarak, $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ negatif olur: **orta noktadaki değerine göre azalır.**

(ii) $T_{1/2}$ 'nin altına soğutmak açılmış protein kesrini azaltır ve $K < 1$ olur. Sonuç olarak, ΔG° pozitif olur: **orta noktadaki değerine göre artar.**

Böylece kastedilen seçenek şudur:

$$\boxed{(d)}.$$

8.6

Birinci dereceden ileri ve geri tepkimelerin hızları şöyledir:

$$r_f = k_f C_N, \quad r_b = k_b C_U.$$

Dengede bu hızlar eşittir:

$$k_f (C_N)_{eq} = k_b (C_U)_{eq}.$$

Yeniden düzenlendiğinde,

$$K = \frac{(C_U)_{eq}}{(C_N)_{eq}} = \frac{k_f}{k_b}.$$

Birinci dereceden her iki hız sabitinin SI birimi de s^{-1} olduğundan, oranları boyutsuzdur.

8.7

Sabit sıcaklıkta, açılmış proteinin net oluşum hızı şöyledir:

$$\frac{dC_U}{dt} = k_f C_N - k_b C_U.$$

Toplam protein derişimi korunur:

$$C_N + C_U = C.$$

$C_N = C - C_U$ yerine konulduğunda,

$$\frac{dC_U}{dt} = k_f C - (k_f + k_b) C_U.$$

Dengede türev sıfır olur; dolayısıyla

$$k_f C = (k_f + k_b) (C_U)_{eq}.$$

C elendiğinde istenen hız yasası elde edilir:

$$\frac{dC_U}{dt} = (k_f + k_b) [(C_U)_{eq} - C_U].$$

Bu ifade, C_U 'nin denge değerinin altındayken artacağını ve üzerindeyken azalacağını doğru biçimde öngörür. Derişimler mol m^{-3} cinsinden verildiğinde, hızın birimi $\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$ olur.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.