

IChO 2013

Teorik sorular ve çözümler · Moskova, Rusya · 8 teori sorusu, tam çözümleriyle

eulersolve.org/icho/2013/

Soru 1: Klatrat silahı

Yaşayan tüm insanları tek atışta öldürebilen tek silah

Okyanusların ve denizlerin tabanlarında, metan hidratlar olarak adlandırılan klatrat bileşikleri hâlinde çok büyük metan rezervleri bulunur. Bu rezervler çıkarılarak enerji kaynağı veya organik sentez için ham madde olarak kullanılabilir. Ancak bilim insanları, okyanus sıcaklığının yükselmesiyle hidratların kendiliğinden bozunması olasılığından ciddi biçimde endişe duymaktadır. Atmosfere yeterli miktarda metan salınırsa, sera etkisi nedeniyle okyanusların daha hızlı ısınacağı ve bunun klatratların bozunmasını daha da hızlandıracağı düşünülmektedir. Oluşan metan-hava karışımının patlaması ve/veya atmosferin bileşimindeki değişiklikler nedeniyle tüm canlıların nesli tükenebilir. Bu kıyamet senaryosuna klatrat silahı adı verilir.



Sabit bileşimli bir metan hidratın 1.00 g miktarı, 25 °C sıcaklıkta ve atmosfer basıncında (101.3 kPa) bozunduğunda 205 cm³ metan açığa çıkar.

1.1 Metan hidratın CH₄ · n H₂O formülündeki n değerini (tam sayı olmak zorunda değildir) belirleyiniz.

Gerçek metan hidrat, CH₄ · 6 H₂O bileşimine yakın, stokiyometrik olmayan bir bileşime sahiptir. Atmosfer basıncında metan hidrat –81 °C sıcaklıkta bozunur. Ancak yüksek basınçlarda (örneğin okyanus tabanında) çok daha yüksek sıcaklıklarda kararlıdır.

Metan hidratın bozunması sonucunda gaz hâlinde metan ve sıcaklığa bağlı olarak katı veya sıvı su oluşur.

1.2 1 mol CH₄ · 6 H₂O'nun katı su (buz), H₂O (s), oluşturarak bozunmasının denklemini yazınız.

Bu sürecin entalpisi 17.47 kJ mol⁻¹ değerindedir. Entalpilerin sıcaklığa ve basınca bağlı olmadığını, hidratın bozunması sırasındaki hacim değişiminin açığa çıkan metanın hacmine eşit olduğunu ve metanın ideal gaz olduğunu varsayınız.

1.3 Metan hidratın metan ve buza bozunması, –5 °C sıcaklıkta hangi dış basınçta gerçekleşir?

1.4 Metan hidratların saf sıvı suda kararlı olabileceği mümkün olan en küçük derinlik nedir?

Bu soruyu yanıtlamak için önce metan hidratın sıvı suyla bir arada bulunabileceği en düşük sıcaklığı çıkarmalısınız. Doğru cevabı seçiniz.

☐ 272.9 K ☐ 273.15 K ☐ 273.4 K

Rusya'nın ve dünyanın en büyük tatlı su gölü olan Baykal Gölü'nün tabanındaki büyük metan hidrat birikimleri, Temmuz 2009'da «Mir-2» adlı derin dalış aracının mürettebatı tarafından keşfedilmiştir. 1400 m derinlikten yukarı çıkılırken metan hidrat örnekleri 372 m derinlikte bozunmaya başlamıştır.

1.5 Baykal Gölü'nde 372 m derinlikteki sıcaklığı belirleyiniz. Buzun erime entalpisi 6.01 kJ mol^{-1} değerindedir.

Dünya üzerindeki hidratlarda bulunan toplam metan miktarı en az $5 \cdot 10^{11}$ tondur.

1.6 Bu miktarda metan atmosferdeki oksijenle tepkimeye girerek yanarsa Dünya atmosferi kaç derece ısınır?

Metanın yanma entalpisi -889 kJ mol^{-1} , Dünya atmosferinin toplam ısı kapasitesi ise yaklaşık $4 \cdot 10^{21} \text{ J K}^{-1}$ değerindedir.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **1.1:** $n \approx 5.74$.
- **1.2:** $\text{CH}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O (s)} \rightarrow \text{CH}_4 \text{ (g)} + 6 \text{H}_2\text{O (s)}$.
- **1.3:** $P \approx 2.25 \text{ MPa}$, mutlak basınç.
- **1.4:** 272.9 K seçeneğini işaretleyiniz. En küçük derinlik $h_{\min} \approx 252 \text{ m}$, yani yaklaşık 250 m'dir.
- **1.5:** $T \approx 277.3 \text{ K} \approx 4.2 \text{ }^\circ\text{C}$.
- **1.6:** $\Delta T \approx 7 \text{ K}$, yaklaşık $7 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık artışına eşdeğerdir.

Çözüm

Aşağıda kullanılan moleküler türler metan C, su O, dioksijen O=O ve karbondioksit O=C=O'dur. Metan hidrat, ayrı bir molekül değil, uzanımlı bir klatrat örgüsüdür. Bağlantısız SMILES gösterimi C.O.O.O.O.O.O, yaklaşık $\text{CH}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ bileşimini belirtir; ancak su kafeslerini veya hidrojen bağlarını betimlemez. SMILES ayrıca sıvı su ile buzı birbirinden ayırt etmez.

Standart sabitleri ve yaklaşımları

$$R = 8.31446 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad \rho_{\text{water}} = 1.00 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}, \quad g = 9.81 \text{ m s}^{-2},$$

$M(\text{CH}_4) = 16.04 \text{ g mol}^{-1}$ ve $M(\text{H}_2\text{O}) = 18.015 \text{ g mol}^{-1}$ molar kütleleriyle birlikte kullanınız.

Aşağıdaki tüm basınçlar mutlaktır.

1.1

Açığa çıkan metanın madde miktarı ideal gaz denkleminde elde edilir:

$$\nu_{\text{CH}_4} = \frac{PV}{RT} = \frac{(101.3 \times 10^3 \text{ Pa})(205 \times 10^{-6} \text{ m}^3)}{(8.31446 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298.15 \text{ K})} = 8.3771 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Hidratın her formül birimi bir metan molekülü içerir. Dolayısıyla kütlesi şu eşitliği sağlar:

$$1.00 \text{ g} = \nu_{\text{CH}_4} [M(\text{CH}_4) + nM(\text{H}_2\text{O})].$$

Buna göre,

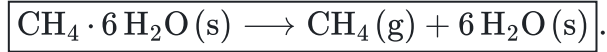
$$n = \frac{\frac{1.00}{8.3771 \times 10^{-3}} - 16.04}{18.015} = 5.7359,$$

dolayısıyla

$$\boxed{n = 5.74}.$$

1.2

Bir mol hidrat, bir mol metan ve altı mol su açığa çıkarır:



Metan ve buz oluşturan bu bozunma için,

$$\Delta_r H_{\text{ice}} = +17.47 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

1.3

Bozunma dengesi eğrisi boyunca Clapeyron denklemi şu bağıntıyı verir:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_r H}{T \Delta_r V}.$$

Bir mol hidrat için bir mol metan açığa çıkar. Belirtilen hacim yaklaşımı altında,

$$\Delta_r V = \frac{RT}{P}.$$

Böylece,

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta_r H}{R} \frac{dT}{T^2}.$$

Entalpi sabit alınarak integral alındığında,

$$\boxed{\ln \frac{P}{P_0} = \frac{\Delta_r H}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)}.$$

Bilinen denge noktası şöyledir:

$$T_0 = 273.15 - 81 = 192.15 \text{ K}, \quad P_0 = 101.3 \text{ kPa}.$$

-5°C sıcaklıkta $T = 268.15 \text{ K}$ olduğundan,

$$P = (101.3 \text{ kPa}) \exp \left[\frac{17470}{8.31446} \left(\frac{1}{192.15} - \frac{1}{268.15} \right) \right].$$

Buna göre,

$$P = 2.247 \times 10^3 \text{ kPa} \approx 2.25 \text{ MPa}.$$

Bu denge değerinin üzerindeki bir basınç, gaz hâlindeki bozunma ürününe göre çok daha az hacim kaplayan hidratın oluşumunu destekler.

1.4

En küçük derinlik, hidratın bozunma sınırının buz–sıvı su erime sınırıyla kesiştiği yerde ortaya çıkar. Daha düşük basınçlarda, hidratı kararlı kılmak için gereken sıcaklıklarda su donmuş hâlde kalır.

Buz, aynı miktardaki sıvı sudan daha fazla hacim kaplar. Bu nedenle,

$$\Delta V_{\text{fus}} = V_{\text{liquid}} - V_{\text{ice}} < 0,$$

ve erime eğrisinin eğimi şöyledir:

$$\frac{dT_m}{dP} = \frac{T_m \Delta V_{\text{fus}}}{\Delta H_{\text{fus}}} < 0.$$

Dolayısıyla basınç, erime sıcaklığını 273.15 K'nin altına düşürür. Uygun seçenek şudur:

$$T_m = 272.9 \text{ K}.$$

Bu sınırdaki denge basıncı, buz oluşturan bozunma kullanılarak hesaplanabilir:

$$P_m = (101.3 \text{ kPa}) \exp \left[\frac{17470}{8.31446} \left(\frac{1}{192.15} - \frac{1}{272.9} \right) \right] = 2.5753 \times 10^6 \text{ Pa}.$$

Hidrostatik basınç, yüzeydeki atmosfer basıncını da içerir:

$$P_m = P_{\text{atm}} + \rho g h_{\text{min}}.$$

Buradan,

$$h_{\text{min}} = \frac{2.5753 \times 10^6 - 1.013 \times 10^5}{(1.00 \times 10^3)(9.81)} \text{ m} = 252.2 \text{ m}.$$

Böylece,

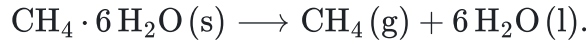
$$h_{\text{min}} \approx 252 \text{ m} \approx 250 \text{ m}.$$

1.5

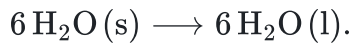
372 m derinlikte dış basınç şöyledir:

$$P_{372} = P_{\text{atm}} + \rho g h = 101300 + (1000)(9.81)(372) = 3.75062 \times 10^6 \text{ Pa}.$$

Burada bozunma ürünleri sıvı su içerir:



Bu bozunmanın entalpisini elde etmek için 1.2'deki tepkimeye altı mol buzun erimesini ekleyiniz:



Hess yasasına göre, bir mol hidrat başına,

$$\Delta_r H_{\text{liquid}} = 17.47 + 6(6.01) = 53.53 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Buz ve sıvı su oluşturan bozunma eğrisinin kolları, 1.4'te kullanılan sınırdaki birleşir:

$$T_m = 272.9 \text{ K}, \quad P_m = 2.5753 \times 10^6 \text{ Pa}.$$

Sıvı su kolu boyunca integral alındığında,

$$\ln \frac{P_{372}}{P_m} = \frac{\Delta_r H_{\text{liquid}}}{R} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right).$$

T için çözüldüğünde,

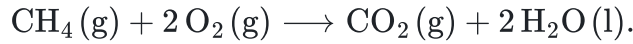
$$T = \left[\frac{1}{272.9} - \frac{8.31446}{53530} \ln \left(\frac{3.75062 \times 10^6}{2.5753 \times 10^6} \right) \right]^{-1} \approx 277.32 \text{ K}.$$

Buna göre,

$$t = T - 273.15 \approx 4.17 \text{ } ^\circ\text{C} \approx 4.2 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

1.6

Ürün olarak sıvı suyun oluştuğu denkleştirilmiş yanma denklemi şöyledir:



Verilen metan kütlesi şöyledir:

$$m = 5 \times 10^{11} \text{ tons} = 5 \times 10^{17} \text{ g}.$$

Madde miktarı şöyledir:

$$\nu_{\text{CH}_4} = \frac{5 \times 10^{17} \text{ g}}{16.04 \text{ g mol}^{-1}} = 3.1172 \times 10^{16} \text{ mol}.$$

Açığa çıkan ısı şöyledir:

$$Q = \nu_{\text{CH}_4} |\Delta_c H| = (3.1172 \times 10^{16})(889 \times 10^3) = 2.7712 \times 10^{22} \text{ J}.$$

Bu ısının atmosfere aktarıldığı kabul edilirse,

$$\Delta T = \frac{Q}{C_{\text{atm}}} = \frac{2.7712 \times 10^{22} \text{ J}}{4 \times 10^{21} \text{ J K}^{-1}} = 6.93 \text{ K}.$$

Toplam metan miktarının ve ısı kapasitesinin yaklaşık değerler olduğu göz önüne alındığında,

$$\Delta T \approx 7 \text{ K},$$

bu, belirtilen metan miktarı için yaklaşık $7 \text{ } ^\circ\text{C}$ sıcaklık artışına eşdeğerdir.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 2: Fotosentezi bileşenlerine ayırmak – Hill tepkimesi

Fotosentez araştırmalarının tarihinde, bu çok karmaşık süreç hakkındaki bilgimize büyük katkılar sağlayan çığır açıcı deneyler yapılmıştır. Bu deneylerden biri, 1930'larda İngiliz biyokimyacı Robert Hill tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu soruda, onun bazı verilerini daha yakın tarihli deneylerin verileriyle birlikte ele alacağız.

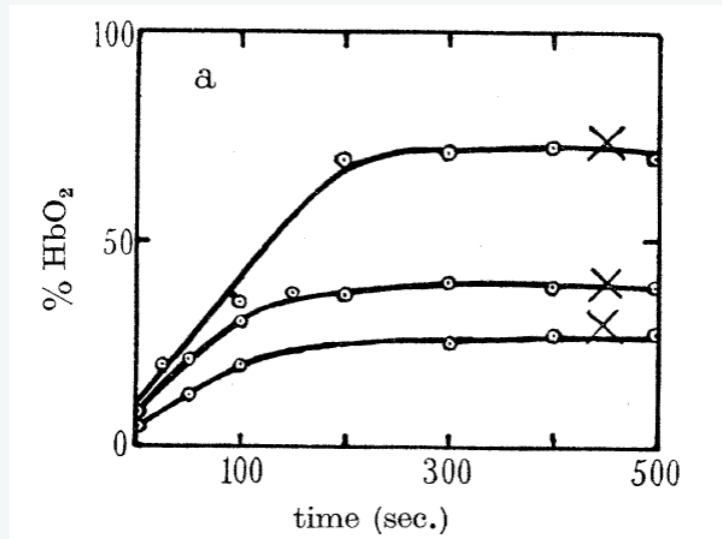
2.1 Bitkilerde, ışık altında, karbon dioksit karbondihidratlara ($\{\text{CH}_2\text{O}\}$ ile gösterilsin) indirgenir ve oksijen üretilir. Bitkilerde fotosentezin toplam denklemini yazınız.

Fotosentezin büyük bir bölümü, bitki hücrelerinde bulunan ve ışığı soğuran madde olan klorofili içeren organellerde, yani kloroplastlarda gerçekleşir. Hill, yaprakları sakkaroz çözeltilerinde öğütürerek kloroplastları hücrelerden izole etmiştir. Hücrelerden ayrılmış kloroplastlar, CO_2

varlığında bile ışık altında oksijen üretmemiştir. Ancak Hill, kloroplast süspansiyonuna potasyum ferrioksalat $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ (aşırı miktarda potasyum oksalat ile birlikte) eklediğinde, CO_2 olmadan bile ışık altında oksijen açığa çıktığını gözlemlemiştir.

2.2 Hill'in deneyi, fotosentez sırasında oksijenin kaynağının belirlenmesini sağlamıştır. Bitki hücrelerindeki fotosentezde ve hücrelerden ayrılmış kloroplastlardaki tepkimede (Hill tepkimesi) yükseltgenin ve indirgenin formüllerini yazınız.

Hill, açığa çıkan oksijenin miktarını, moleküler oksijenin tamamını 1 : 1 oranında bağlayarak HbO_2 oluşturan kas hemoglobini (Hill bunu Hb ile göstermiştir) kullanarak ölçmüştür. Hb 'nin başlangıç derişimi $0.6 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ idi. Farklı ferrioksalat derişimlerine karşılık gelen kinetik eğriler şekilde gösterilmiştir (üstteki eğri $2.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ derişimine karşılık gelmektedir).



Bağlanmış hemoglobinin HbO_2 payının (başlangıçtaki Hb miktarına göre) zamanın fonksiyonu olarak değişimi. Çarpı işaretleri tepkimenin sonunu göstermektedir

(Hill'in özgün makalesinden Şekil 2a: R. Hill. İzole kloroplastların ürettiği oksijen. – Proc. R. Soc. B, 1939, c. 127, s. 192-210.)

2.3 a. Şekilden, tepkimenin sonundaki Fe / O_2 mol oranını tahmin ediniz. Hb 'den gelen demiri hesaba katmayınız.

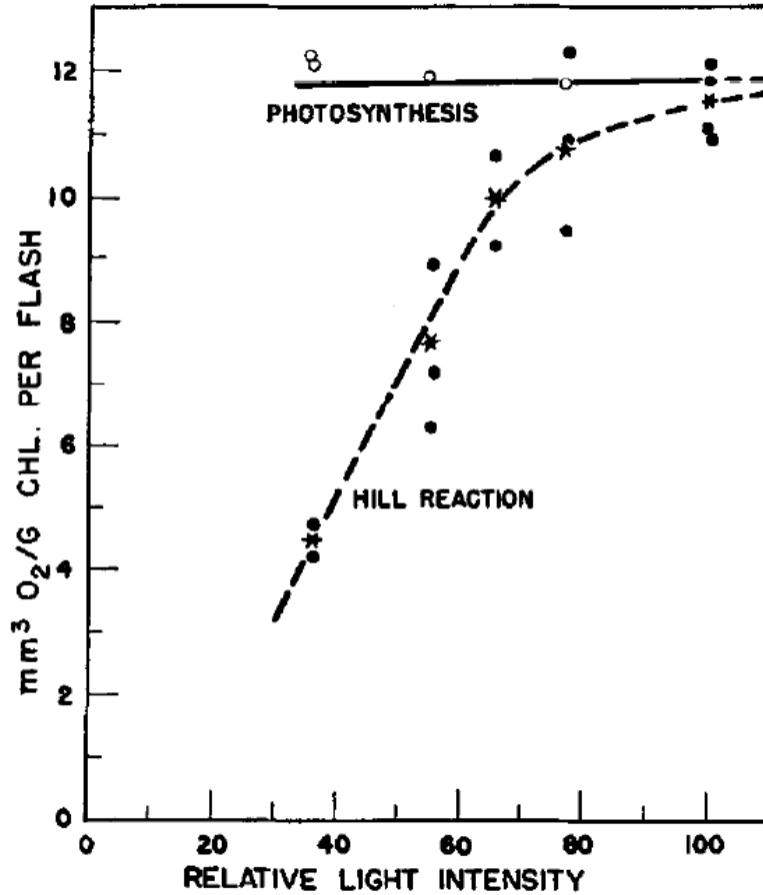
b. Yüksek verimle gerçekleştiğini varsayarak Hill tepkimesinin denklemini yazınız.

c. Standart elektrot potansiyelleri tablosunu kullanarak, $T = 298 \text{ K}$, oksijen basıncı 1 mm Hg , $pH = 8$ ve diğer türlerin standart derişimleri için Hill tepkimesinin Gibbs enerjisini belirleyiniz. Bu tepkime, söz konusu koşullarda kendiliğinden gerçekleşir mi?

Yarı tepkime	$E^\circ, \text{ V}$
$O_2 + 4 H^+ + 4 e \longrightarrow 2 H_2O$	+1.23
$CO_2 + 4 H^+ + 8 e \longrightarrow \{CH_2O\} + H_2O$	-0.01
$Fe^{3+} + e \longrightarrow Fe^{2+}$	+0.77
$Fe^{3+} + 3 e \longrightarrow Fe^0$	-0.04
$[Fe(C_2O_4)_3]^{3-} + e \longrightarrow [Fe(C_2O_4)_3]^{4-}$	+0.05
$[Fe(C_2O_4)_3]^{4-} + 2 e \longrightarrow Fe + 3 C_2O_4^{2-}$	-0.59

Günümüzde "Hill tepkimesi" adı, bitki hücrelerinin veya izole kloroplastların ışığa duyarlılaştırıcı etkisiyle, suyun karbon dioksit dışındaki herhangi bir yükseltgen tarafından fotokimyasal olarak yükseltgenmesini ifade eder.

Başka bir deneyde (1952), *Chlorella* alglerinde ışık flaşlarıyla başlatılan Hill tepkimesinde yükseltgen olarak asidik çözeltideki kinon kullanılmıştır. Deneysel veriler şekilde gösterilmiştir. Doğal fotosentez ve izole kloroplastlar için, bir gram klorofil başına ve bir flaş başına oksijen hacmi (10 °C sıcaklık ve 740 mm Hg basınçta, mm³ cinsinden), ışık şiddetinin fonksiyonu olarak belirlenmiştir. En yüksek oksijen veriminin doğal fotosentez ve Hill tepkimesi için aynı olduğu bulunmuştur.



(H. Ehrmantraut, E. Rabinovitch. Hill tepkimesinin kinetiği. – Archives of Biochemistry and Biophysics, 1952, c. 38, s. 67-84 kaynağından Şekil 1)

2.4 a. Fotokimyasal Hill tepkimesinin ışık şiddetine göre tepkime derecesini düşük ve yüksek ışık şiddetlerinde belirleyiniz. Her durum için şu üç değerden birini seçiniz: 0, 1 veya 2.

b. Hill tepkimesinin doygunluk sınırında, bir oksijen molekülünün oluşumuna kaç klorofil molekülü katılır? (Klorofilin molekül kütlesi yaklaşık 900 Da'dır).

Işıkla gerçekleşen redoks tepkimelerinin kuantum gereksinimi, bir elektronun indirgenden yükseltgene aktarılması için gereken ortalama ışık fotonu sayısı (tam sayı olmak zorunda değildir) olarak tanımlanır. İzole kloroplastlar, 0.503 mJ s⁻¹ enerji girdisine sahip tek renkli ışıkla (dalga boyu 672 nm) 2 saat boyunca ışınlanmış ve oluşan toplam oksijen hacmi 47.6 mm³ olmuştur (4. sorudaki koşulların aynısında).

2.5 Hill tepkimesinin kuantum gereksinimini hesaplayınız.

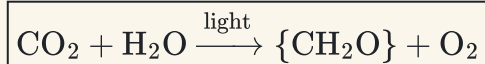
2.6 Yukarıdaki deneylerden (2.2 – 2.5 soruları) sonuçlar çıkarmaya çalışınız. İlgili kutuları işaretleyiniz.

	Evet	Hayır
Doğal fotosentezde, suyun yükseltgenmesi ve CO ₂ 'nin indirgenmesi farklı yerlerde gerçekleşir.		
Kloroplastlarda, O ₂ , CO ₂ 'den üretilir.		
Kloroplastlarda suyun yükseltgenmesi, ışıkla aydınlatılmayı gerektirir.		
Kloroplastlardaki klorofillerin çoğu, fotokimyasal O ₂ üretimine doğrudan katılır.		
İzole kloroplastlarda, soğurulan her foton bir elektronun aktarılmasına neden olur.		

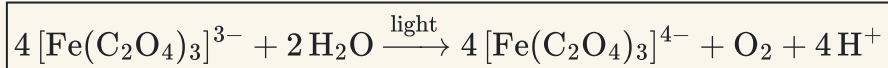
Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

• 2.1



- 2.2 Bitki hücrelerinde: yükseltgen CO₂, indirgen H₂O. Hill'in deneyinde: yükseltgen [Fe(C₂O₄)₃]³⁻, indirgen H₂O.
- 2.3(a) Grafik yaklaşık olarak $n(\text{Fe})/n(\text{O}_2) = 4.4$ verir. İdeal stokiometrik oran 4 : 1'dir.
- 2.3(b)



- 2.3(c) Yazıldığı biçimiyle bir mol O₂ üreten tepkimenin molü başına $\Delta_r G \approx +256 \text{ kJ mol}^{-1}$. Tepkime, belirtilen koşullarda **termodinamik olarak kendiliğinden gerçekleşmez**.
- 2.4(a) Düşük ışık şiddeti: 1 . Yüksek ışık şiddeti: 0 .
- 2.4(b) Doygunluk sağlayan her flaşta üretilen oksijen molekülü başına yaklaşık 2.2×10^3 klorofil molekülü.
- 2.5 Belirtilen enerji girdisi soğurulan ışık enerjisi olarak yorumlandığında, 2.55 aktarılan elektron başına foton.
- 2.6 Verilen sırayla: Evet; Hayır; Evet; Hayır; Hayır; yorumlamaya ilişkin aşağıda belirtilen sınırlamalar geçerlidir.

Bu cevaplardaki moleküler türlerin adları ve SMILES gösterimleri çözümün başında verilmiştir.

Çözüm

İlgili türler şunlardır:

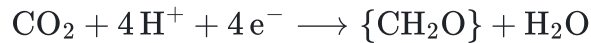
Formül	Ad	SMILES
CO ₂	Karbon dioksit	O=C=O
H ₂ O	Su	O
O ₂	Dioksijen	O=O
H ⁺	Hidrojen iyonu veya proton	[H+]
C ₂ O ₄ ²⁻	Oksalat iyonu	[O-]C(=O)C(=O)[O-]
[Fe(C ₂ O ₄) ₃] ³⁻	Tris(oksالات)ferrat(III) veya ferrioksalat	[Fe+3]123(<-[O-]C(=O)C(=O)[O-]->1)(<-[O-]C(=O)C(=O)[O-]->2)<-[O-]C(=O)C(=O)[O-]->3
[Fe(C ₂ O ₄) ₃] ⁴⁻	Tris(oksالات)ferrat(II)	[Fe+2]123(<-[O-]C(=O)C(=O)[O-]->1)(<-[O-]C(=O)C(=O)[O-]->2)<-[O-]C(=O)C(=O)[O-]->3

Demir komplekslerinin genişletilmiş SMILES gösterimlerinde, oksijenden demire doğru koordinatif bağlar için oklar kullanılmıştır. Her oksalat ligandı iki dişlidir ve yaklaşık oktahedral bir düzende altı oksijen donörü sağlar. Soruda belirli bir Δ veya Λ konfigürasyonu belirtilmemiştir ve burada da kodlanmamıştır. Bu bağ okları, redoks tepkimesindeki elektron akışını göstermez.

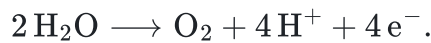
{CH₂O} gösterimi, tek bir molekülü değil, karbondioksit bileşim birimini ifade eder; dolayısıyla tek bir SMILES gösterimi yoktur. Benzer şekilde, yaklaşık molekül kütlesi 900 Da olan, türü belirtilmemiş klorofil de tek bir moleküler yapıyı tanımlamaz.

2.1 — Fotosentezin toplam denklemi

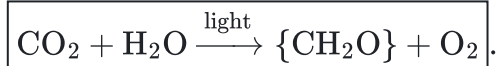
Karbon dioksit karbondihidrata indirgenirken su oksijene yükseltgenir. Denkleştirilmiş yarı tepkimeler şunlardır:



ve



Bu tepkimeler toplanıp elektronlar, protonlar ve bir su molekülü sadeleştirildiğinde şu denklem elde edilir:



Bu denklem, karbondihidrata katılan karbon atomu başına yazılmıştır.

2.2 — Yükseltgenler ve indirgenler

Yükseltgen elektron alır ve indirgenir; indirgen ise elektron verir ve yükseltgenir.

Sistem	Yükseltgen	İndirgen
Bitki hücrelerindeki toplam fotosentez	CO ₂	H ₂ O
Ferrioksalat ile Hill tepkimesi	[Fe(C ₂ O ₄) ₃] ³⁻	H ₂ O

Fotosentezde karbonun ortalama yükseltgenme basamağı, karbon dioksitteki +4'ten karbondi hidrat bileşim birimindeki 0'a düşer. Sudaki oksijenin yükseltgenme basamağı -2'den 0'a çıkar.

Hill'in deneyinde ferrioksalattaki demir merkezi bir elektron alarak +3 yükseltgenme basamağından +2'ye geçer. Elektronların ve açığa çıkan oksijenin kaynağı yine sudur. Karbon dioksit olmadan oksijen açığa çıkması, oksijen kaynağı olarak karbon dioksidin gerekli olmadığını gösterir.

2.3(a) — Deneyisel demir/oksijen oranı

Tepkimenin sonunda üstteki eğri, başlangıçtaki hemoglobinin yaklaşık 75%'inin oksijene bağlandığını göstermektedir. Bağlanma oranı 1 : 1 olduğundan,

$$c(\text{O}_2) \approx 0.75 c_0(\text{Hb}) = 0.75(0.6 \times 10^{-4}) = 4.5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Her ferrioksalat iyonu bir demir atomu içerdiğinden, ferrioksalatın sağladığı demirin başlangıç derişimi

$$c(\text{Fe}) = 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

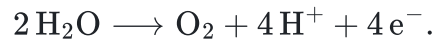
Böylece

$$\frac{n(\text{Fe})}{n(\text{O}_2)} \approx \frac{2.0 \times 10^{-4}}{4.5 \times 10^{-5}} = 4.4.$$

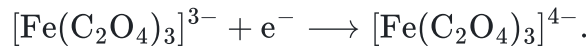
Dolayısıyla grafik, oksijen molekülü başına yaklaşık dört demir merkezinden oluşan ideal bir oranı destekler. 4 : 1 stokiyometri için teorik oksijen derişimi $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ 'tür; grafik bu miktarın yaklaşık 90%'ına karşılık gelir.

2.3(b) — Denkleştirilmiş Hill tepkimesi

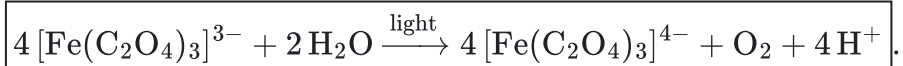
Sudan bir oksijen molekülünün oluşması dört elektron açığa çıkarır:



Bu nedenle, oksijen molekülü başına bulunduğu çıkarımı yapılan dört demir merkezinin her biri bir elektron alır:



Bu indirgenme yarı tepkimesi dört ile çarpılıp toplandığında şu denklem elde edilir:



Her iki tarafın toplam yükü -12'dir ve bütün atomlar denkleştirilmiştir.

2.3(c) — Belirtilen koşullarda Gibbs enerjisi

İlgili standart indirgenme potansiyelleri

$$E_{\text{ferrioksalat}}^\circ = +0.05 \text{ V}, \quad E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\circ = +1.23 \text{ V}.$$

Suyun yükseltgenmesiyle eşleşen ferrioksalat indirgenmesi için,

$$E_{\text{cell}}^\circ = 0.05 - 1.23 = -1.18 \text{ V}.$$

Yazıldığı biçimiyle tepkime başına dört elektron aktarılır. $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ kullanıldığında,

$$\Delta_r G^\circ = -4FE_{\text{cell}}^\circ = +455.4 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Tepkime bölümü

$$Q = \frac{a([\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-})^4 a(\text{H}^+)^4 (p_{\text{O}_2}/p^\circ)}{a([\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-})^4 a(\text{H}_2\text{O})^2}.$$

Belirtilen koşullarda komplekslerin aktiviteleri ve suyun aktivitesi birdir; ayrıca

$$a(\text{H}^+) = 10^{-8}, \quad \frac{p_{\text{O}_2}}{p^\circ} = \frac{1}{760}$$

olup burada $p^\circ = 1 \text{ atm}$ kullanılmıştır. Dolayısıyla,

$$Q = \frac{10^{-32}}{760}.$$

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

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= \Delta_r G^\circ + RT \ln Q \\ &= 455.4 + \frac{8.314(298)}{1000} \ln \left(\frac{10^{-32}}{760} \right) \\ &= \boxed{+256.4 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

Gibbs enerjisinin pozitif olması, kimyasal tepkimenin bu koşullarda kendiliğinden gerçekleşmediği anlamına gelir. Işık, tepkimeyi gerçekleştirmek için enerji sağlar.

2.4(a) — Işık şiddetine bağımlılık

Sabit süreli flaşlar için oksijen verimi, fotokimyasal tepkimenin I şiddetine nasıl yanıt verdiğini gösterir.

Düşük şiddette, Hill tepkimesi eğrisinin yükselen bölümü yaklaşık olarak doğrusaldır:

$$Y_{\text{O}_2} \propto I,$$

dolayısıyla görünür tepkime derecesi **1**'dir.

Yüksek şiddette eğri bir platoya yaklaşır. Şiddetin artırılması, oksijen veriminde esasen daha fazla artış sağlamaz:

$$Y_{\text{O}_2} \propto I^0,$$

dolayısıyla görünür tepkime derecesi **0**'dır.

2.4(b) — Oksijen molekülü başına klorofil molekülü sayısı

Doygunluk verimi yaklaşık olarak

$$V_{\text{O}_2} = 12 \text{ mm}^3$$

olup bu değer, gram klorofil başına ve flaş başınadır.

Deney koşullarının birimlerini dönüştürelim:

$$\begin{aligned} T &= 283.15 \text{ K}, \quad p = \frac{740}{760}(101325) = 9.866 \times 10^4 \text{ Pa}, \\ V_{\text{O}_2} &= 12 \times 10^{-9} \text{ m}^3. \end{aligned}$$

İdeal gaz denkleminde

$$n(\text{O}_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{(9.866 \times 10^4)(12 \times 10^{-9})}{8.314(283.15)} = 5.03 \times 10^{-7} \text{ mol}.$$

Bir gram klorofilin içerdiği klorofil miktarı yaklaşık olarak şöyledir:

$$n(\text{klorofil}) = \frac{1 \text{ g}}{900 \text{ g mol}^{-1}} = 1.11 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Molekül sayılarının oranı, mol miktarlarının oranına eşittir:

$$\frac{N(\text{klorofil})}{N(\text{O}_2)} = \frac{1.11 \times 10^{-3}}{5.03 \times 10^{-7}} \approx \boxed{2.2 \times 10^3}.$$

Dolayısıyla, doygunluk sağlayan her flaşa bir oksijen molekülünün üretilmesiyle yaklaşık 2200 klorofil molekülü ilişkilidir. Bu, etkin bir pigment/ürün oranıdır; bütün bu pigmentlerin oksijen oluşturan redoks kimyasını doğrudan gerçekleştirdiği anlamına gelmez.

2.5 — Kuantum gereksinimi

Sağlanan toplam ışık enerjisi

$$E_{\text{light}} = (0.503 \times 10^{-3} \text{ J s}^{-1})(2 \times 3600 \text{ s}) = 3.6216 \text{ J}.$$

Şu değerler kullanıldığında,

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}, \quad c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}, \quad N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1},$$

bir 672 nm fotonunun enerjisi

$$\varepsilon_\gamma = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6.626 \times 10^{-34})(2.998 \times 10^8)}{672 \times 10^{-9}} = 2.956 \times 10^{-19} \text{ J}.$$

Buna göre fotonların mol miktarı

$$n_\gamma = \frac{E_{\text{light}}}{N_A \varepsilon_\gamma} = 2.034 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

2.4'tekiyle aynı basınç ve sıcaklıkta,

$$n(\text{O}_2) = \frac{(9.866 \times 10^4)(47.6 \times 10^{-9})}{8.314(283.15)} = 1.995 \times 10^{-6} \text{ mol}.$$

Her oksijen molekülü, sudan aktarılan dört elektrona karşılık gelir:

$$n_e = 4n(\text{O}_2) = 7.979 \times 10^{-6} \text{ mol}.$$

Böylece kuantum gereksinimi

$$q = \frac{n_\gamma}{n_e} = \frac{2.034 \times 10^{-5}}{7.979 \times 10^{-6}} = \boxed{2.55 \text{ elektron başına foton}}.$$

Eşdeğer olarak, oluşan oksijen molekülü başına yaklaşık 10.2 foton gerekir. Bunun tersi olan elektron verimi, foton başına net aktarılan yaklaşık 0.392 elektrondur.

2.6 — Sonuçlar

İfade	İşaretlenecek kutu	Gerekçe
Doğal fotosentezde, suyun yükseltgenmesi ve CO ₂ 'nin indirgenmesi farklı yerlerde gerçekleşir.	Evet	Amaçlanan biyolojik yorum budur: suyun yükseltgenmesi tilakoit zarında, karbon fiksasyonu ise stromada gerçekleşir. Hill'in deneyi, oksijen açığa çıkışının alternatif bir elektron alıcısıyla gerçekleştirebildiğini gösterir.
Kloroplastlarda, O ₂ , CO ₂ 'den üretilir.	Hayır	Karbon dioksit olmadan oksijen açığa çıkar. Su, oksijen kaynağı ve elektron vericisidir.
Kloroplastlarda suyun yükseltgenmesi, ışıkla aydınlatılmayı gerektirir.	Evet	Gözlemlenen süreç fotokimyasaldır; 2.3(c)'de hesaplanan pozitif Gibbs enerjisi, sürecin enerji girdisine gereksinimiyle tutarlıdır.

İfade	İşaretlenecek kutu	Gerekçe
Kloroplastlardaki klorofillerin çoğu, fotokimyasal O ₂ üretimine doğrudan katılır.	Hayır	Büyük pigment/oksijen oranı, çok sayıda klorofil molekülünün uyarılma enerjisini toplayıp çok daha az sayıdaki tepkime merkezine aktarmasıyla tutarlıdır.
İzole kloroplastlarda, soğurulan her foton bir elektronun aktarılmasına neden olur.	Hayır	2.5'teki enerjinin soğurulan enerji olarak yorumlanması durumunda, net aktarılan elektron başına yaklaşık 2.55 foton gerekir; bu da foton başına yalnızca yaklaşık 0.392 elektron verir.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

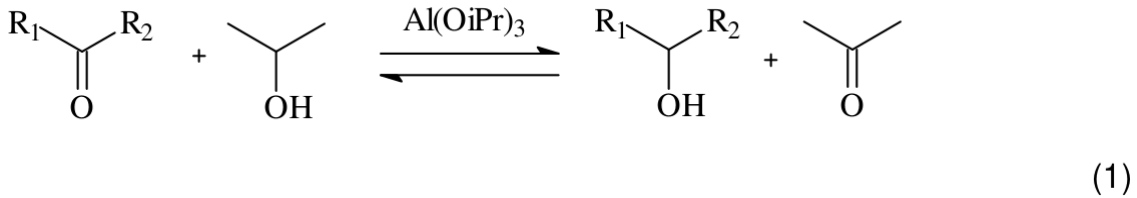
Soru 3: Meerwein-Schmidt-Ponndorf-Verley tepkimesi

3.3'teki tabloda A–F, altı yapıyı okuma sırasına göre tanımlamak için editör tarafından eklenmiş etiketlerdir.

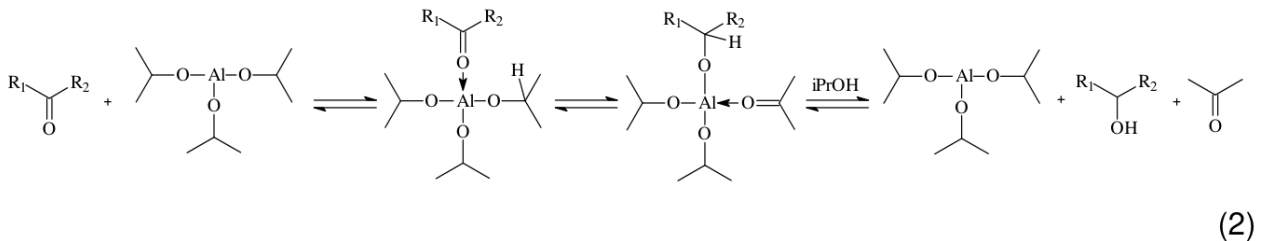
SORU 3

Meerwein-Schmidt-Ponndorf-Verley tepkimesi

Meerwein-Schmidt-Ponndorf-Verley (MSPV) tepkimesi, karbonil bileşiklerinin alkollere indirgenmesinde yararlı bir yöntemdir. Bu tepkimede karbonil bileşikleri, alüminyum veya diğer metallerin alkoksitleri varlığında düşük molekül kütleli alkollerle indirgenir:



Tepkime mekanizması, karbonil bileşiğinin alüminyum alkoksit tarafından koordine edilmesini, kompleksin iç koordinasyon küresinde hidrür aktarımını ve ardından transalkoksilasyonu içerir. Mekanizma şematik olarak aşağıdaki gibi gösterilebilir (kısalık amacıyla transalkoksilasyon tek basamaklı bir süreç olarak gösterilmiştir):



Tepkime tersinirdir ve dengeyi istenen ürüne doğru kaydırmak için indirgenin bir miktar fazlası gerekir. Bazı durumlarda (örneğin aromatik aldehit ve ketonların indirgenmesinde) denge sabiti o kadar büyüktür ki geri tepkime ihmal edilebilir.

Aşağıdaki tabloda sıvı maddelerin 298 K'deki standart entropileri ve standart oluşum entalpileri verilmiştir. Maddelerin 1 bar basınçtaki kaynama noktaları da verilmiştir.

Madde	$\Delta_f H_{298}^\circ, \text{ kJ mol}^{-1}$	$S_{298}^\circ, \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$t_{\text{vap}}, ^\circ\text{C}$
Aseton	-248.4	200.4	56
İzopropanol	-318.1	180.6	82
Sikloheksanon	-271.2	229.0	156
Sikloheksanol	-348.2	203.4	161

3.1 a 298 K'de %99 tepkime verimine ulaşmak için gereken en küçük izopropanol/sikloheksanon kütle oranını hesaplayınız. Şunları varsayınız:

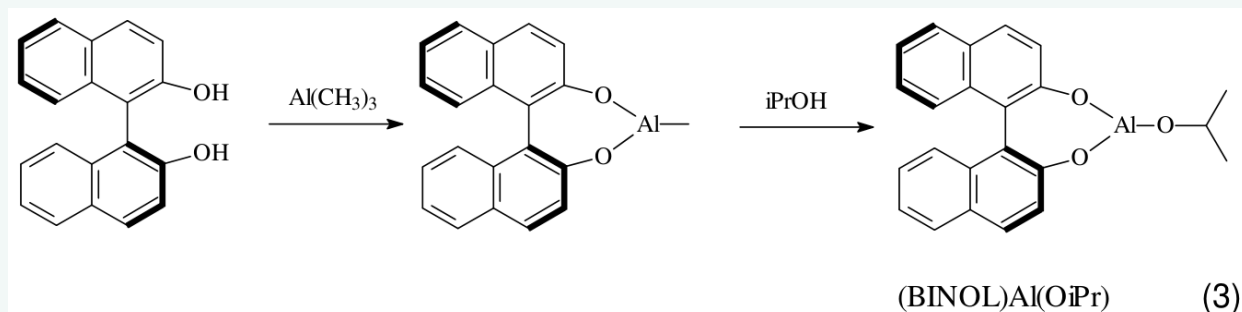
- i) tepkime karışımı sonunda dengeye ulaşır,
- ii) başlangıçta hiç ürün bulunmaz.

3.1 b Sikloheksanol verimini artırmak için uygun yolu (yolları) seçiniz. İlgili kutuları işaretleyiniz.

Geri soğutucu kullanarak sıcaklığı 50 °C'ye yükseltmek	☐
Asetonu buharlaştırarak (damıtarak) sıcaklığı 60 °C'ye yükseltmek	☐
Tepkime karışımına bir miktar etanol eklemek	☐
Tepkime karışımına bir miktar etanal eklemek	☐

3.2 MSPV tepkimesinde hız belirleyici basamak çoğunlukla hidrür aktarımı veya hidrür aktarımından sonra alkoksitin alkolizidir. Bu iki durum için yukarıdaki mekanizmayı (2) kullanarak tepkime hızını karbonil bileşiğinin, izopropanolün ve katalizörün anlık derişimlerinin bir fonksiyonu olarak veren bir ifade türetiniz. Her iki durumda da reaktanlara ve katalizöre göre tepkime derecelerini belirleyiniz. Hız belirleyici basamaktan önceki tüm tepkime basamaklarının hızlı ve tersinir olduğunu varsayınız. Gerekirse denge yaklaşımını kullanınız. Kısalık amacıyla şu gösterimleri kullanınız: karbonil bileşiği için **A**, izopropanol için **B**, katalizör için **C**. Ara türleri istediğiniz gibi gösteriniz.

Kiral bir katalizör kullanıldığında MSPV tepkimesi kiral alkoller elde etmek için kullanılabilir. Örneğin Campbell ve arkadaşları, binaftol ve trimetilalüminyumdan *in situ* sentezlenen, kiral 2,2'-dihidroksi-1,1'-binaftil (BINOL) temelli katalizörü kullanmışlardır:

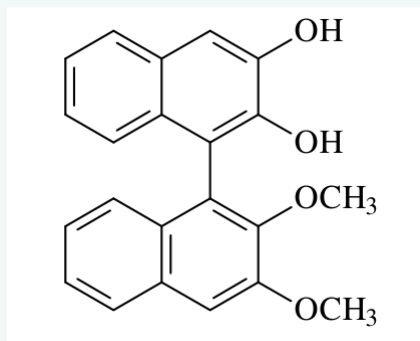


BINOL'ün kirallığı, C—C bağı etrafındaki dönmenin sterik olarak engellenmesinden kaynaklanır. Oda sıcaklığında tamamen kararlı olmasına karşın BINOL ısıtıldığında rasemleşebilir.

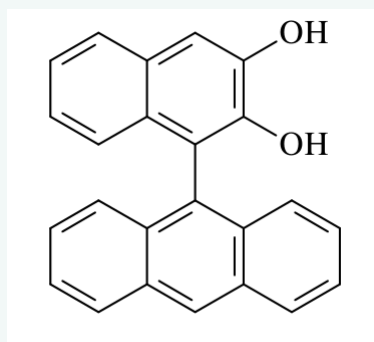
3.3 Aşağıdaki fenollerden hangileri kararlı (oda sıcaklığında) enantiyomerler oluşturabilir ve böylece aynı şekilde kiral bir katalizör üretmek için kullanılabilir? İlgili kutuları işaretleyiniz.

Madde	Kullanılabilir	Madde	Kullanılabilir
A		B	
C		D	
E		F	

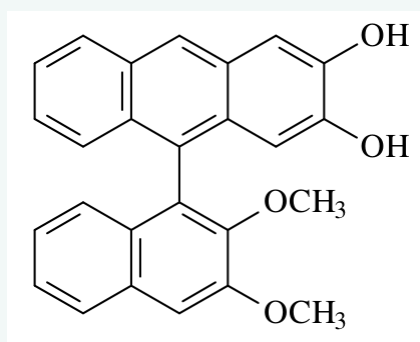
A:



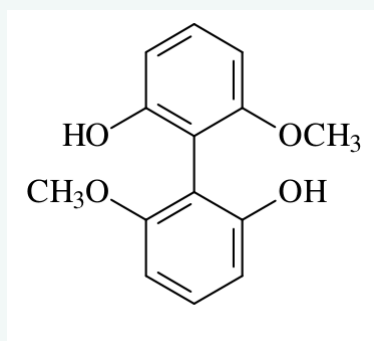
B:



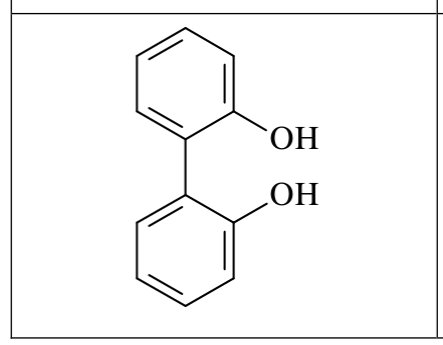
C:



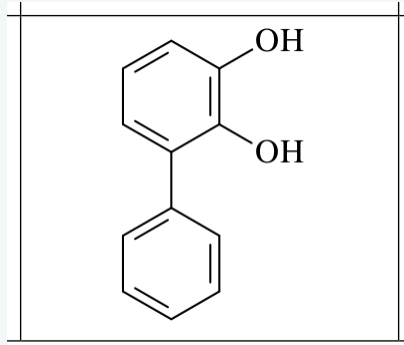
D:



E:



F:



Enantiyomerik fazlalık, ee, maddenin enantiyomerik saflığını tanımlamak için kullanılır. Bu büyüklük, *R* ve *S* enantiyomerlerinin derişimleri farkının toplamalarına oranına eşittir:

$$ee = \frac{[R] - [S]}{[R] + [S]}$$

Saf *R* izomerinin enantiyomerik fazlalığı birdir; rasemik karışımın *ee* değeri sıfırdır.

3.4 α -bromoasetofenonun indirgenmesinde katalizör olarak enantiyomerik açıdan saf (BINOL)Al(OiPr) kullanıldığında ürünün *ee* değeri %81'dir. Katalizörün *ee* değeri %50 ise ürünün *ee* değeri nedir? Hesabınızı, son formülü açıklayan bir gösterimle veya formülün türetilişiyle birlikte veriniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **3.1 a:** Başlangıçtaki en küçük kütle oranı

$$\frac{m(\text{izopropanol})}{m(\text{sikloheksanon})} \approx 6.94 : 1.$$

- **3.1 b:** 60 °C'de asetonu damıtarak uzaklaştırma ve etanol ekleme seçeneklerini işaretleyiniz. Diğer iki kutuyu boş bırakınız.
- **3.2:** $[C]$ serbest katalizörü göstermek üzere:

- Hidrür aktarımı hız belirleyici olduğunda:

$$v = k_H K_1 [A][C], \quad (n_A, n_B, n_C) = (1, 0, 1).$$

- Alkoliz hız belirleyici olduğunda:

$$v = k_{alc} K_1 K_2 [A][B][C], \quad (n_A, n_B, n_C) = (1, 1, 1).$$

- 3.3: A, C ve D'yi işaretleyiniz: sol üst, sol orta ve sağ orta yapılar.**

- 3.4:**

$$ee_{\text{product}} = 0.81(0.50) = 0.405 = 40.5\%.$$

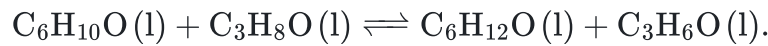
Çözüm

3.1 a

Tepkimeye katılan maddeler şunlardır:

- Sikloheksanon: O=C1CCCCC1
- İzopropanol veya propan-2-ol: CC(O)C
- Sikloheksanol: OC1CCCCC1
- Aseton veya propan-2-on: CC(=O)C

Denkleştirilmiş tepkime şöyledir:



Verilen oluşum entalpilerinden,

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= (-348.2 - 248.4) - (-271.2 - 318.1) \\ &= -7.3 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Benzer şekilde,

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\circ &= (203.4 + 200.4) - (229.0 + 180.6) \\ &= -5.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}. \end{aligned}$$

Buna göre, 298 K'de,

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \\ &= -7.300 - 298(-0.0058) \\ &= -5.5716 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

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

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{5571.6}{8.314(298)}\right) = 9.4765.$$

İdeal sıvı karışımı davranışı varsayılın; böylece aktiviteler mol kesirleriyle ifade edilebilir. Tepkimenin her iki tarafındaki toplam stokiometrik katsayılar eşit olduğundan, toplam mol sayısına ait çarpanlar sadeleşir.

Başlangıçta 1.000 mol sikloheksanon ve b mol izopropanol alınsın. %99 dönüşümde:

Madde	Başlangıç miktarı / mol	Dengedeki miktar / mol
Sikloheksanon	1.000	0.010
İzopropanol	b	$b - 0.990$
Sikloheksanol	0	0.990
Aseton	0	0.990

Böylece,

$$K = \frac{(0.990)^2}{0.010(b - 0.990)}.$$

Çözüldüğünde,

$$b = 0.990 + \frac{0.990^2}{0.010(9.4765)} = 11.3324.$$

İzopropanol için 60.10 g mol^{-1} ve sikloheksanon için 98.15 g mol^{-1} molar kütleleri kullanılarak,

$$\frac{m(\text{izopropanol})}{m(\text{sikloheksanon})} = \frac{11.3324(60.10)}{1.000(98.15)} = 6.939.$$

Dolayısıyla,

$$m(\text{izopropanol}) : m(\text{sikloheksanon}) \approx 6.94 : 1.$$

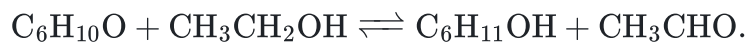
Bu, en küçük orandır; çünkü başlangıçta daha az izopropanol kullanılması, dengedeki dönüşümün %99'un altında kalmasına yol açar.

3.1 b

Önerilen değişiklik	İşaretlensin mi?	Gerekçe
Geri soğutucu altında $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye ısıtmak	Hayır	İleri tepkime ekzotermiktir; dolayısıyla ısıtma denge sabitini azaltır. Geri soğutucu, uçucu maddeleri karışıma geri döndürür.
Asetonu damıtırken $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye ısıtmak	Evet	Tepkime ürünü olan asetonun uzaklaştırılması, tepkimeyi sikloheksanol yönüne kaydırır. Verilen maddeler arasında en düşük kaynama noktasına, $56 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ile aseton sahiptir.
Etanol eklemek	Evet	Etanol, ilave bir indirgen alkol sağlar ve etanale yükseltgenir.
Etanal eklemek	Hayır	Etanal bir hidrojen alıcısıdır ve alkollerin yükseltgenmesini destekleyerek istenen indirgenmeye karşı etki eder.

İlave maddeler etanol CCO ve etanal, diğer adıyla asetaldehit, $\text{CC}=\text{O}$ bileşikleridir.

Bunların eşleşmiş hidrojen aktarımıyla indirgenme tepkimesi şöyledir:



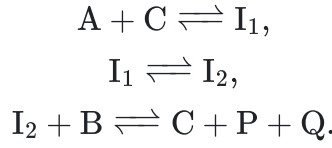
Etanol eklenmesi ileri yönü destekler. Etanal eklenmesi ise ters yönü destekleyerek sikloheksanolün tüketilmesine yol açar.

Yalnızca ısıtma yapıldığında değişimin işareti van 't Hoff denkleminde de bulunur:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} < 0.$$

3.2

P ürün alkolü, Q ise asetonu gösterebilirsin. Mekanizma şematik olarak şöyle yazılabilir:



Burada:

- A , genel SMILES gösterimi $[*:1]C(=O)[*:2]$ olan karbonil substratıdır.
- B , izopropanoldür, $CC(O)C$.
- C , alüminyum triizopropoksittir, $CC(C)O[Al](OC(C)C)OC(C)C$.
- P , genel SMILES gösterimi $[*:1]C(O)[*:2]$ olan, substrata karşılık gelen alkoldür.
- Q , asetondur, $CC(=O)C$.
- I_1 , şematik olarak $CC(C)O[Al](OC(C)C)(OC(C)C)<-O=C([*:1])[*:2]$ ile gösterilen karbonil–alüminyum koordinasyon kompleksidir.
- I_2 , hidrür aktarımından sonra oluşan, koordine aseton içeren ve $CC(C)O[Al](OC(C)C)(OC([*:1])[*:2])<-O=C(C)C$ ile gösterilen karışık alüminyum alkoksittir.

Joker gruplar substratın süstituentlerini gösterir. Bu SMILES gösterimleri, soruda kullanılan monomerik bağlanma düzenini tanımlar; $<-$, oksijenden alüminyuma koordinasyonu gösterir. Hidrür aktarımı sırasındaki halkalı düzeni göstermezler.

Bu aktarımda, koordine izopropoksit karbona bağlı hidrojenini substratın karbonil karbonuna verirken asetona dönüşür. Substratın karbonil oksijeni bir alkoksit oksijenine dönüşür. Serbest hidrürün açığa çıkması gerekmez.

Ön denge sabitlerini tanımlayalım:

$$K_1 = \frac{[I_1]}{[A][C]}, \quad K_2 = \frac{[I_2]}{[I_1]}.$$

Hidrür aktarımı hız belirleyicidir.

İlk koordinasyon basamağı dengededir:

$$[I_1] = K_1[A][C].$$

Hidrür aktarımı I_1 içinde gerçekleşir; dolayısıyla ileri tepkime hızı şöyledir:

$$v = k_H[I_1] = k_H K_1[A][C].$$

Buna göre tepkime dereceleri şöyledir:

$$\boxed{n_A = 1, \quad n_B = 0, \quad n_C = 1}.$$

Serbest izopropanol bu hız belirleyici basamağa katılmaz: hidrojen vericisi zaten katalizör üzerindeki bir izopropoksit ligandır.

Alkoliz hız belirleyicidir.

Önceki iki basamak da dengededir:

$$[I_2] = K_2[I_1] = K_1 K_2[A][C].$$

Hız belirleyici basamağa I_2 ve bir izopropanol molekülü katılır:

$$v = k_{\text{alc}}[I_2][B] = k_{\text{alc}}K_1K_2[A][B][C].$$

Dolayısıyla,

$$\boxed{n_A = 1, \quad n_B = 1, \quad n_C = 1}.$$

Bu ifadeler **serbest katalizör derişimi** ve ileri tepkime hızları için ya da geri tepkimenin ihmal edilebildiği durumlarda net hızlar için geçerlidir.

Katalizör derişimiyle bunun yerine toplam katalizör derişimi C_T kastediliyorsa, bağlanma doğgunluğa yol açabilir. Hidrür aktarımı hız belirleyici olduğunda, sonraki basamakta hızla tüketilen ara tür ihmal edilirse,

$$C_T \simeq [C] + [I_1], \quad v = \frac{k_H K_1 [A] C_T}{1 + K_1 [A]}.$$

Alkoliz hız belirleyici olduğunda,

$$C_T = [C] + [I_1] + [I_2], \quad v = \frac{k_{\text{alc}} K_1 K_2 [A][B] C_T}{1 + K_1 [A](1 + K_2)}.$$

Böylece tepkime, toplam katalizöre göre birinci dereceden kalırken bağlanma doğgunluğa ulaştıkça substrata göre görünür derecesi birden sıfıra doğru azalabilir.

3.3

Kararlı biaril enantiyomerleri için aşığıdaki iki koşulun da sağlanması gerekir:

1. Stereojenik bir eksen: eksenin **her bir** ucunda, aromatik yapı boyunca izlenen iki yol birbirinden ayırt edilebilir olmalıdır.
2. Oda sıcaklığında hızlı karşılıklı dönüşümü önleyecek ölçüde engellenmiş dönme.

Aşığıdaki SMILES gösterimleri bağlanma düzenini belirtir. Olağan SMILES gösterimleri bu biarillerin eksenel konfigürasyonlarını güvenilir biçimde ayırt etmez; iki kararlı atropizomer ayrıca (R_a) ve (S_a) olarak belirtilmelidir. Düzlemsel çizimler bunlardan birini seçmez.

- **A — sol üst: işaretleyiniz.**

2',3'-Dimetoksi-[1,1'-binaftalen]-2,3-diol, c1(-c2c(OC)c(OC)cc3ccccc23)c(O)c(O)cc2ccccc12.

Binaftil ekseninin her iki ucunda da halka boyunca izlenen yollar birbirinden ayırt edilebilir. Kalabalık orto ve peri çevreleri dönmeyi güçlü biçimde engelleyerek kararlı atropizomerlerin oluşmasına olanak tanır.

- **B — sağ üst: boş bırakınız.**

1-(Antrasen-9-il)naftalen-2,3-diol, c1(-c2c3ccccc3cc3ccccc23)c(O)c(O)cc2ccccc12. Sübstitüe edilmemiş antrasen-9-il grubu boyunca izlenen iki yol simetri bakımından eşdeğerdir. Dolayısıyla bağlayıcı bağ, sterik kalabalıklığına rağmen stereojenik bir eksen oluşturmaz.

- **C — sol orta: işaretleyiniz.**

9-(2,3-Dimetoksinaftalen-1-il)antrasen-2,3-diol, c1(-c2c(OC)c(OC)cc3ccccc23)c2cc(O)c(O)cc2ccccc12.

B'nin aksine, antrasen parçasında yalnızca bir uç halkada hidroksil sübstitüentleri bulunur; bu da iki yolu farklı kılar. Naftalen ucundaki yollar da birbirinden farklıdır ve dönme güçlü biçimde engellenmiştir.

- **D — sağ orta: işaretleyiniz.**

6,6'-Dimetoksi-[1,1'-bifenil]-2,2'-diol, COc1cccc(O)c1-c1c(O)cccc1OC.

Her halkada hidroksil ve metoksi olmak üzere farklı orto sübstitüentleri bulunur; dolayısıyla eksen stereojeniktir. Dört orto konumunun tamamının dolu olması, kararlı enantiyomerler için gereken dönme engelini sağlar.

- **E — sol alt: boş bırakınız.**

[1,1'-Bifenil]-2,2'-diol, Oc1cccc1-c1cccc1O.

Burulmuş konformasyonlar kiral olabilir, ancak iki hidroksil grubu tek başına dönmeyi yeterince engellemez. Birbirinin ayna görüntüsü olan konformasyonlar oda sıcaklığında birbirine çok kolay dönüşür.

- **F — sağ alt: boş bırakınız.**

[1,1'-Bifenil]-2,3-diol, c1(-c2cccc2)c(O)c(O)ccc1.

Sübstitüe edilmemiş fenil ucunda halka boyunca izlenen yollar eşdeğerdir; dolayısıyla bağlayıcı bağ stereojenik bir eksen değildir.

Buna göre cevap kâğıdındaki işaretleme düzeni şöyledir:

Satır	Sol kutu	Sağ kutu
Üst	✓	
Orta	✓	✓
Alt		

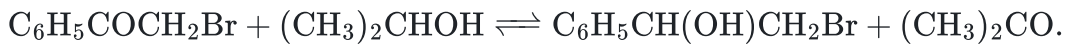
3.4

Substrat, yaygın olarak α -bromoasetofenon veya fenasil bromür adıyla bilinen **2-bromo-1-feniletan-1-on** bileşiğidir: O=C(CBr)c1ccccc1.

İndirgenmeyle **2-bromo-1-feniletan-1-ol** oluşur:

- (*R*)-enantiyomeri: O[C@@H](CBr)c1ccccc1
- (*S*)-enantiyomeri: O[C@H](CBr)c1ccccc1

Denkleştirilmiş tepkime şöyledir:



BINOL, **[1,1'-binaftalen]-2,2'-diol** bileşiğidir, Oc1ccc2ccccc2c1-c1c(O)ccc2ccccc12.

Buna dayalı katalizör, CC(C)O[Al]1Oc2ccc3ccccc3c2-c2c(O1)ccc3ccccc23 ile gösterilen, **binaftalen-2,2'-diolat tarafından şelatlanmış alüminyum izopropoksit** bileşiğidir. Eksenel konfigürasyonu, 3.3'te ele alındığı gibi ayrıca belirtilmelidir.

İki katalizör enantiyomerinin bağımsız olarak etki ettiğini ve toplam aktivitelerinin eşit olduğunu varsayalım. Bu durumda eşit büyüklükte ve zıt yönde ürün seçicilikleri verirler.

R oluşumunu tercihli kılan katalizör enantiyomerini C_+ , onun ayna görüntüsünü ise C_- olarak adlandıralım. Saf C_+ ile ürün kesirleri şu bağıntıları sağlar:

$$f_R + f_S = 1, \quad f_R - f_S = 0.81.$$

Dolayısıyla,

$$f_R = \frac{1 + 0.81}{2} = 0.905, \quad f_S = \frac{1 - 0.81}{2} = 0.095.$$

Saf C_- bu oranların tersini verir.

Katalizörün ee değerinin %50 olması şu anlama gelir:

$$f_{C_+} = \frac{1 + 0.50}{2} = 0.75, \quad f_{C_-} = \frac{1 - 0.50}{2} = 0.25.$$

Buna göre ürün kesirleri şöyledir:

$$f_R = 0.75(0.905) + 0.25(0.095) = 0.7025, \\ f_S = 0.75(0.095) + 0.25(0.905) = 0.2975.$$

Böylece,

$$ee_{\text{product}} = \frac{0.7025 - 0.2975}{0.7025 + 0.2975} = 0.405.$$

Daha genel olarak, e_0 saf katalizörle elde edilen ürünün ee değeri ve e_C katalizörün ee değeri ise,

$$f_R = \frac{1 + e_C}{2} \frac{1 + e_0}{2} + \frac{1 - e_C}{2} \frac{1 - e_0}{2} = \frac{1 + e_C e_0}{2}, \\ f_S = \frac{1 - e_C e_0}{2}.$$

Dolayısıyla

$$ee_{\text{product}} = e_C e_0 = 40.5\%.$$

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 4: Basit bir anorganik deney

X metalini içeren **A** bileşiği, suda çok iyi çözünen renksiz kristal bir katıdır. Analizlerde reaktif olarak kullanılır ve bazik ortamda kütlece % 6.9 oksijen içeren, iki elementten oluşan **B** bileşiğini verir. **A**, ısıtıldığında % 36.5 kütle kaybıyla bozunur.

4.1 X metalini ve **A** ile **B** bileşiklerini belirleyiniz.

A çözeltisine bir miktar sodyum tiyosülfat eklendiğinde renk hemen kırmızıya, ardından kırmızımsı kahverengiye döner ve birkaç dakika sonra koyu kahverengi bir **C** çökeltisi oluşur (tepkime 1). Çökeltinin üzerindeki çözelti renksizdir. **C**, havada 600 °C'de ısıtıldığında gri bir **X** tozu verir (tepkime 2); böylece 1.10 g **C**'den 0.90 g kalıntı elde edilebilir. **C**'nin vakumda ısıtılmasıyla açığa çıkan gaz (tepkime 3), kalsiyum hidroksit süspansiyonu tarafından soğurulabilir (tepkime 4). Çökelti, HClO_4 ($c = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$) içindeki doymuş baryum perklorat çözeltisinin altında uzun süre bekletildiğinde rengi açılır; magnezyum perklorat kullanıldığında ise böyle bir etki görülmez.

4.2 C nedir? 1 – 4 tepkimelerinin denklemlerini yazınız.

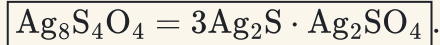
C bileşiği, (aşırı miktarda **A** içeren) ana çözelti altında bekletildiğinde **D**'ye dönüşmesi nedeniyle rengi sarıya döner. **C**'nin ana çözelti içindeki süspansiyonuna baryum iyonları eklenirse **D** ile beyaz bir çökeltinin karışımı oluşur.

4.3 Kütlece % 77.5 **X** içerdiğini dikkate alarak **D** için bir formül öneriniz. **D**'nin oluşum denklemini veriniz.

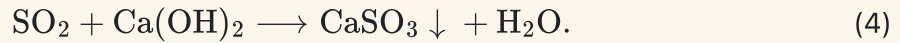
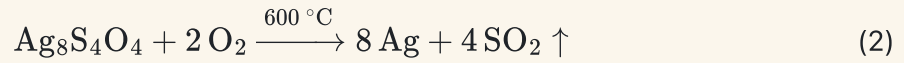
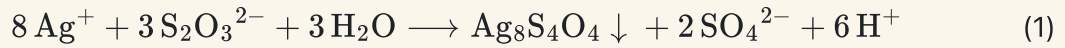
Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **4.1:** **X** gümüş, Ag; **A** gümüş(I) nitrat, AgNO₃; **B** gümüş(I) oksit, Ag₂O'tir.
- **4.2:** **C**, gümüş(I) sülfür sülfattır,



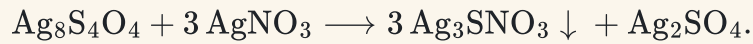
Tepkimeler şöyledir:



- **4.3:** **D**, gümüş(I) sülfür nitrattır,



Oluşumu şöyle yazılabilir:



Çözüm

4.1 — X, A ve B'nin belirlenmesi

Çözünür bir metal tuzuna baz eklendiğinde oluşan bir oksit, **B** için verilen özelliklerle uyumludur. Tek değerlikli bir metalin oksidi olan X₂O için oksijenin kütle kesrinden

$$\frac{16.0}{2M(\text{X}) + 16.0} = 0.069,$$

dolayısıyla

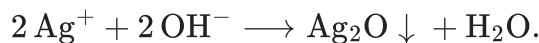
$$M(\text{X}) = \frac{16.0}{2} \left(\frac{1}{0.069} - 1 \right) \approx 108 \text{ g mol}^{-1}.$$

elde edilir. Bu, metalin gümüş olduğunu gösterir. Gümüşün oksidi olan Ag₂O'nun oksijen içeriği

$$w(\text{O}) = \frac{16.0}{2(108) + 16.0} \times 100\% = 6.90\%,$$

olup verilen %6.9 değeriyle uyumludur.

Gümüş nitrat, renksiz ve suda çözünen bir analitik reaktiftir. Bazla çöktürülmesi şöyledir:



Gümüş nitrat ısıtıldığında bozunur:



Gümüş, azot ve oksijen için sırasıyla yuvarlatılmış 108, 14.0, 16.0 g mol⁻¹ molar atom kütleleri kullanılırsa,

$$M(\text{AgNO}_3) = 170 \text{ g mol}^{-1}.$$

Dolayısıyla öngörülen kütle kaybı

$$\frac{170 - 108}{170} \times 100\% = 36.5\%,$$

olur; bu da **A**'nın AgNO₃ olduğunu doğrular.

4.2 — C'nin ve 1–4 tepkimelerinin belirlenmesi

C'deki gümüşün kütle kesri şöyledir:

$$w(\text{Ag}) = \frac{0.90 \text{ g}}{1.10 \text{ g}} \approx 0.818.$$

Saf gümüş sülfürün gümüş içeriği

$$\frac{216}{216 + 32.0} \times 100\% = 87.1\%$$

olacağından **C**, yalnızca Ag₂S değildir.

Baryumla yapılan deney bir sülfat bileşenine işaret eder: baryum, sülfatı beyaz ve az çözünen BaSO₄ olarak uzaklaştırabilirken magnezyum sülfat çözünmüş hâlde kalır. Sülfür içeren koyu renkli çökeltiyle birlikte değerlendirildiğinde bu durum, hem Ag₂S hem de Ag₂SO₄ içeren bir bileşiği düşündürür.

Her bir sülfat formül birimi başına *r* tane sülfür formül birimi bulunsun. $M(\text{S}) = 32.0 \text{ g mol}^{-1}$ kullanıldığında,

$$M(\text{Ag}_2\text{S}) = 248 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 312 \text{ g mol}^{-1}.$$

Buna göre,

$$\frac{216(r+1)}{248r+312} = \frac{0.90}{1.10},$$

eşitliğinden $r = 3$ elde edilir. Böylece

$$\boxed{\text{C} = \text{Ag}_8\text{S}_4\text{O}_4 = 3\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Ag}_2\text{SO}_4}.$$

Öngörülen gümüş kalıntısı şöyledir:

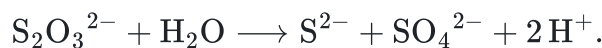
$$1.10 \text{ g} \times \frac{8(108)}{8(108) + 4(32.0) + 4(16.0)} = 0.90 \text{ g}.$$

Baryumla yapılan deneyde rengin açılması şu tepkimeyle açıklanır:

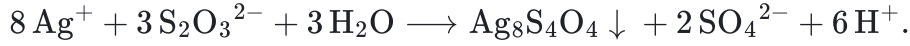


Geriye kalan koyu renkli gümüş sülfürün yanında beyaz baryum sülfat oluşur.

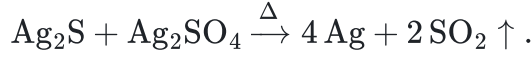
Tepkime 1'de tiosülfat disproporsiyonlaşmaya uğrar. Temeldeki denkleştirilmiş dönüşüm şöyledir:



Bu dönüşümün üç kez gerçekleşmesiyle üç sülfür iyonu ve üç sülfat iyonu oluşur. Sekiz gümüş iyonunun çökmesiyle üç sülfür iyonunun tamamı ve bir sülfat iyonu **C**'nin yapısına katılırken iki sülfat iyonu çözeltide kalır:



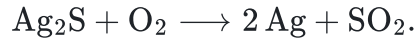
Tepkime 3'te vakumda ısıtma, sülfat bileşeni ile bir sülfür bileşeni arasında iç yükseltgenme–indirgenmeye olanak tanır:



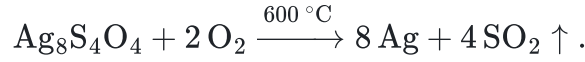
Diğer iki sülfür bileşeni değişmeden kalır ve şu tepkime elde edilir:



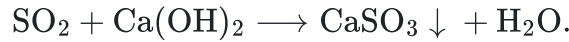
Tepkime 2'de havadaki oksijen, geriye kalan gümüş sülfürün de gümüş vermesini sağlar:



Bu tepkimenin iki katı vakumdaki bozunma tepkimesine eklendiğinde şu denklem elde edilir:



Dolayısıyla açığa çıkan gaz kükürt dioksittir. Kalsiyum hidroksit tarafından soğurulmasıyla kalsiyum sülfite oluşur; bu, **tepkime 4**'tür:



4.3 — D'nin belirlenmesi ve oluşumu

Ana çözelti aşırı miktarda gümüş nitrat içerir. **D**'nin oluşumu sırasında açığa çıkan sülfat, ek olarak oluşan beyaz baryum sülfat çöktürmesini açıklayabilir. Dolayısıyla akla gelen bir aday, gümüş sülfür–gümüş nitrat bileşiğidir.

Bileşimi $\text{Ag}_2\text{S} \cdot x \text{AgNO}_3$ olsun. Gümüşün kütle kesri şu eşitliği sağlamalıdır:

$$\frac{216 + 108x}{248 + 170x} = 0.775.$$

Çözüldüğünde,

$$x = \frac{216 - 0.775(248)}{0.775(170) - 108} \approx 1.00.$$

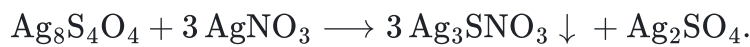
Böylece

$$\boxed{\text{D} = \text{Ag}_3\text{SNO}_3 = \text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{AgNO}_3}.$$

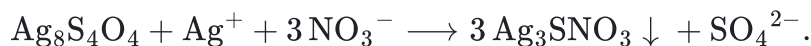
Hesaplanan gümüş içeriği şöyledir:

$$\frac{3(108)}{3(108) + 32.0 + 14.0 + 3(16.0)} \times 100\% = \frac{324}{418} \times 100\% = 77.5\%.$$

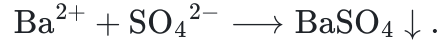
D'nin oluşumu şöyle gösterilir:



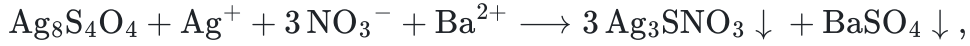
Çözünmüş gümüş sülfat iyonları hâlinde yazılıp gümüş iyonları sadeleştirildiğinde net iyon denklemi elde edilir:



Baryum iyonları varsa açığa çıkan sülfat çöker:



Birleşik tepkime



şeklinde ve sarı **D** ile beyaz baryum sülfat karışımını açıklar.

Adlar ve SMILES

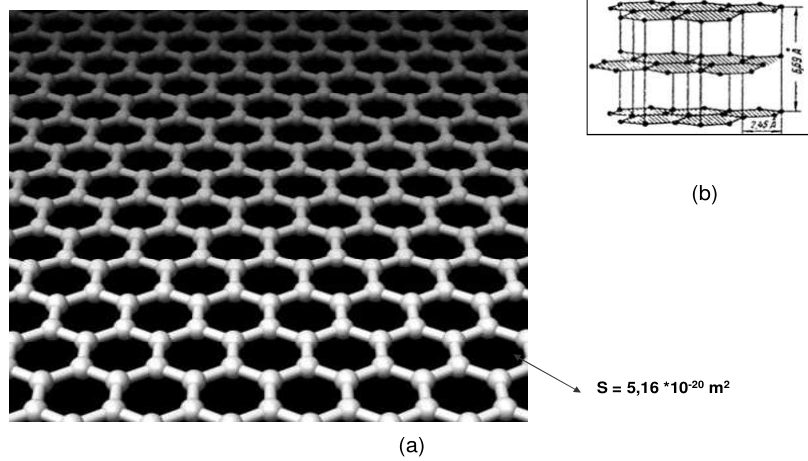
Belirlenen bileşikler, sürekli örgü yapısına sahip iyonik katılardır. Formülleri, aşağıda verilen bileşen iyonların oranlarını belirtir; bu SMILES gösterimleri kristal örgülerini veya koordinasyon geometrilerini betimlemez.

Molekül veya iyon	SMILES
Gümüş(I) iyonu, Ag^+	[Ag+]
Oksit iyonu, O^{2-}	[O-2]
Sülfür iyonu, S^{2-}	[S-2]
Nitrat iyonu, NO_3^-	[O-][N+](=O)[O-]
Sülfat iyonu, SO_4^{2-}	[O-]S(=O)(=O)[O-]
Tiyosülfat iyonu, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	[O-]S(=O)(=O)[S-]
Sülfid iyonu, SO_3^{2-}	[O-]S(=O)[O-]
Hidroksit iyonu, OH^-	[OH-]
Hidrojen iyonu (proton), H^+	[H+]
Kalsiyum iyonu, Ca^{2+}	[Ca+2]
Baryum iyonu, Ba^{2+}	[Ba+2]
Magnezyum iyonu, Mg^{2+}	[Mg+2]
Su, H_2O	O
Kükürt dioksit, SO_2	O=S=O
Azot dioksit, NO_2 , bir radikal	[O-][N+]=O
Dioksijen, O_2	O=O

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 5: Grafenin özelliklerine ilişkin basit tahminler

Grafen, iki boyutlu, tek atom kalınlığında bir karbon malzemesidir (Şek. 1 a). Çok sayıda grafen katmanı üst üste yığılarak grafiti oluşturur (Şek. 1 b).



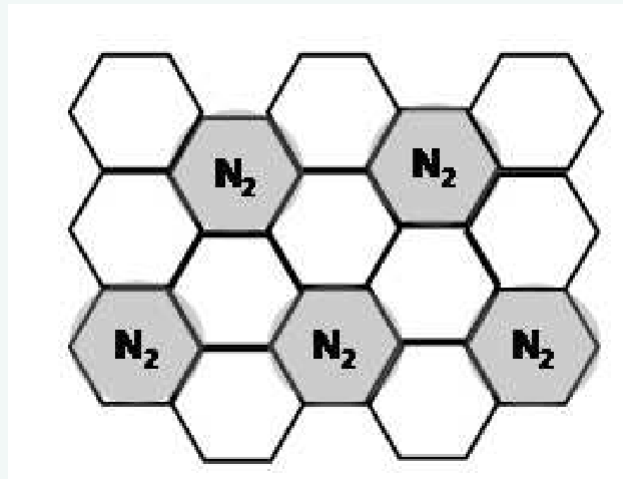
Şek. 1. (a) Grafenin yapısı. Küreler karbon atomlarını göstermektedir. Bu atomlar altıgenler oluşturacak şekilde düzenlenmiştir. Bir karbon altıgeninin alanı $5.16 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ 'dir. (b) Grafitin kristal örgüsü. Üç grafen katmanı gösterilmiştir.

Böyle bir atomik yapının uzun süre kararsız olduğu düşünülmüştür. Ancak 2004 yılında Andrey Geim ve Konstantin Novoselov, bu alışılmadık malzemenin ilk örneklerini ürettiklerini bildirmiştir. Çığır açan bu buluş, 2010 yılında Nobel Ödülü ile ödüllendirilmiştir.

Grafene ilişkin deneysel çalışmalar hâlâ sınırlıdır. Bu yeni maddenin büyük miktarlarda üretilmesi, sentez açısından hâlâ zorlu bir sorundur. Grafenin birçok özelliği tahmin yoluyla belirlenmiştir. Genellikle kesin hesaplamalar için yeterli bilgi bulunmadığından varsayımlarda bulunmamız ve önemsiz etkenleri ihmal etmemiz gerekir. Bu soruda grafenin adsorpsiyon özelliklerini tahmin edeceksiniz.

5.1 Grafenin adsorpsiyona açık özgül yüzey alanını $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ biriminde tahmin ediniz. Grafen düzleminin diğer tüm katı veya sıvı maddelerden ayrı olduğunu kabul ediniz.

Grafitin dış yüzeyine adsorplanmış tek katmanlı azot molekülleri Şek. 2'de gösterilmiştir. Grafen yüzeyinde de azot moleküllerinin aynı şekilde düzenlendiğini varsayınız.



Şek. 2. Grafitin dış yüzeyindeki azot molekülleri N_2 (gri daireler)

5.2 Grafen katmanının katı bir desteğin yüzeyine yerleştirildiği varsayılırsa, 1 gram grafen üzerine kaç gram azot adsorplanabilir? Bu azot moleküllerinin 1 g grafenden tamamen desorplandıktan sonra kaplayacağı hacmi tahmin ediniz (basınç 1 bar, sıcaklık 298 K).

Adsorpsiyonu olağan bir kimyasal denge olarak ele alalım:



(A_{gas} , gaz hâlindeki A moleküllerini; A_{ads} ise yüzeydeki aynı molekülleri göstermektedir)

Bu dengenin denge sabiti K şöyledir:

$$K = \frac{n_{A_{\text{ads}}} (\text{mol m}^{-2})}{p_{A_{\text{gas}}} (\text{bar})}$$

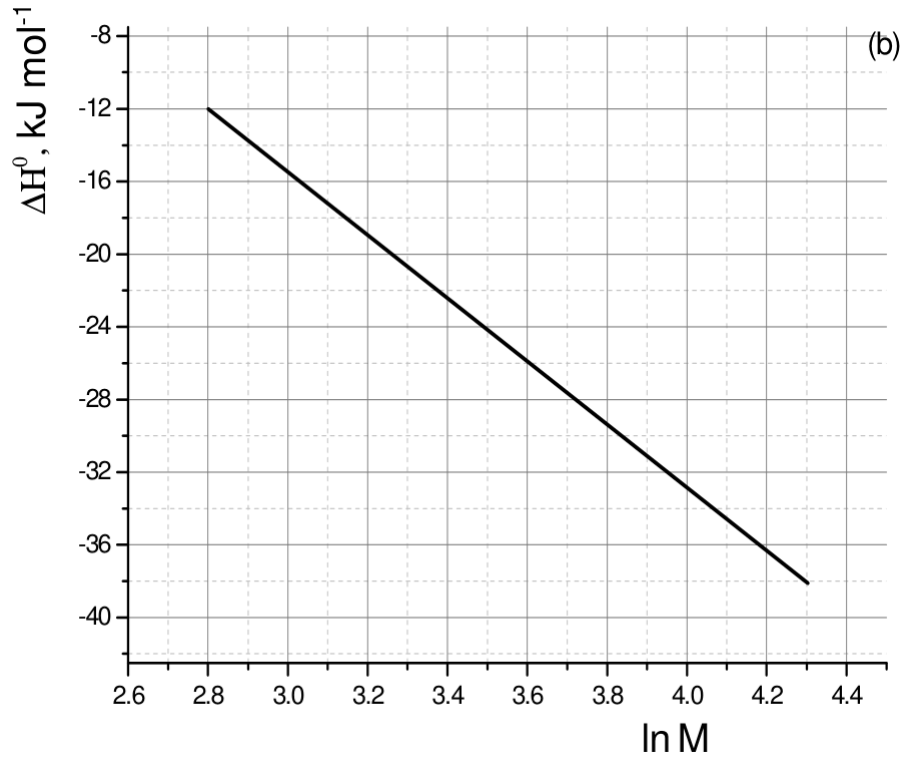
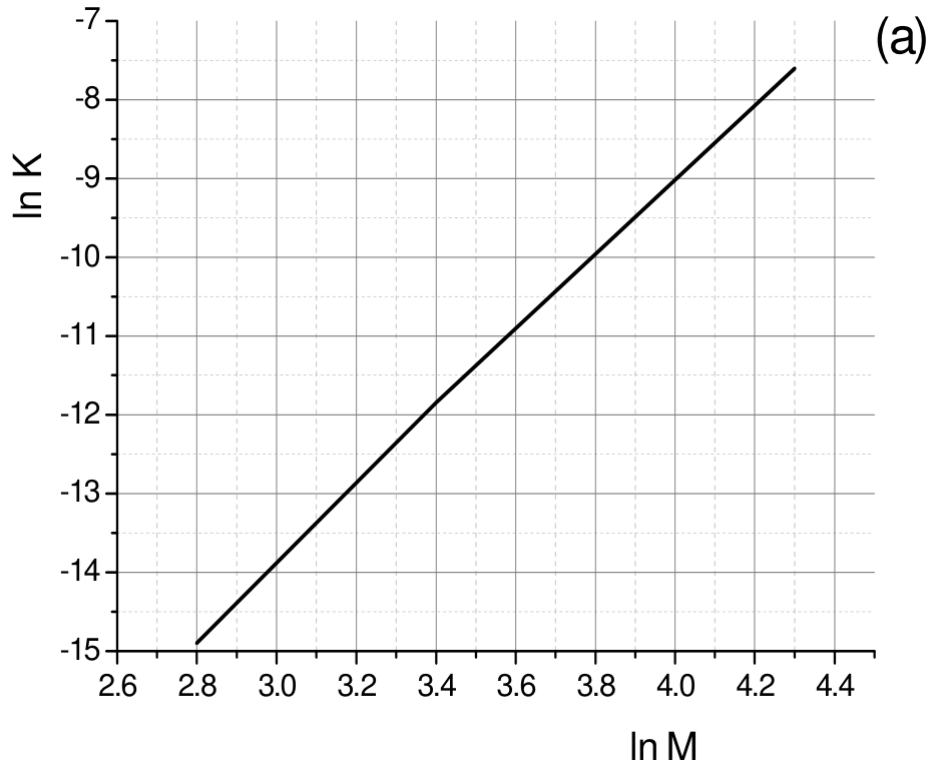
(Bu varsayım, yüzeye az sayıda molekül adsorplandığında geçerlidir.)

Grafenin adsorpsiyon özellikleri, sıradan üç boyutlu grafit üzerindeki adsorpsiyon verilerinden tahmin edilebilir. Herhangi bir A molekülünün grafen üzerindeki adsorpsiyon entalpisi ((1) tepkimesinin ΔH° değeri), grafit üzerindeki kiyasla ortalama %10 daha az negatiftir. Grafite adsorplanmış molekül, örgüdeki alt grafen katmanlarıyla etkileşimi nedeniyle daha kuvvetli bağlanır (Şek. 1 b) ve dolayısıyla adsorpsiyon entalpisi daha negatiftir. Grafen ve grafit üzerindeki standart adsorpsiyon entropilerinin aynı olduğu varsayılmaktadır.

5.3 $p(\text{CCl}_4) = 6.6 \cdot 10^{-5}$ bar basıncında 1 m^2 grafit üzerine $2.0 \cdot 10^{-7}$ mol CCl_4 adsorplanıyorsa, $p(\text{CCl}_4) = 10^{-4}$ bar basıncında 1 g grafen üzerine kaç mol, n , CCl_4 adsorplanır? Grafenin katı bir desteğin yüzeyine yerleştirildiğini ve CCl_4 'ün destekle etkileşiminin, CCl_4 'ün grafen üzerindeki adsorpsiyon entalpisini değiştirmediğini varsayınız. Her iki durumda da sıcaklık 293 K'dir. CCl_4 'ün grafit üzerindeki adsorpsiyonunun ΔH° değeri -35.1 kJ/mol 'dür.

Grafen filmlerinin hassas gaz dedektörleri olması beklenmektedir. Bir grafen yüzeyinin 1 cm^2 'lik alanına bir gazın 10^9 taneciğinin adsorplanması, grafen katmanının elektriksel öz direncindeki değişimin ölçülmesi ve ortamda gaz bulunduğunun saptanması için yeterlidir.

5.4 Atmosfer basıncında ($T = 293 \text{ K}$) bir grafen sensörünün etan gazını, C_2H_6 , algılayabilmesi için havadaki en düşük etan içeriğini (mol yüzdesi olarak) belirleyiniz. Alkanların grafit üzerindeki adsorpsiyonuna ilişkin bilinen veriler Şek. 3'te gösterilmiştir. Havanın etanın adsorpsiyon özelliklerini etkilemediğini varsayınız.



Şek. 3

Alkanların grafit yüzeyindeki adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik özellikler.

(a) $\ln M$ 'nin fonksiyonu olarak $\ln K$ [$\text{mol m}^{-2} \text{bar}^{-1}$] (M - alkanın g mol^{-1} biriminde molar kütlesi);

(b) $\ln M$ 'nin fonksiyonu olarak adsorpsiyonun ΔH° değeri.

Her iki durumda da doğrusal bağıntılar varsayılmaktadır

Cevaplar

- **5.1:** Açıkta kalan her iki yüz hesaba katıldığında $2.59 \times 10^3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.
- **5.2:** Azot, N_2 , SMILES $\text{N}\#\text{N}$: destek üzerindeki grafenin gramı başına adsorplanan miktar 0.389 g ; desorpsiyondan sonra 1 bar ve 298 K'de 0.344 L .
- **5.3:** Karbon tetraklorür, CCl_4 , SMILES c1c(c1)(c1)c1 : adsorplanan miktar $9.3 \times 10^{-5} \text{ mol}$.
- **5.4:** Etan, C_2H_6 , SMILES CC : grafik okuma hassasiyetine bağlı olarak yaklaşık $6.6 \times 10^{-4} \text{ mol. \%}$ veya molce yaklaşık 7 ppm.

Çözüm

$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 0.08314 \text{ L bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ değerlerini ve yaklaşık molar kütleler olarak $M(\text{C}) = 12.0$, $M(\text{N}_2) = 28.0$ ve $M(\text{C}_2\text{H}_6) = 30.0 \text{ g mol}^{-1}$ değerlerini kullanınız.

5.1

Her karbon altıgeninin altı köşesi vardır ve her karbon atomu üç komşu altıgen tarafından paylaşılır. Dolayısıyla tabakanın kenarları ihmal edildiğinde, bir altıgen başına

$$\frac{6}{3} = 2 \text{ karbon atomu}$$

düşer. Buna karşılık gelen kütle

$$m_{\text{hex}} = \frac{2M(\text{C})}{N_A}.$$

Yalıtılmış grafen tabakasının her iki yüzü de erişilebilir olduğundan bir altıgene karşılık gelen adsorpsiyon alanı $2S$ 'dir. Dolayısıyla,

$$a_{\text{both}} = \frac{2S}{2M(\text{C})/N_A} = \frac{SN_A}{M(\text{C})}.$$

Değerler yerine konulduğunda

$$a_{\text{both}} = \frac{(5.16 \times 10^{-20} \text{ m}^2)(6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})}{12.0 \text{ g mol}^{-1}} = 2.59 \times 10^3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}.$$

Katı bir desteğin söz konusu olduğu sonraki kısımlarda yalnızca bir yüz erişilebilirdir:

$$a_{\text{one}} = \frac{a_{\text{both}}}{2} = 1.295 \times 10^3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}.$$

5.2

Şek. 2'deki tekrarlayan düzenlemede, her üç karbon altıgeninin üzerinde bir azot molekülü bulunur. Her altıgen başına iki karbon atomu düştüğünden bu,

1 adsorplanmış N_2 molekülüne karşılık 6 karbon atomu

anlamına gelir. Destek üzerindeki grafenin yalnızca üst yüzü erişilebilirdir. Sonuç olarak 1 g grafen için,

$$n(\text{N}_2) = \frac{1}{6} \frac{1.00 \text{ g}}{12.0 \text{ g mol}^{-1}} = 1.389 \times 10^{-2} \text{ mol}.$$

Adsorplanan azotun kütlesi

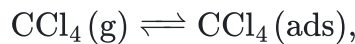
$$m(\text{N}_2) = n(\text{N}_2)M(\text{N}_2) = (1.389 \times 10^{-2})(28.0) = \boxed{0.389 \text{ g}}.$$

Tam desorpsiyondan sonra azot ideal gaz olarak ele alındığında,

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{(1.389 \times 10^{-2} \text{ mol})(0.08314 \text{ L bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298 \text{ K})}{1 \text{ bar}} = \boxed{0.344 \text{ L}}.$$

5.3

Adsorpsiyon dengesi



için Γ , birim alan başına adsorplanan miktarı gösterebilir. Verilen denge bağıntısı şöyledir:

$$\Gamma = Kp.$$

Grafit verilerinden

$$K_{\text{graphite}} = \frac{2.0 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2}}{6.6 \times 10^{-5} \text{ bar}} = 3.03 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-2} \text{ bar}^{-1}.$$

Grafen üzerindeki adsorpsiyon entalpisi %10 daha az negatiftir:

$$\Delta H_{\text{graphene}}^{\circ} = 0.90(-35.1) = -31.59 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Adsorpsiyon entropileri eşit olduğundan,

$$\Delta G_{\text{graphene}}^{\circ} - \Delta G_{\text{graphite}}^{\circ} = \Delta H_{\text{graphene}}^{\circ} - \Delta H_{\text{graphite}}^{\circ} = +3.51 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Her iki yüzey için tutarlı standart hâller kullanıldığında,

$$\ln \frac{K_{\text{graphene}}}{K_{\text{graphite}}} = -\frac{3510}{8.314 \times 293} = -1.441.$$

Böylece,

$$K_{\text{graphene}} = (3.03 \times 10^{-3})e^{-1.441} = 7.17 \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-2} \text{ bar}^{-1}.$$

Grafen üzerindeki daha zayıf adsorpsiyon, beklendiği gibi daha küçük bir denge sabiti verir. Belirtilen basınçta,

$$\Gamma_{\text{graphene}} = (7.17 \times 10^{-4})(10^{-4}) = 7.17 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2}.$$

Destek üzerindeki bir gram grafenin açıkta kalan yüzey alanı $1.295 \times 10^3 \text{ m}^2$ olduğundan,

$$n = \Gamma_{\text{graphene}}A = (7.17 \times 10^{-8})(1.295 \times 10^3) = \boxed{9.3 \times 10^{-5} \text{ mol}}.$$

5.4

Etan için,

$$\ln M = \ln(30.0) = 3.40.$$

Şek. 3'ten bu apsis değerinde yaklaşık olarak şu değerler okunur:

$$\ln K_{\text{graphite}} \approx -12.0, \quad \Delta H_{\text{graphite}}^{\circ} \approx -22 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Burada K , grafikte belirtilen birimlerle ifade edilmektedir. 5.3'teki entalpi düzeltmesinin aynısı uygulandığında,

$$\Delta H_{\text{graphene}}^{\circ} \approx 0.90(-22) = -19.8 \text{ kJ mol}^{-1},$$

ve dolayısıyla

$$\ln \frac{K_{\text{graphene}}}{K_{\text{graphite}}} = -\frac{2200}{8.314 \times 293} = -0.903.$$

Bu nedenle,

$$\ln K_{\text{graphene}} \approx -12.903,$$

$$K_{\text{graphene}} \approx 2.49 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ bar}^{-1}.$$

Algılama eşiği, santimetrekare başına 10^9 moleküldür. $1 \text{ cm}^2 = 10^{-4} \text{ m}^2$ olduğundan,

$$\Gamma_{\min} = \frac{10^9}{(10^{-4} \text{ m}^2)N_A} = 1.66 \times 10^{-11} \text{ mol m}^{-2}.$$

$\Gamma = Kp$ kullanıldığında, en düşük etan kısmi basıncı

$$p_{\min} = \frac{1.66 \times 10^{-11}}{2.49 \times 10^{-6}} \approx 6.67 \times 10^{-6} \text{ bar}.$$

İdeal bir gaz karışımında mol kesri, kısmi basıncın toplam basınca bölümüne eşittir. Atmosfer basıncı 1.01325 bar alındığında,

$$x_{\min} = \frac{p_{\min}}{P} \approx 6.58 \times 10^{-6}.$$

Böylece en düşük mol yüzdesi

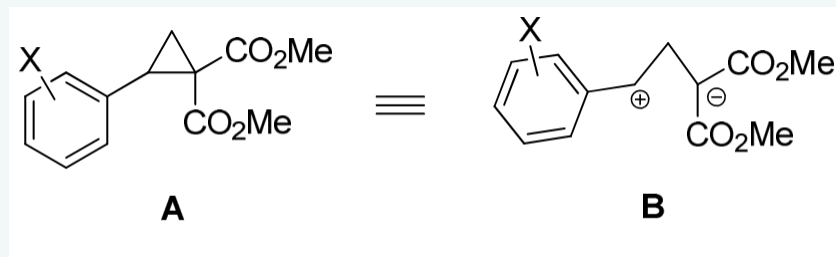
$$100x_{\min} \approx 6.6 \times 10^{-4} \text{ mol. \%},$$

olup molce yaklaşık 7 ppm'e eşdeğerdir.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 6: Siklopropanlar. Çok basit. Çok gösterişli...

Komşu C atomlarında elektron verici ve elektron alıcı sübstitüentler taşıyan siklopropanlar, örneğin **A**, 1,3-zwitteriyonu **B**'ye benzer davranarak yüksek reaktivite gösterir.



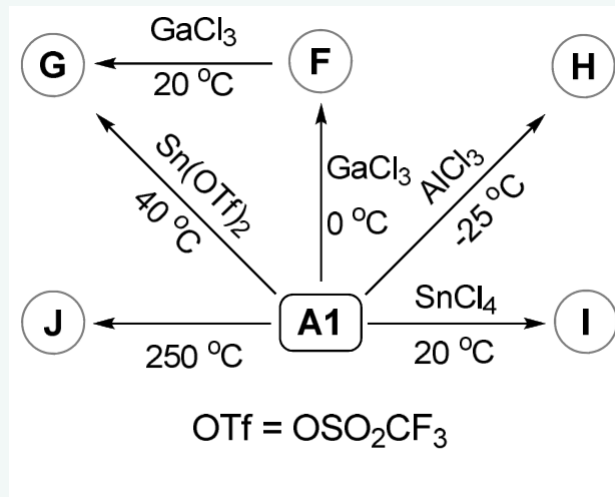
Böylece **A1** ($X = 4\text{-OMe}$), nükleofil olarak 1,3-dimetoksibenzen ile Lewis asidi katalizli tepkimesinde üç üyeli halkasının açılmasıyla **C** ürününü verir.

6.1 C'nin yapı formülünü yazınız.

A1, siklokatılma, halkalaşma, oligomerleşme ve başka süreçlere katılır. Örneğin **A1** ile 4-metoksibenzaldehit arasındaki [3+2]-siklokatılma, **D**'de beş üyeli bir halka oluşmasına yol açar. **D**'nin tam dekarboksilasyonu, molekülünde bir simetri düzlemi bulunan **E**'yi ($C_{18}H_{20}O_3$) verir.

6.2 D ve **E**'nin yapı formüllerini stereokimyalarını belirterek yazınız.

Ayrıca **A**, katalizörler dışında herhangi bir tepkime ortağı bulunmadığında da çeşitli dönüşümlere uğrayabilir. **A1**'e özgü bazı dönüşümler aşağıdaki şemada gösterilmiştir.



F – J'nin yapılarını belirlemek için bir dizi fizikokimyasal veri elde edilmiştir (bazı sonuçlar için tabloya bakınız). Şunlar belirlenmiştir:

- F** ve **G**, **A1**'in yapı izomerleridir;
- G**, en kararlı stereoizomer olarak oluşur;
- H** ve **I**, yapı izomerleridir;
- H**, C_2 simetri eksenine sahip tek bir diastereomer olarak oluşur (molekül 180° döndürüldükten sonra aynı görünür);
- I**, iki diastereomerin karışımı olarak oluşur;
- J**, bir naftalen türevidir.

I'ye giden süreçte bir **A1** molekülü, yukarıda açıklanan olağan reaktiviteyi (**B**'ninkine benzer) gösterir. Diğer **A1** molekülü ise farklı davranır. Bu ikinci davranış, siklopropan **A2** (dimetil 2-(3,4,5-trimetoksifenil)siklopropan-1,1-dikarboksilat) tarafından da CH_3NO_2 içinde $SnCl_4$ ile muamele edildiğinde gösterilir ve **K**, iki diastereomerin karışımı olarak elde edilir. Ana izomerin bir simetri merkezi vardır. **A2**, **G** ile $Sn(OTf)_2$ katalizli tepkimesinde de benzer reaktivite göstererek **L**'yi verir.

6.3 F – J'nin, **L**'nin ve **K**'nin ana izomerinin yapı formüllerini yazınız.

Hidrojen içeren grupların sayılarının oranı

	Aromatik olmayan CH	Aromatik olmayan CH ₂	Aromatik olmayan CH ₃	Aromatik olmayan OH	Aromatik	Bileşim
F	1	1	1+1+1	0	Toplam 4	C 63.62%, H 6.11%

	Aromatik olmayan CH	Aromatik olmayan CH ₂	Aromatik olmayan CH ₃	Aromatik olmayan OH	Aromatik	Bileşim
G	1+1+1	0	2+1	0	Toplam 4	C 63.62%, H 6.11%
H	1	1	1+1+1	0	Toplam 4	C 63.62%, H 6.11%
I	1+1+1	1+1	2+1+1+1+1	0	Toplam 7	C 63.62%, H 6.11%
J	0	0	1+1	1	Toplam 5	C 67.22%, H 5.22%
K	1+1	1	2+1+1+1	0	1	C 59.24%, H 6.23%
L	1+1+1+1+1	1	2+2+1+1+1+1	0	Toplam 5	C 61.21%, H 6.18%

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

D ve **H** için bir enantiyomer açıkça gösterilmiştir; bunun ayna görüntüsü de soru metniyle aynı ölçüde uyumludur. **E** ve **K**'nin ana izomeri mezo bileşiklerdir.

- **6.1 — C:** Dimetil 2-[2-(2,4-dimetoksifenil)-2-(4-metoksifenil)etil]propandioat.

COC(=O)C(CC(c1ccc(OC)cc1)c1ccc(OC)cc1OC)C(=O)OC

- **6.2 — D:** Dimetil **cis**-2,5-bis(4-metoksifenil)oksolan-3,3-dikarboksilat. Her iki aril grubu da beş üyeli halkanın aynı yüzünde bulunur.

COC1CCC([C@H]2CC(C(=O)OC)(C(=O)OC)[C@@H](C3CCC(OC)CC3)O2)CC1

E: **cis**-2,5-Bis(4-metoksifenil)oksolan, mezo (*2R*, *5S*) stereoizomeri.

COC1CCC([C@H]2CC[C@@H](C3CCC(OC)CC3)O2)CC1

- **6.3 — F:** Dimetil 2-[2-(4-metoksifenil)etiliden]propandioat.

COC(=O)C(=CCc1ccc(OC)cc1)C(=O)OC

G: Dimetil 2-[(*E*)-2-(4-metoksifenil)etenil]propandioat.

COC(=O)C(/C=C/c1ccc(OC)cc1)C(=O)OC

H: Tetrametil **cis**-2,5-bis(4-metoksifenil)sikloheksan-1,1,4,4-tetrakarboksilat. Her iki aril grubu da aynı yüzdedir; konfigürasyonlar (*2R*, *5R*) veya (*2S*, *5S*)'dir.

COC1CCC([C@H]2CC(C(=O)OC)(C(=O)OC)[C@@H](C3CCC(OC)CC3)CC2(C(=O)OC)C(=O)OC)CC1

I: İki diastereomer hâlinde dimetil 1-[2,2-bis(metoksikarbonil)etil]-6-metoksi-4-(4-metoksifenil)-1,2,3,4-tetrahidronaftalen-2,2-dikarboksilat. Her birinin birer temsilcisi şöyledir:

COC(=O)C(C[C@H]1c2ccc(OC)cc2[C@H](c2ccc(OC)cc2)CC1(C(=O)OC)C(=O)OC)C(=O)OC
COC(=O)C(C[C@H]1c2ccc(OC)cc2[C@@H](c2ccc(OC)cc2)CC1(C(=O)OC)C(=O)OC)C(=O)OC
 Bunlar (1*S*, 4*S*) ve (1*S*, 4*R*) konfigürasyonlarını temsil eder; her birinin ayna görüntüsü de mümkündür.

J: Metil 1-hidroksi-7-metoksinaftalen-2-karboksilat.

COC(=O)c1ccc2ccc(OC)cc2c1O

L: Dimetil 2-{1-[2,2-bis(metoksikarbonil)etil]-4,5,6-trimetoksi-3-(4-metoksifenil)indan-2-il}propandioat. Verilen veriler bağlı stereokimyasını belirtmez.

COC(=O)C(CC1c2cc(OC)c(OC)c(OC)c2C(c2ccc(OC)cc2)C1C(C(=O)OC)C(=O)OC)C(=O)OC

K'nin ana izomeri: *trans*-9,10-Bis[2,2-bis(metoksikarbonil)etil]-1,2,3,5,6,7-heksametoksi-9,10-dihidroantrasen, merkezî simetriye sahip mezo izomer. İki yan zincir, merkezî halkanın zıt yüzlerinde bulunur.

COC(=O)C(C[C@H]1c2cc(OC)c(OC)c(OC)c2[C@H](CC(C(=O)OC)C(=O)OC)c2cc(OC)c(OC)c(OC)c21)C(=O)OC

Çözüm

Başlangıç bileşikler şunlardır:

Bileşik	Adı	SMILES
A1	Dimetil 2-(4-metoksifenil)siklopropan-1,1-dikarboksilat	<chem>COC(=O)C1(C(=O)OC)CC1c1ccc(OC)cc1</chem>
A2	Dimetil 2-(3,4,5-trimetoksifenil)siklopropan-1,1-dikarboksilat	<chem>COC(=O)C1(C(=O)OC)CC1c1cc(OC)c(OC)c(OC)c1</chem>

Formülleri sırasıyla $C_{14}H_{16}O_5$ ve $C_{16}H_{20}O_7$ 'dir.

Atomların birbirine bağlanma düzenini izlemek için siklopropan karbonlarını şöyle etiketleyelim:

- a*: her iki ester grubunu taşıyan karbon;
- b*: metilen karbonu;
- c*: aril grubunu taşıyan metin karbonu.

a — *c* bağının kırılması, **B** ile gösterilen biçimsel reaktiviteyi ortaya çıkarır: *a*'da iki ester grubu tarafından kararlaştırılan nükleofilik karakter ve benzilik karbon *c*'de elektrofilik karakter.

A1 için, halkası biçimsel olarak açılmış bu benzilik katyon/malonat anyonu eşdeğeri şöyle yazılabilir:

COC(=O)[C-](C[CH+]1c1ccc(OC)cc1)C(=O)OC

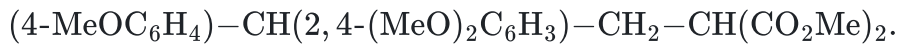
Bu, reaktivitenin bir betimlemesidir; bağımsız olarak var olan, serbestçe solvatlanmış bir zwitteriyon gerektirmez.

6.1 — C'nin oluşumu

Aromatik tepkime ortağı 1,3-dimetoksibenzendir, COC1cc(OC)ccc1.

Bu bileşiğin 4 ve 6 konumları eşdeğerdir ve her iki metoksi grubu tarafından etkinleştirilir: her biri bir metoksi grubuna göre orto, diğerine göre para konumundadır. Bu konumlardan saldırı, iki metoksi grubu arasındaki sterik olarak daha kalabalık konumdan da kaçınılmasını sağlar.

Aromatik halka, elektrofilik karbon c'ye saldırır. Yeniden aromatikleşme ve α karbonunun protonlanması, karbon zinciri aşağıdaki gibi olan **C**'yi verir:



Dolayısıyla katılan aromatik parça, **yeni bağlanma noktasından numaralandırıldığında 2,4-dimetoksifenildir**.

Denkleştirilmiş tepkime şöyledir:



Yeni karbon–karbon bağı oluşurken yerinden ayrılan aromatik hidrojen, sonuçta malonat karbonunun kazandığı hidrojeni sağlar. Küçük molekülü bir yan ürün oluşması gerekmez.

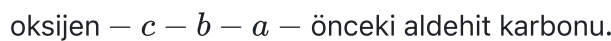
6.2 — D ve E'nin oluşumu ve stereokimyası

Aldehit, 4-metoksibenzaldehittir, COc1ccc(C=O)cc1 .

Biçimsel [3+2]-siklokattılma:

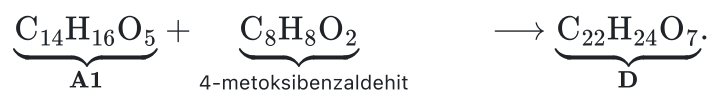
1. α karbonu, aldehidin karbonil karbonuna bağlanır.
2. Aldehidin oksijeni, benzik karbon c'ye bağlanır.

Oluşan beş üyeli halka şu sırayı izler:



Oksolan halkası oksijenden başlayarak numaralandırıldığında aril sübstitüentleri 2 ve 5 konumlarında, iki ester grubu ise 3 konumunda bulunur. Dolayısıyla **D**, cevaplarda belirtilen oksolan-3,3-dikarboksilatır.

Denkleştirilmiş katılma tepkimesi şöyledir:

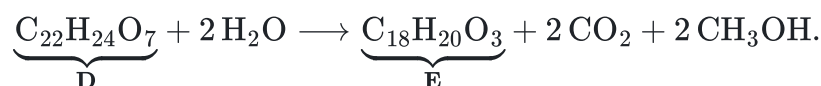


Esterlerden türeyen her iki karboksil grubunun tamamen uzaklaştırılması bir 2,5-diariloksolan verir.

Belirtilen simetri düzlemi, **cis**, **mezo** stereoizomer **E**'yi belirler. Simetrik bir konformasyonda bu düzlem, halka oksijeninden ve karşısındaki karbon–karbon bağının orta noktasından geçerek 2 ve 5 konumlarını birbirine dönüştürür.

Buna göre **D**'deki iki aril sübstitüenti de **cis** olmalıdır. Halka çiziminde her iki aril bağına da dolu kama veya her ikisini de kesikli bağ olarak çizersiniz.

Dönüşüm, ester hidrolizini izleyen tam dekarboksilasyon olarak yazıldığında şu denkleştirilmiş net denklem elde edilir:



Burada su O, karbon dioksit $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ ve metanol CO ile gösterilir.

E'nin formülü tam olarak verilen $C_{18}H_{20}O_3$ 'tür. Ester grubu taşımayan iki halka metilen grubu da onu **D**'den ayırt eder.

D için verilen temsili SMILES R, R konfigürasyonlarına sahipken **E**, R, S olmasına rağmen, bu durum dekarboksilasyon sırasında konfigürasyonun tersine döndüğü anlamına **gelmez**: ester süstituentlerinin uzaklaştırılması CIP öncelik sıralamasını değiştirir.

6.3 — Bileşim ve hidrojen sayısı kontrolleri

Element analizi ampirik bileşimi belirler, ancak tek başına bir bileşiği, atom kaybı olmadan oluşan dimerinden ayırt edemez. Grup sayıları ve simetri bu bilgiyi sağlar.

Karbon, hidrojen ve oksijen için sırasıyla yuvarlatılmış 12.01, 1.01 ve 16.00 $g\ mol^{-1}$ atomik molar kütleleri kullanıldığında bildirilen yüzdeler elde edilir. Örneğin,

$$M(\mathbf{A1}) = 14(12.01) + 16(1.01) + 5(16.00) = 264.30\ g\ mol^{-1},$$

$$w_C = \frac{14(12.01)}{264.30} \times 100\% = 63.62\%, \quad w_H = \frac{16(1.01)}{264.30} \times 100\% = 6.11\%.$$

Kontrollerin tamamı şöyledir:

Ürün	Molekül formülü	$M, g\ mol^{-1}$	Hesaplanan C	Hesaplanan H
F, G	$C_{14}H_{16}O_5$	264.30	63.62%	6.11%
H, I	$C_{28}H_{32}O_{10}$	528.60	63.62%	6.11%
J	$C_{13}H_{12}O_4$	232.25	67.22%	5.22%
K	$C_{32}H_{40}O_{14}$	648.72	59.24%	6.23%
L	$C_{30}H_{36}O_{12}$	588.66	61.21%	6.18%

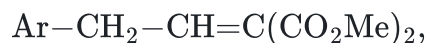
Önerilen moleküllerdeki gerçek grup toplamaları şöyledir:

Ürün	Aromatik olmayan CH	CH_2	CH_3	Aromatik H	OH
F	1	1	3	4	0
G	3	0	3	4	0
H	2	2	6	8	0
I	3	2	6	7	0
J	0	0	2	5	1
K	4	2	10	2	0
L	5	1	8	5	0

Simetrik dimerler **H** ve **K** için sorunun tablosunda verilen oranlar, bu moleküler toplamaların yarısına karşılık gelir.

F ve G: halka açılması ve alken izomerleşmesi

F'nin bir metin ve bir metilen grubu şu yapıyla uyumludur:

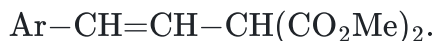


burada Ar , 4-metoksifenili ifade eder.

Başlangıçtaki $c - b - a$ karbon dizisine göre net değişim, bir hidrojenin b 'den c 'ye aktarılması ve $b = a$ çift bağının oluşmasıdır.

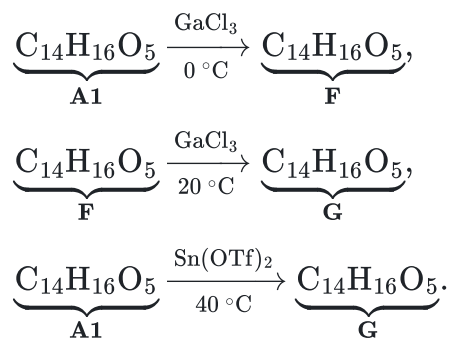
İki ester grubu, alkenin hidrojenine ve benzil sübstitüentine göre farklı konumlarda bulunur; bu da aromatik metoksi grubuna ek olarak iki ayrı ester metil grubunun tabloda yer almasını açıklar.

Çift bağın yer değiştirmesi **G**'yi verir:



Bu yapı üç metin grubu içerir ve metilen grubu içermez. Alkeni aromatik halkayla konjugedir. Daha kararlı geometrik izomer, aril ve malonat sübstitüentlerinin çift bağın zıt taraflarında bulunduğu *E* izomeridir.

Üç dönüşümün tamamı atomların korunduğu izomerleşmelerdir:



H: iki olağan üç karbonlu birimin birleşmesi

İki **A1** molekülü, olağan elektron verici–alıcı reaktiviteleri yoluyla birleşebilir. Yeni bağlar, her molekülün *a* karbonunu diğerinin *c* karbonuna bağlar:

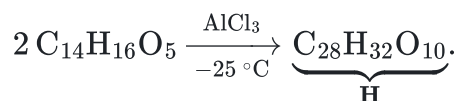


Oluşan altı üyeli halka şu diziye sahiptir:



Dolayısıyla bu halka, geminal diester taşıyan iki karbon, iki metilen karbonu ve aril taşıyan iki metin karbonu içerir: bu, tam olarak **H** sikloheksan yapısıdır.

*C*₂ simetrisi ipucu, iki aril grubu arasındaki **cis** ilişkisini belirler; bu ilişki *R*, *R/S*, *S* enantiyomer çiftine karşılık gelir. Düzleştirilmiş bir halka çiziminde her iki aril bağı da dolu kama veya her ikisi de kesikli bağ olarak gösterilmelidir. Bu, tek bir sikloheksan konformasyonunu değil, bağıl konfigürasyonu belirtir.



I: bir siklopropanın aromatik halkasının katılımı

Alternatif reaktivite, **siklopropil sübstitüentine göre orto konumundaki** aromatik karbonu içerir. Molekül, bağ oluşturan ikinci uç olarak malonat karbonunu kullanmak yerine bu aromatik karbonu kullanır.

Tepkimeye katılan üç karbonlu dizi artık şöyledir:



Aromatik sübstitüsyon, sonunda ester taşıyan ucu $\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})_2$ 'ye dönüştüren bir proton sağlar. Böylece benzilik karbon, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})_2$ yan zincirini korur.

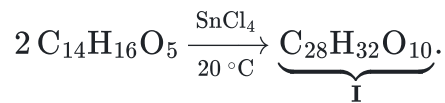
I için bir molekül olağan $c - b - a$ birimini, diğeri ise bu aromatik üç karbonlu birimi kullanır. Bunların birleşmesi, ikinci molekülün benzen halkasına kaynaşmış altı üyeli bir halka, yani bir **tetralin** iskeleti oluşturur.

Bu tetralin halkası numaralandırıldığında şunlar elde edilir:

- 1 konumu: $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})_2$;
- 2 konumu: iki metoksikarbonil grubu;
- 4 konumu: 4-metoksifenil;
- 6 konumu: metoksi.

Bir aromatik hidrojenin yerini başka bir grup alır ve toplam aromatik hidrojen sayısı sekizden yediye düşer. Ürün, tabloyla uyumlu olarak aromatik olmayan üç metin ve iki metilen grubu içerir.

1 ve 4 konumları stereojeniktir ve belirtilen iki bağıl konfigürasyona olanak tanır.

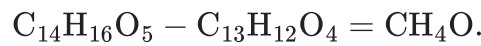


J: bir naftol oluşturacak şekilde halkalaşma

Bileşim ve hidrojen sayıları şunları gerektirir:

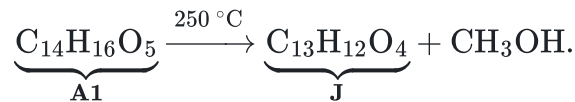
- bir naftalen çekirdeği;
- bir aromatik metoksi grubu;
- bir metil ester;
- bir fenolik hidroksil grubu.

Buna karşılık gelen formül $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4$ 'tür. **A1** ile karşılaştırıldığında fark tam olarak metanoldür:



Bağlanma düzeni, **G**'nin açık zincirli iskeletinden hareketle izlenebilir. Aromatik bir orto karbon, bir ester karbonil karbonuyla bağ oluşturarak altı üyeli bir halkayı kapatır. Metanol eliminasyonu ve aromatikleşmeyi sağlayan proton aktarımı naftolü verir.

Atomlar izlendiğinde hidroksil grubunun 1 konumunda, kalan esterin 2 konumunda ve başlangıçtaki para-metoksi sübstitüentinin 7 konumunda yer aldığı görülür.



Oluşan yapı beş aromatik hidrojen, iki metil grubu ve bir hidroksil grubu içerir; aromatik olmayan metin veya metilen grubu içermez.

L: A2'nin G ile halkalaşması

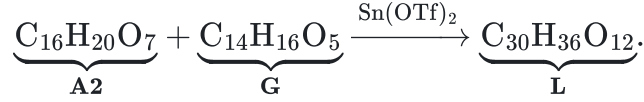
Burada **A2**, **I** için açıklanan aromatik üç karbonlu birimi, **G** ise iki alken karbonunu sağlar. Dolayısıyla bunların birleşmesi, trimetoksi sübstitüentli benzen halkasına kaynaşmış beş üyeli bir halka, yani bir **indan** oluşturur.

Bölge seçicilik, benzilik kararlılaşmaya bağlıdır. Halkası açılmış **A2**'nin benzilik elektrofilik karbonu ile **G**'nin malonat grubuna komşu alken karbonu arasında bağ oluşması, aril taşıyan alken karbonunda pozitif karakter bırakır. Ardından molekül içi aromatik saldırı halkayı kapatır.

Buna göre indanın sübstitüentleri şunlardır:

- 1 konumu: **A2**'den gelen $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})_2$;
- 2 konumu: **G**'den gelen $-\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})_2$;
- 3 konumu: **G**'den gelen 4-metoksifenil;
- 4, 5 ve 6 konumları: **A2**'den gelen metoksi grupları.

Denkleştirilmiş tepkime şöyledir:



Üç doymuş indan karbonu ve iki malonat metin grubu, aromatik olmayan beş CH grubunun tamamını oluşturur. Yalnızca 1 konumundaki yan zincir bir metilen grubu içerir. Aromatik sübstitüsyon sonucunda beş aromatik hidrojen kalır.

K'nin ana izomeri: her iki molekülün aromatik halkalarının katılımı

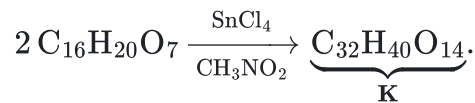
İki **A2** molekülü de aromatik üç karbonlu birimlerini kullandığında, her benzilik karbon diğer aromatik halkanın bir orto karbonuyla bağ oluşturur.

Bu, bir **9,10-dihidroantrasen**in merkezî altı üyeli halkasını kapatır. Başlangıçtaki malonat taşıyan her iki parça, 9 ve 10 konumlarında $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})_2$ yan zincirleri olarak kalır.

Her aromatik halka, sübstitüsyon yoluyla bir hidrojen kaybeder. Dolayısıyla ürün şunları içerir:

- toplam iki aromatik hidrojen;
- merkezî halkada iki metin grubu;
- iki malonat metin grubu;
- yan zincirlerde iki metilen grubu;
- on metil grubu.

Belirtilen simetri merkezi, iki yan zincirin **trans** düzenlenmesini belirler. Geleneksel bir çizimde yan zincir bağlarından biri dolu kama, diğeri kesikli bağ olarak gösterilir. Merkeze göre tersleme, 9 ve 10 konumlarını ve sübstitüe olmuş iki aromatik halkayı birbirine dönüştürür. Bu, cevapta kodlanan mezo stereoizomerdir.



Eksiksiz olması için, tepkimelerde kullanılan yardımcı maddeler galyum(III) klorür, $\text{Cl}[\text{Ga}](\text{Cl})\text{Cl}$; alüminyum(III) klorür, $\text{Cl}[\text{Al}](\text{Cl})\text{Cl}$; kalay(IV) klorür, $\text{Cl}[\text{Sn}](\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$; kalay(II) triflat, $[\text{Sn}+2] \cdot \text{O}=\text{S}(=\text{O})([\text{O}-])\text{C}(\text{F})(\text{F})\text{F} \cdot \text{O}=\text{S}(=\text{O})([\text{O}-])\text{C}(\text{F})(\text{F})\text{F}$; ve nitrometandır, $\text{C}[\text{N}+](=\text{O})[\text{O}-]$. Bu SMILES gösterimleri, bu maddelerin çözeltideki koordinasyon yapılarını belirtmez.

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

Soru 7: Permanganatometrinin çeşitli uygulamaları

Birçok indirgenin miktarı, permanganat iyonunun manganata indirgenmesine olanak sağlayan bazik ortamda permanganatometrik titrasyonla belirlenebilir.

7.1 Derişimi $\sim 0.5 \text{ mol dm}^{-3}$ olan sulu bir NaOH çözeltisinde formatın permanganatla titrasyonu için iyonik tepkime denklemini yazınız.

Bazik ortamda permanganatla titrasyonda genellikle ayrıca bir baryum tuzu eklenir; bu, manganatın BaMnO_4 olarak çökmesine yol açar.

7.2 Baryum tuzu, manganatın yer aldığı hangi yan redoks süreçlerini baskılar? İlgili tepkimenin denklemini bir örnek yazınız.

A, B ve C erlenlerinin her birine, derişimi $0.0400 \text{ mol dm}^{-3}$ (c_{Mn}) olan KMnO_4 çözeltisinden 10.00 cm^3 (V_{Mn}) konulmuş ve her erleninde farklı tepkimeler gerçekleştirilmiştir.

A erlenine krotonik asit (CA) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ içeren bir numune çözeltisi, bir alkali ve baryum nitrat (her ikisi de aşırı miktarda) eklenmiş ve tepkime karışımı 45 min bekletilmiştir. Deney koşullarında krotonik asidin 10 elektron verdiği bilinmektedir.

7.3 a Tepkimenin toplam iyonik denklemini yazınız.

Ardından bekletilen karışıma 8.00 cm^3 (V_{CN}) potasyum siyanür çözeltisi ($c_{\text{CN}} = 0.0100 \text{ mol dm}^{-3}$) eklenmiştir. Bunun sonucunda aşağıdaki tepkime tamamlanmıştır:



Daha sonra BaMnO_4 çökeltisi süzülerek ayrılmış ve süzüntüdeki siyanürün fazlası, gözlenebilir bir çökeltme oluşana kadar AgNO_3 çözeltisiyle ($c_{\text{Ag}} = 0.0050 \text{ mol dm}^{-3}$) titre edilmiştir. Hem CN^- hem de CNO^- iyonlarının halojenür iyonlarına benzer davrandığını, ancak CNO^- iyonunun çözünür bir gümüş tuzu oluşturduğunu dikkate alınız.

7.3 b Siyanür çözeltisine başlangıçta Ag^+ iyonları eklendiğinde (çökelti oluşana kadar) meydana gelen kompleksin formülünü veriniz.

7.3 c Oluşan çökeltinin formülünü veriniz.

7.3 d Numune çözeltisindeki krotonik asidin madde miktarını hesaplamak için kullanılacak formülü türetiniz. Titrasyonda dönüm noktasına ulaşmak için gümüş tuzu çözeltisinden 5.40 cm^3 (V_{Ag}) harcanmışsa, krotonik asidin kütlesini (mg cinsinden) hesaplayınız.

B erlenine başka bir krotonik asit numunesi ve aşırı miktarda alkali eklenmiştir; bu karışım baryum tuzu içermemektedir. İndirgen olarak (siyanür yerine) aşırı miktarda KI eklenmiştir. Daha sonra karışım asitlendirilmiş ve açığa çıkan iyot, bir tiyosülfat çözeltisiyle ($c_{\text{S}} = 0.1000 \text{ mol dm}^{-3}$) titre edilmiştir. Dönüm noktasına ulaşmak için 4.90 cm^3 (V_{S1}) titrant kullanılmıştır.

7.4 Bu deneydeki krotonik asidin madde miktarını hesaplamak için kullanılacak formülü türetiniz. Krotonik asidin kütlesini (mg cinsinden) hesaplayınız.

C erlenine kalay(II) içeren bir numune eklenmiş ve ortam hafif bazik olacak şekilde ayarlanmıştır. Kalay(II) nicel olarak $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$ iyonuna yükseltgenirken, permanganatın indirgenmesi sonucunda bir çökelti oluşmuştur. Çökelti ayrılmış, yıkanmış, 250 °C'de kurutulmuş, tartılmış (ikili bir bileşik olan susuz çökeltinin kütlesi (m_{prec}) 28.6 mg bulunmuştur) ve aşırı miktarda potasyum iyodür varlığında H_2SO_4 içinde çözölmüştür. Açığa çıkan iyot, 0.1000 M tiyosülfat çözeltisiyle titre edilmiştir. Dönüm noktasına ulaşmak için bu çözeltiden 2.5 cm³ (V_{S2}) harcanmıştır.

7.5 a Çökeltme tepkimesini yazınız. Hesaplamalarla doğrulayınız.

7.5 b Numunedeki kalayın metal cinsinden kütlesini (mg olarak) hesaplayınız.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

Türlerin adları ve SMILES gösterimleri çözümde bir araya getirilmiştir. Aşağıdaki hesaplama formüllerinde hacimler dm³ cinsindendir.

• **7.1**



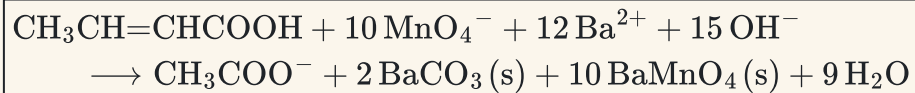
- **7.2** Çökeltme, çözünmüş manganatın ikincil tepkimelerini, yani daha ileri indirgenmesini ve disproporsiyonlaşmasını baskılar. Örnekler:



ve



• **7.3 a**



- **7.3 b** Disiyanoarjentat(I), $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, doğrusal bir kompleks.
- **7.3 c** Gümüş siyanür, $[\text{AgCN}(\text{s})]$. Dönüm noktasındaki çökelti eşdeğer biçimde $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ olarak da yazılabilir; bunun bileşimi iki AgCN formül birimine karşılık gelir.

• **7.3 d**

$$n_{\text{CA,A}} = \frac{c_{\text{Mn}}V_{\text{Mn}} - 2c_{\text{CN}}V_{\text{CN}} + 4c_{\text{Ag}}V_{\text{Ag}}}{10}$$

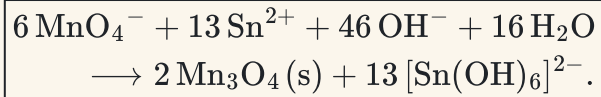
$$n_{\text{CA,A}} = 3.48 \times 10^{-5} \text{ mol}, \quad m_{\text{CA,A}} = 3.00 \text{ mg}$$

• **7.4**

$$n_{\text{CA,B}} = \frac{5c_{\text{Mn}}V_{\text{Mn}} - c_{\text{S}}V_{\text{S1}}}{10}$$

$$n_{\text{CA,B}} = 1.51 \times 10^{-4} \text{ mol}, \quad m_{\text{CA,B}} = 13.0 \text{ mg}$$

- 7.5 a Çökelti, mangan(II,III) oksittir, Mn_3O_4 :



- 7.5 b

$$m_{\text{Sn}} = 96.4 \text{ mg}$$

çökeltinin bileşimi belirlendikten sonra kütlesi kullanılarak bulunur.

Çözüm

Kütle dönüşümlerinde yaygın olarak kabul edilen molar kütleler kullanılmıştır:

$$M_{\text{CA}} = 86.09 \text{ g mol}^{-1}, \quad M_{\text{Mn}} = 54.94 \text{ g mol}^{-1}, \quad M_{\text{O}} = 16.00 \text{ g mol}^{-1}, \quad M_{\text{Sn}} = 118.71 \text{ g mol}^{-1}.$$

Aşağıda kullanılan türlerin adları ve SMILES gösterimleri şöyledir. Örgü yapıları katılar için, bağlantısız bileşenlerden oluşan SMILES gösterimleri kristal örgüsünü değil, formül biriminin bileşimini ifade eder. Koordinasyon SMILES gösterimlerinde donör–metal bağları için oklar kullanılır; bunlar geometriyi belirtmez.

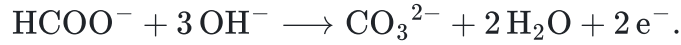
Tür	Adı	SMILES
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOH}$	Krotonik asit, geleneksel olarak (<i>E</i>)-büt-2-enoik asit	<chem>C/C=C/C(=O)O</chem>
HCOO^-	Format	<chem>[H]C(=O)[O-]</chem>
CH_3COO^-	Asetat	<chem>CC(=O)[O-]</chem>
CO_3^{2-}	Karbonat	<chem>[O-]C(=O)[O-]</chem>
MnO_4^-	Permanganat	<chem>[O-][Mn](=O)(=O)=O</chem>
MnO_4^{2-}	Manganat(VI)	<chem>[O-][Mn](=O)(=O)[O-]</chem>
OH^-	Hidroksit	<chem>[OH-]</chem>
H_2O	Su	<chem>O</chem>
Ba^{2+}	Baryum iyonu	<chem>[Ba+2]</chem>
BaMnO_4	Baryum manganat(VI)	<chem>[Ba+2].[O-][Mn](=O)(=O)[O-]</chem>
BaCO_3	Baryum karbonat	<chem>[Ba+2].[O-]C(=O)[O-]</chem>
MnO_2	Mangan(IV) oksit	<chem>[Mn+4].[O-2].[O-2]</chem>
CN^-	Siyanür	<chem>[C-]#N</chem>
CNO^-	Siyanat	<chem>N#C[O-]</chem>
Ag^+	Gümüş(I) iyonu	<chem>[Ag+]</chem>
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	Disiyanidoarjentat(I)	<chem>N#[C-]->[Ag+]<-[C-]#N</chem>
AgCN	Gümüş siyanür	<chem>[Ag+].[C-]#N</chem>
H^+	Hidrojen iyonu	<chem>[H+]</chem>
I^-	İyodür	<chem>[I-]</chem>
I_2	İyot	<chem>II</chem>
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Tiyosülfat	<chem>[O-]S(=O)(=O)[S-]</chem>

Tür	Adı	SMILES
$S_4O_6^{2-}$	Tetratiyonat	[O-]S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-]
Mn^{2+}	Mangan(II) iyonu	[Mn+2]
Sn^{2+}	Kalay(II) iyonu	[Sn+2]
$[Sn(OH)_6]^{2-}$	Heksahidroksidostannat(IV)	[Sn+4](<-[OH-])(<-[OH-])(<-[OH-]) (<-[OH-])(<-[OH-])<-[OH-]
Mn_3O_4	Mangan(II,III) oksit	[Mn+2].[Mn+3].[Mn+3].[O-2].[O-2]. [O-2].[O-2]

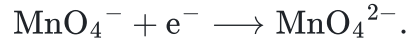
Gümüş kompleksinde karbon–gümüş–karbon koordinasyonu doğrusaldır. Kalay(IV) kompleksinde altı hidroksit ligandı oktahedral koordinasyon oluşturur. Krotonik asidin verilen kısaltılmış yapı formülü alken geometrisini belirtmez; bu geometri buradaki hesaplamaların hiçbirini etkilemez.

7.1

Karbon, formattaki +2 yükseltgenme basamağından karbonattaki +4 yükseltgenme basamağına yükseltgenerek iki elektron verir:



Her permanganat iyonu bir elektron alır:



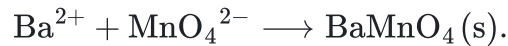
İkinci yarı tepkime ikiyle çarpılıp toplandığında



elde edilir.

7.2

Baryum, çözünmüş manganatı çöktürerek ortamdan uzaklaştırır:



Bu, mangan(VI)'nın örneğin format tarafından daha ileri indirgenmesini baskılar:



Ayrıca manganatın mangan(VII) ve mangan(IV)'e disproporsiyonlaşmasını da baskılar:

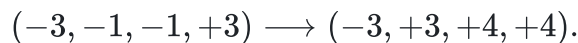


Aksi takdirde bu ikincil tepkimeler, permanganatın manganata hedeflenen bir elektronluk indirgenmesini bozardı.

7.3 a

Krotonik asidin yükseltgenerek parçalanması sonucunda, metil grubu içeren iki karbonlu parçası asetat olarak kalır. Diğer iki karbon atomu karbonata yükseltgenir.

Metil ucundan başlanarak okunduğunda, karbonların yükseltgenme basamakları şu şekilde değişir:



Toplam artış

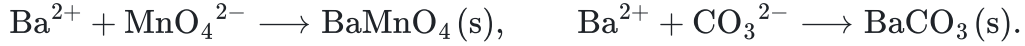
$$0 + 4 + 5 + 1 = 10,$$

olup belirtilen on elektronluk yükseltgenmeyle uyumludur.

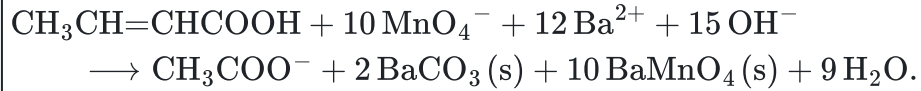
Yükseltgenme yarı tepkimesi şöyledir:



On permanganat iyonu bu on elektronu alır. Aşırı miktardaki baryum hem manganatı hem de karbonatı çöktürür:



Böylece toplam iyonik denklem şöyledir:



7.3 b

Başlangıçta siyanürün fazlası, eklenen gümüşü çözünür kompleks hâlinde tutar:



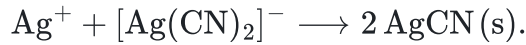
Dolayısıyla kompleks



olup karbon üzerinden bağlanan iki siyanür ligandı içerir ve doğrusal koordinasyona sahiptir.

7.3 c

Serbest siyanür kompleks oluşumuyla tükendiğinde, eklenen ilave gümüş, gümüş siyanür oluşturur:



Buna göre



Dönüm noktasındaki çökeltinin $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ olarak yazılması aynı toplam bileşimi verir. Belirtildiği gibi, siyanatın gümüş tuzu çözünür olduğundan siyanat dönüm noktasındaki çökeltiyi oluşturmaz.

7.3 d

Başlangıçta eklenen miktarları tanımlayalım:

$$n_{\text{Mn},0} = c_{\text{Mn}} V_{\text{Mn}}, \quad n_{\text{CN},0} = c_{\text{CN}} V_{\text{CN}}.$$

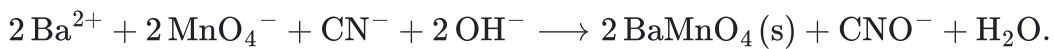
Gümüş titrasyonu, kalan siyanürü ölçer. Gümüşün siyanüre 1 : 2 kompleksleşme oranından,

$$n_{\text{CN},\text{remaining}} = 2c_{\text{Ag}} V_{\text{Ag}}.$$

Dolayısıyla artan permanganatın tükettiği siyanür miktarı şöyledir:

$$n_{\text{CN},\text{reacted}} = c_{\text{CN}} V_{\text{CN}} - 2c_{\text{Ag}} V_{\text{Ag}}.$$

Verilen tepkime şöyledir:



Böylece artan permanganatın iki molü bir mol siyanür tüketir:

$$n_{\text{Mn},\text{residual}} = 2(c_{\text{CN}} V_{\text{CN}} - 2c_{\text{Ag}} V_{\text{Ag}}).$$

Krotonik asit, mol başına on mol permanganat tüketir; buradan

$$n_{CA,A} = \frac{c_{Mn}V_{Mn} - 2c_{CN}V_{CN} + 4c_{Ag}V_{Ag}}{10}.$$

elde edilir.

Sayısal olarak,

$$n_{Mn,0} = 0.0400(0.01000) = 4.00 \times 10^{-4} \text{ mol},$$

$$n_{CN,0} = 0.0100(0.00800) = 8.00 \times 10^{-5} \text{ mol},$$

$$n_{Ag} = 0.0050(0.00540) = 2.70 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

Sonuç olarak,

$$n_{CA,A} = \frac{4.00 \times 10^{-4} - 2(8.00 \times 10^{-5}) + 4(2.70 \times 10^{-5})}{10} = 3.48 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

Kütle şöyledir:

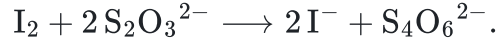
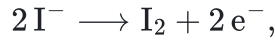
$$m_{CA,A} = (3.48 \times 10^{-5})(86.09) \text{ g} = \boxed{3.00 \text{ mg}}.$$

7.4

Aşırı miktarda iyodür varlığında asitlendirmeden sonra mangan, mangan(II)'ye indirgenir. Bu son duruma göre başlangıçtaki her permanganat iyonunun beş elektronluk yükseltgeme kapasitesi vardır:



Krotonik asit, molekül başına on elektronu zaten vermiştir. Kalan yükseltgeme kapasitesi iyodometriyle ölçülür:



Böylece bir mol tiyosülfat, iyodürden geriye kalan mangan yükseltgenlerine aktarılan bir mol elektrona karşılık gelir.

Elektron eşdeğerlerinin korunumundan

$$5c_{Mn}V_{Mn} = 10n_{CA,B} + c_S V_{S1}.$$

elde edilir.

Buna göre

$$n_{CA,B} = \frac{5c_{Mn}V_{Mn} - c_S V_{S1}}{10}.$$

Mangan ara indirgenme basamaklarından geçtiğinde veya disproporsiyonlaşmaya uğradığında bu denklik geçerliliğini korur; çünkü bu süreçler toplam elektron bilançosunu değiştirmeden manganın yükseltgenme basamaklarının dağılımını değiştirir.

Değerler yerine konulduğunda

$$n_{CA,B} = \frac{5(0.0400)(0.01000) - (0.1000)(0.00490)}{10} = 1.51 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

elde edilir.

Dolayısıyla

$$m_{\text{CA,B}} = (1.51 \times 10^{-4})(86.09) \text{ g} = \boxed{13.0 \text{ mg}}.$$

7.5 a

Kurutulmuş ikili çökelti bir mangan oksittir. Bileşimi hem kütesinden hem de yükseltgeme kapasitesinden belirlenmelidir.

n_{Mn} ve n_{O} , çökeltideki mangan ve oksijen atomlarının madde miktarlarını göstersin. Oksijenin yükseltgenme basamağı -2 olduğundan, manganın tamamını $+2$ yükseltgenme basamağına indirgemek için

$$2n_{\text{O}} - 2n_{\text{Mn}}$$

mol elektron gerekir.

Tiyosülfat miktarı şöyledir:

$$n_{\text{S}_2\text{O}_3} = (0.1000)(0.0025) = 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Her bir mol tiyosülfat bir elektron eşdeğerine karşılık geldiğinden,

$$2(n_{\text{O}} - n_{\text{Mn}}) = 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol},$$

ya da

$$n_{\text{O}} = n_{\text{Mn}} + 1.25 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Çökeltinin kütesinden

$$54.94n_{\text{Mn}} + 16.00n_{\text{O}} = 0.0286,$$

elde edilir; burada miktarlar mol, kütle ise g cinsindendir. Yerine koyarak

$$n_{\text{Mn}} = \frac{0.0286 - 16.00(1.25 \times 10^{-4})}{54.94 + 16.00} = 3.7496 \times 10^{-4} \text{ mol},$$

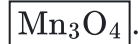
$$n_{\text{O}} = 4.9996 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

bulunur.

Böylece

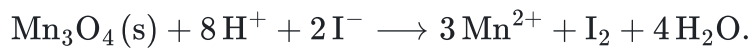
$$\frac{n_{\text{O}}}{n_{\text{Mn}}} \approx \frac{4}{3},$$

olduğundan çökelti



olarak belirlenir.

Bu bileşik, formül birimi başına bir mangan(II) ve iki mangan(III) iyonu içerir. İyodometrik çözünme tepkimesi şöyledir:



Dolayısıyla oksidin her molü bir mol iyot oluşturur ve iki mol tiyosülfat tüketir.

$$M(\text{Mn}_3\text{O}_4) = 3(54.94) + 4(16.00) = 228.82 \text{ g mol}^{-1},$$

olduğundan ölçülen kütle şu miktara karşılık gelir:

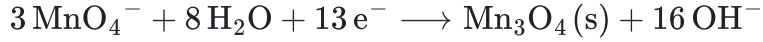
$$n(\text{Mn}_3\text{O}_4) = \frac{0.0286}{228.82} = 1.24989 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Öngörülen tiyosülfat hacmi

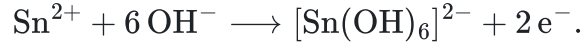
$$V_{S_2} = \frac{2(1.24989 \times 10^{-4})}{0.1000} = 2.4998 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \approx 2.5 \text{ cm}^3,$$

olup gözlemle uyumludur.

Çökelme için yarı tepkimeler

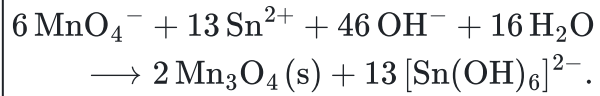


ve



şeklindedir.

Bunlar sırasıyla iki ve on üç ile çarpıldığında



elde edilir.

Burada Sn^{2+} , net iyonik denklikte analize alınan kalay(II)'yi temsil eder; bazik çözeltide hidrolize uğraması elektron stokiyometrisini değiştirmez.

7.5 b

Çökelme denkleminde

$$n(\text{Sn}) = \frac{13}{2} n(\text{Mn}_3\text{O}_4).$$

elde edilir.

Ölçülen çökelti kütlesi kullanıldığında,

$$n(\text{Sn}) = \frac{13}{2} \frac{0.0286}{228.82} = 8.12429 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Dolayısıyla

$$m(\text{Sn}) = (8.12429 \times 10^{-4})(118.71) \text{ g} = \boxed{96.4 \text{ mg}}.$$

Tutarlılık kontrolü olarak, çökelti

$$3n(\text{Mn}_3\text{O}_4) \approx 0.375 \text{ mmol}$$

mangan içerirken, başlangıçta 0.400 mmol permanganat eklenmiştir. Dolayısıyla yaklaşık 0.0250 mmol permanganat artar.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 8: Arkelerin benzersiz yaşamı

Arkeler (veya arkebakteriler), tek hücreli mikroorganizmalardır. Moleküler düzeyde bakterilerden ve ökaryotlardan önemli ölçüde farklıdırlar.

Metilaminin suyla enzimatik tepkimesi, bazı arkelerin başlıca enerji kaynağıdır. Bir deneyde, bir arke suşu, tek enerji kaynağı olarak $^{13}\text{CH}_3\text{NH}_2$ içeren besiyerinde, pH 7'de ve anaerobik (oksijensiz) koşullarda yetiştirilmiştir. Belirli bir inkübasyon süresinden sonra, arke kültürünün üzerindeki gazdan örnek alınarak analiz edilmiştir. Gazın, sırasıyla 1 : 3 mol oranında **A** ve **B** olmak üzere iki madde içerdiği bulunmuştur (örneğin H_2 'ye göre bağlı yoğunluğu 12.0'dır).

8.1 Karışımdaki **A** ve **B**'nin hacim yüzdelerini (%) hesaplayınız.

8.2 Toplanan gazda azot atomu bulunmadığına göre **A** ve **B**'yi belirleyiniz.

8.3 Yukarıdaki deneyde açıklanan metilaminin suyla enzimatik tepkimesinin denklemini, her türün baskın biçimini kullanarak yazınız.

Metilamini kullanabilen birçok arkede, α -amino asit **X**'in kalıntısını içeren enzimler bulunur. **X** hakkında şunlar bilinmektedir:

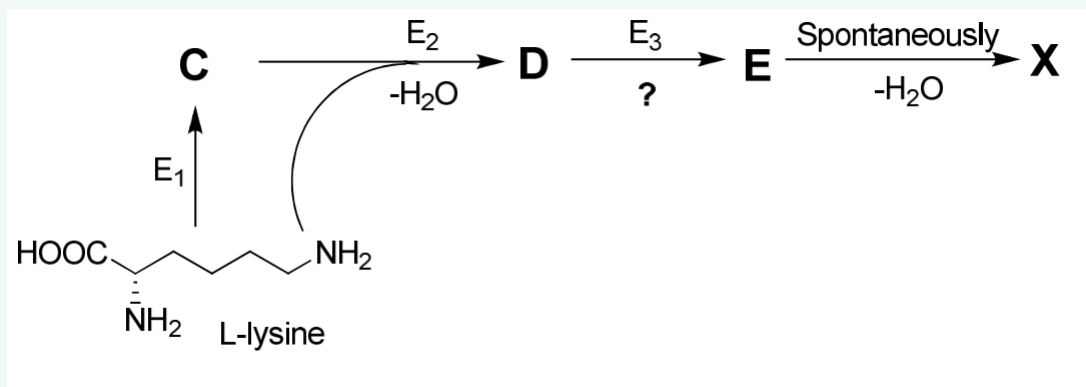
- 4 elementin atomlarından oluşur;
- kütlece %18.8 oksijen içerir;
- kendine özgü tek bir tRNA'sı vardır ve translasyon sırasında arkelerin proteinlerine katılır.

L-lizin amino asidinin (aşağıdaki şemada yapısına bakınız), arkelerde **X**'in öncülü olduğu belirlenmiştir. **X**'te bulunan tüm karbon ve azot atomları, başlangıçtaki iki lizin molekülünden gelir. **X**'in biyosentez yollarını aydınlatmak için bir model sisteme farklı izotoplarla işaretlenmiş *L*-lizinler eklenmiştir. Sonuçlar tabloda özetlenmiştir.

<i>L</i>-lizin izotop bileşimi	tRNA'ya bağlı X kalıntısının $[\text{RCH}(\text{NH}_2)\text{CO}]$ molar kütlesi (tam sayıya yuvarlanmış), (g mol^{-1})
Normal	238
Tüm karbonlar ^{13}C , tüm azotlar ^{15}N	253
ϵ -amino grubu ^{15}N içerir	239

8.4 **X**'in molekül formülünü belirleyiniz.

X, arkelerde aşağıdaki şemaya göre biyosentezlenir (E_1 , E_2 ve E_3 – enzimler):



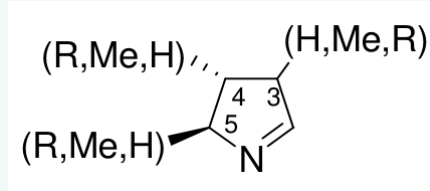
İlk basamakta lizin, yapı izomerine (α -amino asit, **C**) dönüşür; **D** bir peptit bağı, **E** ise bir formil grubu $-\text{CHO}$ içerir. Yukarıdaki şemada tüm tepkime katsayıları 1'e eşittir.

8.5 i) **C**, **D** ve **E**'nin kimyasal formüllerini veriniz.

ii) Aşağıda verilen tepkime türlerinden, E_3 enziminin katalizlediği tepkimeye karşılık gelen **yalnızca birini** seçiniz (işaretleyiniz).

- ☐ Oksidatif deaminasyon
- ☐ Dekarboksilasyon
- ☐ Moleküller arası deaminasyon
- ☐ Hidroksilasyon
- ☐ Peptit bağının hidrolizi

X, aşağıdaki yapısal parçayı içerir:

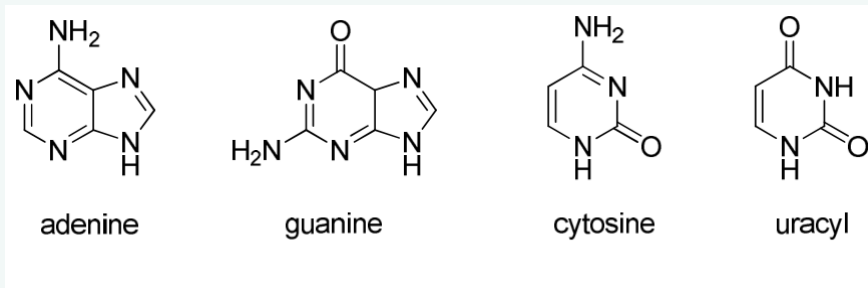


R, kütlesi büyük bir süstitüenttir ($M > 100 \text{ g mol}^{-1}$). 3. karbon atomu asimetric değildir. 4. ve 5. karbon atomları stereojenik merkezlerdir. Halkadaki tüm karbon atomları en az bir hidrojen atomuna bağlıdır. Her süstitüent (H, Me ve R) yalnızca bir kez bulunur.

8.6 H, Me ve R süstitüentlerinin konumlarını belirleyiniz.

8.7 C ve X'in yapı formüllerini stereokimyasal ayrıntılarıyla çiziniz. X'in her stereomerkezini *R* veya *S* olarak işaretleyiniz.

Arkelerde X kalıntılarının proteinlere katılmasından yalnızca bir kodon sorumludur. Bu kodonu oluşturan azotlu bazlar, toplam iki halka dışı amino grubu ve üç halka dışı oksijen atomu içerir.



8.8 Aşağıdaki tabloyu doldurarak kodonun nükleotit bileşimini belirleyiniz. X'i kodlayan kodondaki her azotlu bazın sayısını yazınız. Her satırda yalnızca **bir** kutuyu işaretleyiniz.

Kodondaki baz sayısı

Azotlu baz	1	2	3	0 veya 1	1 veya 2
A					
C					
G					
U					

Aşağıda verilen mRNA kodlama dizisi parçası, bir arke enzimine X kalıntısının katılmasını kodlayan kodonları içerir:

5' ... AAUAGAAUUAGCGGAACAGAGGGUGAC ... 3'

8.9 a Genetik kod tablosunu kullanarak, bu parçanın translasyonu sonucunda enzim zincirine kaç amino asit kalıntısının katıldığını belirleyiniz.

8.9 b Bu parçadan translasyonla elde edilen amino asit dizisini yazınız. Parçada **birden fazla X kalıntısı** bulunduğuna dikkat ediniz.

Aşağıdaki kutuları amino asit kısaltmalarıyla doldurunuz (N-ucundan C-ucuna doğru).

Kutu sayısının gerekenden fazla olduğuna dikkat ediniz. Birden fazla olasılık varsa, hepsini "/" ile ayırarak yazınız. Translasyon belirli bir konumda duruyorsa, "STOP" yazınız ve sağındaki tüm kutuları boş bırakınız.

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

(a) Yirmi amino asit için RNA kodonları

İkinci baz

Birinci baz	U	C	A	G	Üçüncü baz
U	Phe	Ser	Tyr	Cys	U
U	Phe	Ser	Tyr	Cys	C
U	Leu	Ser	STOP	STOP	A
U	Leu	Ser	STOP	Trp	G
C	Leu	Pro	His	Arg	U
C	Leu	Pro	His	Arg	C
C	Leu	Pro	Gln	Arg	A
C	Leu	Pro	Gln	Arg	G
A	Ile	Thr	Asn	Ser	U
A	Ile	Thr	Asn	Ser	C
A	Ile	Thr	Lys	Arg	A
A	Met (başlangıç)	Thr	Lys	Arg	G
G	Val	Ala	Asp	Gly	U
G	Val	Ala	Asp	Gly	C
G	Val	Ala	Glu	Gly	A
G	Val	Ala	Glu	Gly	G

Amino Asit Kısaltmaları:

Ala = Alanin

Arg = Arjinin

Asp = Aspartik asit

Asn = Asparajin

Cys = Sistein

Glu = Glutamik asit

Gln = Glutamin

Amino Asit Kısaltmaları:

Gly = Glisin

His = Histidin

Ile = İzolösin

Leu = Lösin

Lys = Lizin

Met = Metiyonin

Phe = Fenilalanin

Pro = Prolin

Ser = Serin

Thr = Treonin

Trp = Triptofan

Tyr = Tirozin

Val = Valin

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

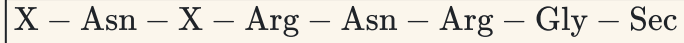
Cevaplar

- **8.1:** Hacimce $A = 25\%$, $B = 75\%$.
- **8.2:** **A**, karbon dioksit- ^{13}C , $^{13}\text{CO}_2$, $\text{O}=[^{13}\text{C}]=\text{O}$; **B**, metan- ^{13}C , $^{13}\text{CH}_4$, $[^{13}\text{CH}_4]$ 'tür.
- **8.3:**



- **8.4:** $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3$. **X**, pirolizindir, $\text{N}[\text{C}@\text{H}] (\text{CCCCNC}(=\text{O}))$
 $[\text{C}@\text{H}]1\text{N}=\text{CC}[\text{C}@\text{H}]1\text{C})\text{C}(=\text{O})\text{O}$.
- **8.5 i:** **C** : $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$; **D** : $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_3$; **E** : $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_4$. Adları ve yapılarını gösteren SMILES gösterimleri çözümde verilmiştir.
- **8.5 ii: Oksidatif deaminasyon.**
- **8.6:** $3 : \text{H}; \quad 4 : \text{Me}; \quad 5 : \text{R}$.
- **8.7:** **C**, (2*R*, 3*R*)-2,5-diamino-3-metilpentanoik asittir, $\text{N}[\text{C}@\text{H}] ([\text{C}@\text{H}] (\text{C})\text{CCN})\text{C}(=\text{O})\text{O}$. **X**'in üç stereomerkezi vardır: lizinin α -karbonu *S*, halkadaki 4 ve 5 konumlarının her ikisi de *R*'dir.
- **8.8:** A için **1**, C için **0 veya 1**, G için **0 veya 1** ve U için **1**'i işaretleyiniz. C ve G'den tam olarak biri bulunur.
- **8.9 a:** Enzimi kodlayan bu parçada UGA selenosistein olarak okunursa,
 8 amino asit kalıntısı.

- **8.9 b:** N-ucundan C-ucuna doğru:



Burada X pirolizin, Sec ise selenosisteindir. Sekiz kutuyu doldurunuz ve kalan iki kutuyu boş bırakınız.

Çözüm

8.1

Aynı sıcaklık ve basınçta gaz hacimleri, mol cinsinden madde miktarlarıyla orantılıdır. Dolayısıyla

$$\phi_A = \frac{1}{1+3} \times 100\% = 25\%, \quad \phi_B = \frac{3}{1+3} \times 100\% = 75\%.$$

8.2

Referans gaz dihidrojendir, H_2 , $[\text{H}][\text{H}]$. Verilen verilere uygun tam sayı atom kütleleri kullanılırsa,

$$\overline{M} = D_{\text{H}_2} M_{\text{H}_2} = 12.0 \times 2.00 = 24.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

$n_A : n_B = 1 : 3$ olduğundan,

$$\frac{M_A + 3M_B}{4} = 24.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

Substrat, metilamin- ^{13}C 'dir, $[\text{ }^{13}\text{CH}_3]\text{N}$. Karbonunun yükseltgenme basamağı -2 'dir.

Disproporsiyonlaşma, bir karbonu karbon dioksitte $+4$ 'e yükseltgeyip üç karbonu metanda -4 'e indirgeyebilir: ilki altı elektron verirken, diğer üçünün her biri iki elektron alır.

İşaretli ürünler için,

$$M(^{13}\text{CO}_2) = 13 + 2(16) = 45 \text{ g mol}^{-1},$$

$$M(^{13}\text{CH}_4) = 13 + 4(1) = 17 \text{ g mol}^{-1}.$$

Bunların ortalama molar kütlesi

$$\frac{45 + 3(17)}{4} = 24.0 \text{ g mol}^{-1},$$

olup ölçülen yoğunlukla uyumludur. Dolayısıyla **A** işaretli karbon dioksit, **B** ise işaretli metandır; kimlikleri ve SMILES gösterimleri yukarıda verilmiştir.

8.3

pH 7'de sulu çözeltideki baskın biçimler, metilamin yerine metilamonyum, amonyak yerine amonyum ve çözünmüş karbon dioksit yerine hidrojen karbonattır.

Denklemden yer alan ek türler şunlardır:

Tür	Adı	SMILES
$^{13}\text{CH}_3\text{NH}_3^+$	Metilamonyum- ^{13}C	<chem>[13CH3][NH3+]</chem>
H_2O	Su	<chem>O</chem>
$\text{H } ^{13}\text{CO}_3^-$	Hidrojen karbonat- ^{13}C	<chem>O[13C](=O)[O-]</chem>
NH_4^+	Amonyum	<chem>[NH4+]</chem>

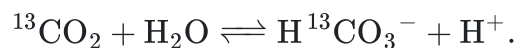
Tür	Adı	SMILES
H ⁺	Geleneksel olarak solvatlanmış bir protonu temsil eden hidrojen iyonu	[H+]

Denkleştirilmiş denklem şöyledir:



Her iki taraf da dört karbon atomu, otuz hidrojen atomu, dört azot atomu ve üç oksijen atomu içerir; her iki tarafın toplam yükü +4'tür.

Gaz hâlindeki yükseltgenmiş ürün karbon dioksit olarak kalır. Baskın çözünmüş biçimle ilişkisi şöyledir:



8.4

Belirtilen tRNA'ya bağlı kalıntı, RCH(NH₂)CO açıl grubudur. Serbest amino asidi elde etmek için molar kütlesi 17 g mol⁻¹ olan bir OH grubu eklenir. Böylece

$$M_X = 238 + 17 = 255 \text{ g mol}^{-1}.$$

Bir α-amino asit zaten C, H, N ve O içerir; dolayısıyla dört elementi bunlardır. Oksijen atomu sayısı

$$n_O = \frac{0.188(255)}{16} = 2.996 \approx 3.$$

¹²C'nin ¹³C ile veya ¹⁴N'nin ¹⁵N ile her yer değiştirmesi, yuvarlanmış molar kütleyi 1 g mol⁻¹ artırır. Dolayısıyla

$$n_C + n_N = 253 - 238 = 15.$$

İki lizin molekülü en fazla on iki karbon ve dört azot sağlar. Başlangıçtaki her iki ε-amino grubunun seçici olarak işaretlenmesi, ürünün kütlesini yalnızca bir birim artırır; dolayısıyla bu iki azot atomundan tam olarak biri korunur. Olası iki α-amino azotu da dâhil edildiğinde

$$n_N \leq 3, \quad n_C \leq 12.$$

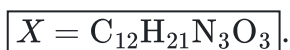
Topamları on beş olduğundan, her iki üst sınıra da ulaşılmalıdır:

$$n_C = 12, \quad n_N = 3.$$

Kalan kütle hidrojene aittir:

$$n_H = \frac{255 - 12(12) - 3(14) - 3(16)}{1} = 21.$$

Dolayısıyla



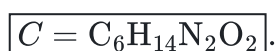
Oksijen yüzdesi de sonucu doğrular:

$$\frac{48}{255} \times 100\% = 18.82\% \approx 18.8\%.$$

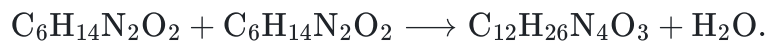
8.5 i

L-lizin, molekül formülü C₆H₁₄N₂O₂ olan (2*S*)-2,6-diaminoheksanoik asittir, N[C@@H](CCCCN)C(=O)O.

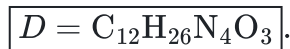
C, lizinin yapı izomeri olduğundan,



Bir **C** molekülünün bir lizin molekülüyle kondenzasyonu sonucunda bir su molekülü ayrılır:



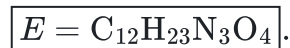
Dolayısıyla



E, bir su molekülü kaybederek **X**'i oluşturduğundan,



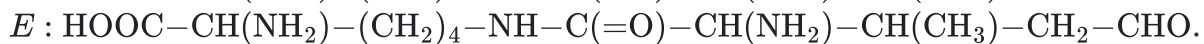
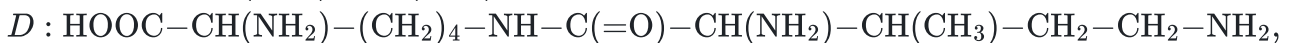
ve böylece



8.6–8.7'de belirlenen stereokimyalarıyla yapılar aşağıdaki gibidir. Bu SMILES gösterimleri, nötr serbest asit biçimlerini temsil eder.

Bileşik	Adı	SMILES
C	(2 <i>R</i> , 3 <i>R</i>)-2,5-Diamino-3-metilpentanoik asit; 3-metil-D-ornitin	<chem>N[C@H]([C@H](C)CCN)C(=O)O</chem>
D	N^ϵ -[(2 <i>R</i> ,3 <i>R</i>)-2,5-diamino-3-metilpentanoil]-L-lizin	<chem>N[C@@H](CCCCNC(=O)[C@H](N)[C@H](C)CCN)C(=O)O</chem>
E	N^ϵ -[(2 <i>R</i> ,3 <i>R</i>)-2-amino-3-metil-5-oksopentanoil]-L-lizin	<chem>N[C@@H](CCCCNC(=O)[C@H](N)[C@H](C)CC=O)C(=O)O</chem>

Bağlanma düzenlerini gösteren kısaltılmış yapı formülleri şöyledir:

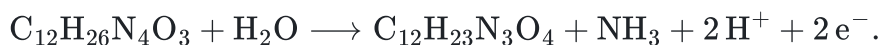


D'deki amit, **C**'nin karboksil grubunu ikinci lizin molekülünün ϵ -amino grubuna bağlar.

8.5 ii

D'deki uç aminometil grubu, **E**'deki aldehit grubuna dönüşür. Bu, **oksidatif deaminasyondur**.

Nötr moleküler biçimler kullanılarak yazıldığında, yükseltgenme yarı tepkimesi şöyledir:



Burada NH_3 amonyaktır, N . Soruda elektron alıcısı belirtilmemiştir.

Ardından **E**'nin korunan amino grubu, molekül içi olarak aldehit karbonuna saldırır. Kondenzasyonla su ayrılır ve **X**'in beş üyeli imin halkası oluşur.

8.6

3. konum, iki farklı halka yoluna sahip doymuş bir halka karbonudur. Buradaki bir metil veya R sübstitüenti, stereojenik bir metin karbonu oluştururdu. 3. konumun asimetric olmadığı açıkça belirtildiğinden, burada gösterilen sübstitüent **H** olmalıdır; böylece bir metilen grubu oluşur.

Kalan Me ve R sübstitüentleri, 4 ve 5 konumlarında yer alır.

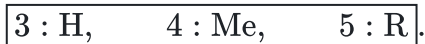
İmin oluşturan son kondenzasyonu zihinsel olarak tersine çeviriniz: 2. konumdaki imin karbonu aldehide dönüşürken, halka azotu 5. konuma bağlı bir amino grubuna dönüşür. Öncül **C** bir **α -amino asit** olduğundan, karboksilinden türeyen karbonil, amino grubu taşıyan bu karbona doğrudan bağlı olmalıdır.

Dolayısıyla büyük karboksamit sübstitüenti 5. konumdadır:



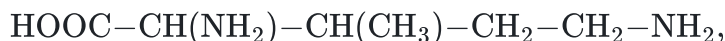
Bu, lizinden türeyen karboksamit sübstitüentidir; halkaya bağlandığı yer [*] ile işaretlenerek [*]C(=O)NCCCC[C@H](N)C(=O)O biçiminde gösterilir. Bileşimi $C_7H_{13}N_2O_3$ olup yaklaşık 173 g mol^{-1} 'e karşılık gelir ve belirtilen kütle koşuluyla uyumludur.

Sonuç olarak,



8.7

C için istenen yapı



olup konfigürasyonları $\boxed{2R, 3R}$ 'dir.

Fischer projeksiyonunun kesin bir tarifi şöyledir: karboksil grubunu üste, $CH_2CH_2NH_2$ zincirini alta yerleştiriniz; C2'de amino grubunu sağa ve C3'te metil grubunu sağa, her iki merkezde de hidrojeni sola yerleştiriniz. Stereokimyasal SMILES gösterimi $N[C@H]([C@H](C)CCN)C(=O)O$ şeklindedir.

X için, soruda gösterilen beş üyeli halkanın yönelimini koruyunuz:

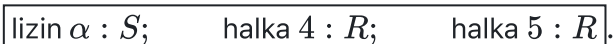
- Çift bağ N1 ile C2'yi birleştirir.
- C3 bir metilen grubudur.
- C4, gözlemciden uzağa yönelen **kesikli bağ** üzerinde metil taşır.
- C5, gözlemciye doğru yönelen **dolu kama** üzerinde R taşır.
- Lizinin α -karbonu, *S* konfigürasyonunu korur.

CIP öncelikleri, halka konfigürasyonlarını belirler:

Merkez	En yüksekte en düşüğe öncelikler	Konfigürasyon
Halka C4	C5 üzerinden halka yolu; C3 üzerinden halka yolu; metil; H	<i>R</i>
Halka C5	Halka N'si; R'nin karbonil karbonu; halka C4'ü; H	<i>R</i>
Lizinin α -karbonu	Amino N'si; karboksil karbonu; yan zincir karbonu; H	<i>S</i>

Örneğin halka C5'inde, karbonil karbonunun karşılaştırma listesi (O, O, N) olup halka C4'ünün (C, C, H) listesinden daha yüksek önceliğe sahiptir.

Böylece **X pirolizindir** ve



Tam stereokimyasal SMILES gösterimi şöyledir:



Kamalar konfigürasyonu belirtir; belirli, sabit bir halka konformasyonunu gerektirmez.

8.8

Dört bazdaki fonksiyonel grup sayıları şöyledir:

Baz	Adı ve SMILES gösterimi	Halka dışı amino grupları	Halka dışı oksijen atomları
A	Adenin, <chem>Nc1ncnc2[nH]cnc12</chem>	1	0
C	Sitozin, <chem>Nc1cc[nH]c(=O)n1</chem>	1	1
G	Guanin, <chem>Nc1nc2[nH]cnc2c(=O)[nH]1</chem>	1	1
U	Urasil, <chem>O=c1cc[nH]c(=O)[nH]1</chem>	0	2

Kodondaki sayıları a, c, g, u olsun. Bir kodon üç baz içerir:

$$a + c + g + u = 3.$$

İki amino grubu şu eşitliği verir:

$$a + c + g = 2,$$

dolayısıyla $u = 1$. Üç oksijen atomu ise şu eşitliği verir:

$$c + g + 2u = 3,$$

böylece $c + g = 1$ ve dolayısıyla $a = 1$.

Tamamlanmış tablo şöyledir:

Azotlu baz	1	2	3	0 veya 1	1 veya 2
A	✓				
C				✓	
G				✓	
U	✓				

Böylece kodon bir A, bir U ve ya bir C ya da bir G içerir. Bu, bileşimi belirler; ancak sıralamayı henüz belirlemez.

8.9 a

Bir X kodonu adayı, herhangi bir sırada tam olarak AUC veya AUG bazlarını içermelidir. Üç okuma çerçevesi kontrol edildiğinde, ilk ikisinin bu iki bileşimden herhangi birine sahip tam kodon içermediği görülür. Üçüncü çerçeve şunu verir:

$$5' \dots AA \mid UAG \mid AAU \mid UAG \mid CGG \mid AAC \mid AGA \mid GGG \mid UGA \mid C \dots 3'.$$

UAG iki kez, UGA ise bir kez geçer. X'i yalnızca bir kodon kodladığından ve parçada birden fazla X kalıntısı bulunduğundan,

$$X \text{ kodonu} = UAG.$$

Sekiz tam kodon vardır. Baştaki AA ve sondaki C, eksik kodonlardır ve istenen kalıntı sayısına katkıda bulunmaz.

Parça enzimin kodlama dizisine ait olduğundan, son tam kodon olan UGA, enzimi kodlayan bu parçada **selenosistein** olarak okunur. Dolayısıyla

$$8 \text{ amino asit kalıntısı katılır}.$$

8.9 b

Translasyon sonucu şöyledir:

Tam kodon	Kalıntı
UAG	X, pirolizin
AAU	Asn
UAG	X, pirolizin
CGG	Arg
AAC	Asn
AGA	Arg
GGG	Gly
UGA	Sec

Böylece N-ucundan C-ucuna doğru,



Diğer amino asitler aşağıda tanımlanmıştır. SMILES gösterimleri, bunların nötr serbest amino asitlerini tanımlar; proteine katılmalarıyla karşılık gelen peptit kalıntıları oluşur.

Kısaltma	Adı	SMILES
Asn	L-Asparajin	<chem>N[C@@H](CC(=O)N)C(=O)O</chem>
Arg	L-Arjinin	<chem>N[C@@H](CCCNC(=N)N)C(=O)O</chem>
Gly	Glisin	<chem>NCC(=O)O</chem>
Sec	α -karbonunda <i>R</i> konfigürasyonuna sahip L-selenosistein	<chem>N[C@@H](C[SeH])C(=O)O</chem>

İlk sekiz cevap kutusunu bu diziyle doldurunuz ve son iki kutuyu boş bırakınız.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.