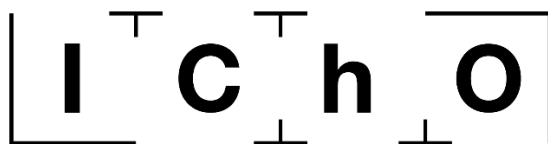


TEORİK SINAV



**51st — International
Chemistry Olympiad
France — Paris — 2019**

Making science together!

2019-07-26



Genel Bilgiler

- Deneysel sınav kitapçığı 62 sayfadan oluşmaktadır.
- Başla (**START**) komutu verilir verilmez yazmaya başlayabilirsiniz.
- Sınavın tamamlanması için toplam **5 saat** süreniz vardır.
- Tüm sonuçlar ve cevaplar, **sınav kağıtlarındaki ilgili alanlara tükenmez kalemle** açık bir şekilde yazılmalıdır. Cevap kutuları dışında yazılan cevaplara puan verilmeyecektir.
- Karalama kağıdına ihtiyacınız varsa, sınav kağıtlarının arkasını kullanınız. **Cevap kağıdında size ayrılan alan dışına yazılan cevaplar puanlandırılmayacağını unutmayınız.**
- Sadece size verilen kalem ve hesap makinasını kullanınız.
- Talep edilmesi durumunda **sınav kağıdının İngilizce baskısı** sadece ilave bilgi amaçlı olarak öğrenciye temin edilecektir.
- Lavabo ve yeme/içme gibi ihtiyaçlarınız için laboratuvarı terk etmeniz gerektiğinde uygun kartı havaya kaldırınız. Laboratuvar sorumlusu size eşlik edecektir.
- Çoktan seçmeli sorular için, eğer cevabınızı değiştirmek isterseniz, ilgili cevap kutucuğunu tamamen karalayın ve hemen yanına/yakınına (bitişğine) yeni bir cevap kutucuğu çizin.
- Laboratuvar asistanı, Stop (**BİTTİ**) komutundan önce SON 30 dakika hatırlatması yapacaktır.
- “Bitti” (**STOP**) komutu ile beraber deney derhal bırakmalıdır. Bu aşamadan sonra, çalışmaya veya yazmaya 30 sn veya daha uzun süre devam edilmesi, teorik sınavınızın geçersiz sayılmasına neden olacaktır.
- BİTTİ komutu verildikten sonra, sınav kitapçığını sınav zarfına koyun ve yerinizde bekleyin. Sınav sorumlusu sınav zarfını kapatmak/mühürlemek üzere yanınıza gelecektir.

ŞANSINIZ BOL OLSUN

İçindekiler

Teorik sınav, aşağıda verilen 9 bağımsız problemten oluşmaktadır. Bu problemlerin göreceli ağırlıkları parantez içinde belirtilmiştir.

Problem T1: Sonsuz kuyu ve bütadien	(6%)	p.8
Problem T2: Suyun ayrıştırılması ile Hidrojen Üretimi	(7%)	p. 13
Problem T3: Gümüş klorür hakkında	(5%)	p. 19
Problem T4: Baruttan iyotun keşfine	(7%)	p. 24
Problem T5: Nano makina oluşumu için azobenzene – β -siklodekstrin kompleksleri	(8%)	p. 30
Problem T6: Bir blok-kopolimerin karakterizasyonu	(8%)	p. 39
Problem T7: [2]Katenan'da halka hareketi	(6%)	p. 47
Problem T8: İnositollerin Tanımlanması ve Sentezi	(6%)	p. 52
Problem T9: Levobupivacaine'nin Sentezi	(7%)	p. 58

Fiziksel sabitler ve denklemler

Verilen problemler için, sulu çözeltide bulunan bütün türlerin aktivitelerinin, mol L⁻¹ cinsinden verilen derişimler ile ifade edilebileceğini varsayınız. Formül ve denklemleri daha da basitleştirmek için, standart derişim $c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$ değeri formüllerden çıkarılmıştır.

Avogadro sabiti:

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

İdeal gaz sabiti:

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

Standart basınç:

$$p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

Atmosfer basıncı:

$$P_{\text{atm}} = 1 \text{ atm} = 1.013 \text{ bar} = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

Celsius skalasının sıfır noktası:

$$273.15 \text{ K}$$

Faraday sabiti:

$$F = 9.649 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$$

Watt:

$$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$$

Kilowatt saat:

$$1 \text{ kWh} = 3.6 \cdot 10^6 \text{ J}$$

Planck sabiti:

$$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$$

Işığın vakumdaki hızı:

$$c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

Temel yük:

$$e = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

Elektriksel güç:

$$P = \Delta E \times I$$

Güç verimi:

$$\eta = P_{\text{obtained}} / P_{\text{applied}}$$

Planck-Einstein bağıntısı:

$$E = hc / \lambda$$

İdeal gaz sabiti:

$$pV = nRT$$

Gibbs serbest enerjisi:

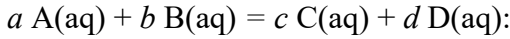
$$G = H - TS$$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ = -n F E_{\text{cell}}^\circ$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$$

Reaksiyon oranı Q



$$Q = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$$

Henderson–Hasselbalch denklemi:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

Nernst–Peterson denklemi:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

burada Q indirgenme yarı tepkimesinin reaksiyon oranıdır

$$T = 298 \text{ K de, } \frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0.059 \text{ V}$$

Beer–Lambert yasası:

$$A = \epsilon lc$$

İntegre edilmiş hız yasaları:

- Sıfıncı derece:

$$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$$

- Birinci derece:

$$\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$$

- İkinci derece:

$$1/[\text{A}] = 1/[\text{A}]_0 + kt$$

Birinci dereceden bir işlem için yarı ömür:

$$t_{1/2} = \ln 2 / k$$

Sayıca ortalama molar kütle M_n :

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

Kütlece ortalama molar kütle M_w :

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

Polidispersite indeksi I_p :

$$I_p = \frac{M_w}{M_n}$$

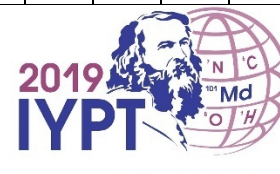
Molar derişimin birimi "M" veya "mol L⁻¹" dir:

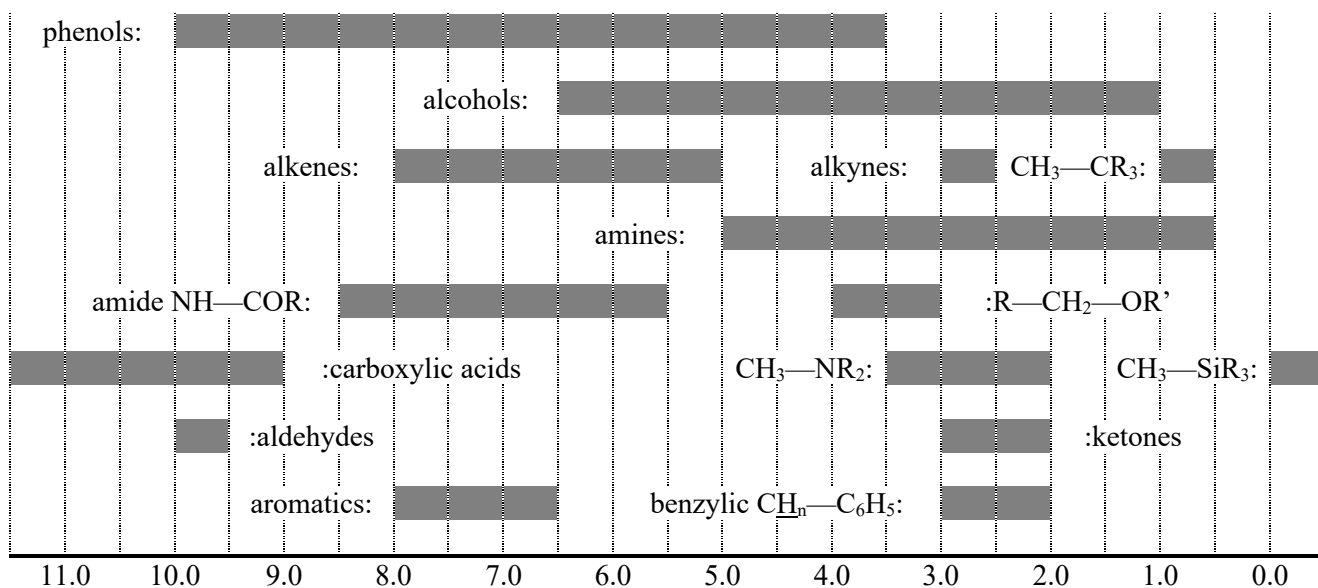
$$1 \text{ M} = 1 \text{ mol L}^{-1} \quad 1 \text{ mM} = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$1 \text{ } \mu\text{M} = 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

Periodik tablo

1																											18						
1 H 1.008		2																									13	14	15	16	17	2 He 4.003	
3 Li 6.94		4 Be 9.01																				5 B 10.81		6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18					
11 Na 22.99		12 Mg 24.31		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98		14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95													
19 K 39.10		20 Ca 40.08		21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72		32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80													
37 Rb 85.47		38 Sr 87.62		39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3														
55 Cs 132.9		56 Ba 137.3		57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -														
87 Fr -		88 Ra -		89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -														
																	57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0		
																	89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -		



^1H NMR**Kimyasal kayma değerleri (ppm olarak / TMS)****H-H Etkileşme sabitleri (Hz olarak)**

Hidrojenin türü	$ J_{ab} $ (Hz)
$\text{R}_2\text{CH}_a\text{H}_b$	4-20
$\text{R}_2\text{H}_a\text{C—CR}_2\text{H}_b$	2-12 Serbest dönme varsa: 6-8 ax-ax (cyclohexane): 8-12 ax-eq or eq-eq (cyclohexane): 2-5
$\text{R}_2\text{H}_a\text{C—CR}_2\text{—CR}_2\text{H}_b$	Serbest dönme varsa: < 0.1 Aksi taktirde (rigid): 1-8
$\text{RH}_a\text{C=CRH}_b$	<i>cis</i> : 7-12 <i>trans</i> : 12-18
$\text{R}_2\text{C=CH}_a\text{H}_b$	0.5-3
$\text{H}_a(\text{CO})\text{—CR}_2\text{H}_b$	1-3
$\text{RH}_a\text{C=CR—CR}_2\text{H}_b$	0.5-2.5

eq = ekvatoryal, ax = aksiyal

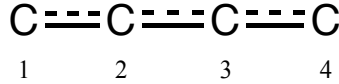
IR Spektroskopisi tablosu

Vibrational mode	σ (cm ⁻¹)	Şiddeti
alcohol O—H (gerilme)	3600-3200	şiddetli
carboxylic acid O—H (gerilme)	3600-2500	şiddetli
N—H (gerilme)	3500-3350	şiddetli
≡C—H (gerilme)	3300	şiddetli
=C—H (gerilme)	3100-3000	zayıf
C—H (gerilme)	2950-2840	zayıf
—(CO)—H (gerilme)	2900-2800	zayıf
C≡N (gerilme)	2250	şiddetli
C≡C (gerilme)	2260-2100	değişken
aldehyde C=O (gerilme)	1740-1720	şiddetli
anhydride C=O (gerilme)	1840-1800; 1780-1740	zayıf-şiddetli
ester C=O (gerilme)	1750-1720	şiddetli
ketone C=O (gerilme)	1745-1715	şiddetli
amide C=O (gerilme)	1700-1500	şiddetli
alkene C=C (gerilme)	1680-1600	zayıf
aromatic C=C (gerilme)	1600-1400	zayıf
CH ₂ (bükülme)	1480-1440	orta
CH ₃ (bükülme)	1465-1440; 1390-1365	orta
C—O—C (gerilme)	1250-1050	şiddetli
C—OH (gerilme)	1200-1020	şiddetli
NO ₂ (gerilme)	1600-1500; 1400-1300	şiddetli

Problem	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Total
T1	Points	3	4	4	2	3	2	2	4.5	2.5	3	3	33
6%	Score												

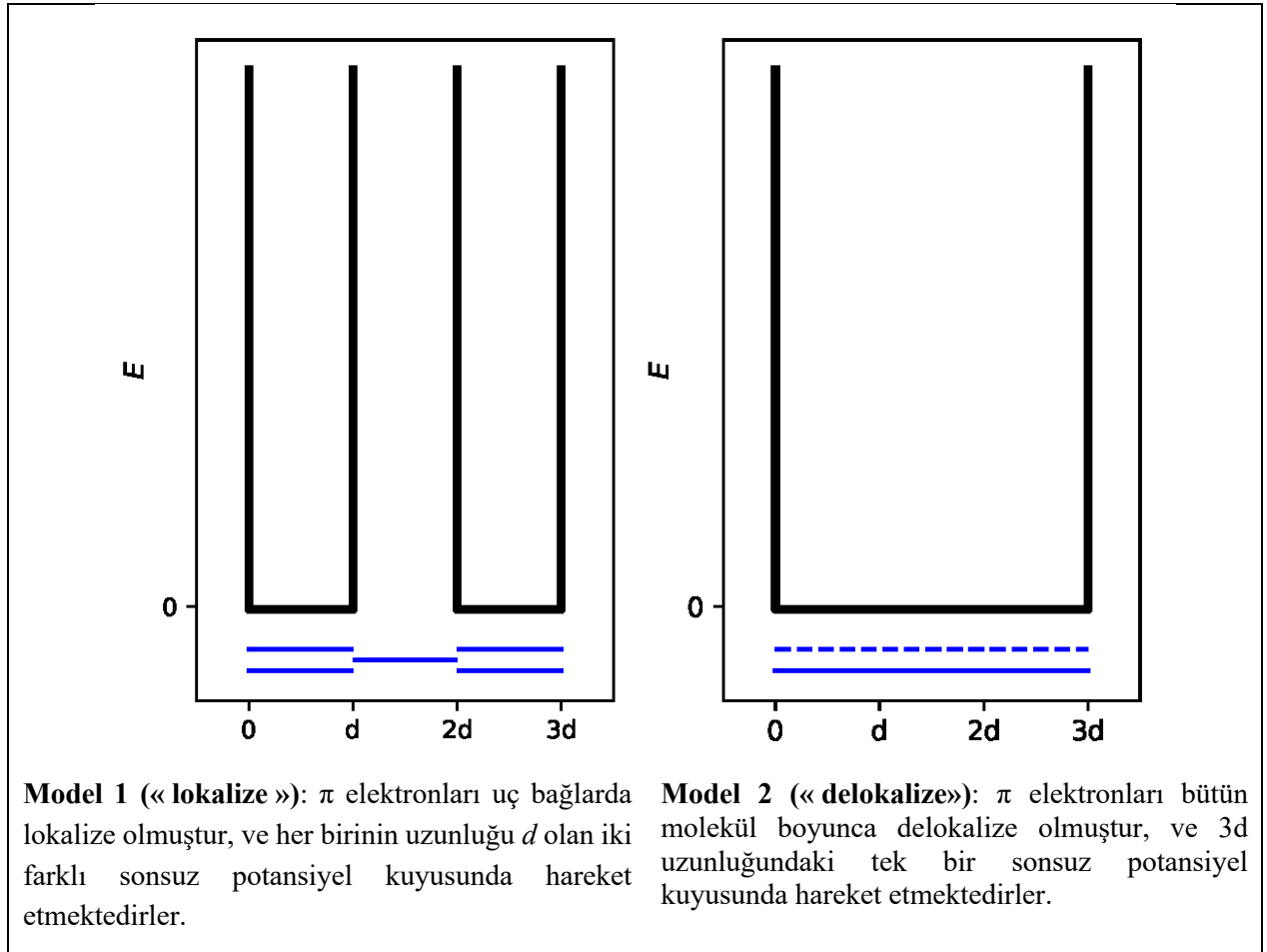
Problem T1: Sonsuz kuyu ve bütadien

Ardışık tekli ve ikili bağlar içeren 1,3-bütadien molekülü genellikle $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ şeklinde yazılır. Bununla birlikte, molekülün kimyasal reaktivitesi bu tanımlama ile uyumlu değildir. π elektronları, üç bağ boyunca dağıtılarak daha iyi bir şekilde tanımlanabilir:



Bu sistem, elektronların serbest olduğu 1 boyutlu (1D) kutu (başka bir deyişle sonsuz kuyu) modeliyle modellenenebilir. L uzunluğundaki sonsuz bir kuyudaki bir elektronun enerjisi: $E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2}$ dir, burada n **sıfırdan farklı** pozitif bir tam sayıdır.

- İki farklı model göz önüne alınmıştır. Aşağıdaki diyagramlarda, **her bir model için** en düşük enerjili en az üç enerji düzeyi E_n **ciziniz**. Modeller içinde ve modeller arasında bağlı enerji düzeylerinin nasıl değiştiğini gösteriniz.



- Model 1 için, yukarıdaki diyagramda π elektronlarını yerleştiriniz ve model 1 için π sisteminin toplam enerjisini h , m_e ve d cinsinden **ifade ediniz**.

$$E(1) =$$

3. Model 2 için, önceki diyagramda π elektronlarını yerleştiriniz ve model 2 için π sisteminin toplam enerjisini h , m_e ve d cinsinden **ifade ediniz**.

$$E(2) =$$

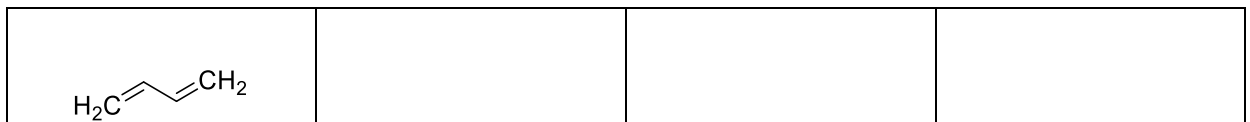
Konjugasyon enerjisi, gerçek π sisteminin toplam enerjisinden aynı sayıda elektron içeren etilen sisteminin toplam enerjisi çıkarılarak elde edilir.

4. Bütadienin konjugasyon enerjisi ΔE_c yi, h , m_e ve d cinsinden **ifade ediniz**.

$$\Delta E_c =$$

Model 1 ve 2 çok basit modellerdir. Aşağıda yeni bir modelin detayları sunulacaktır.

5. Lewis notasyonu kullanarak bütadien için geriye kalan üç rezonans yapısını **çiziniz**.



Karbon atomlarının büyüklüğünü dikkate almak için model 2 şimdi model 3'e dönüştürülüyor (aşağıdaki gibi):

- kuyunun yeni uzunluğu L dir ve kutu x-ekseninde 0 ile L arasındadır;
- karbon atomları x-ekseni üzerinde $L/8$; $3L/8$; $5L/8$ ve $7L/8$ noktalarında.

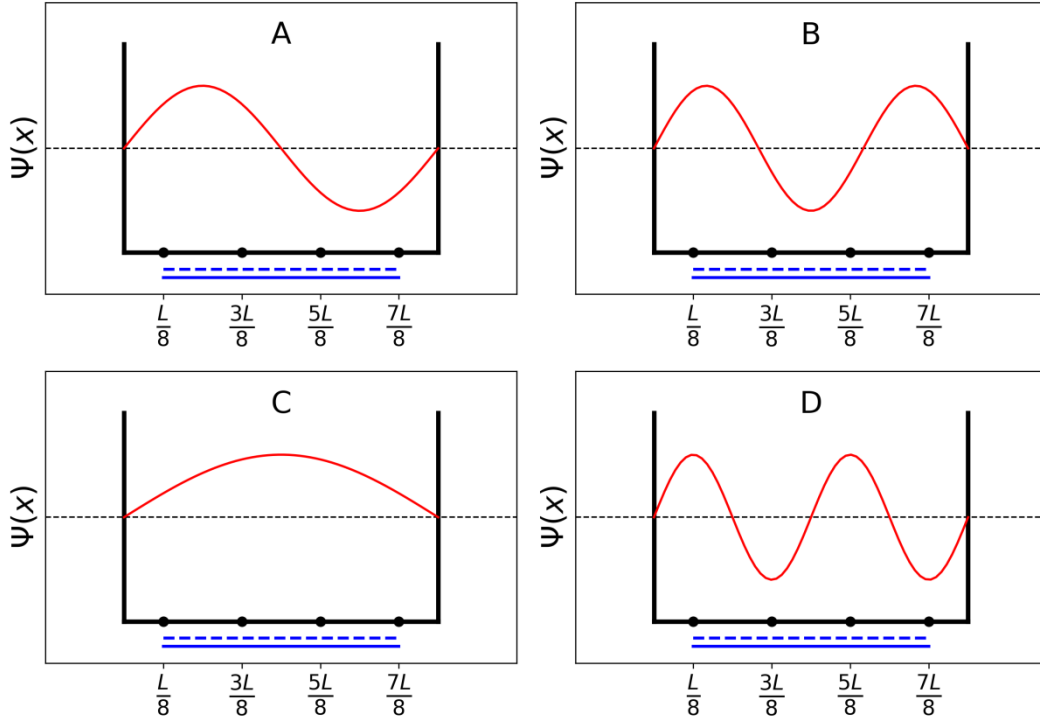
Her bir enerji düzeyi n için π dalga fonksiyonu:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

ve N tane π elektronu içeren bir sistemin π elektron yoğunluğu:

$$\rho(x) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\psi_i(x)|^2$$

π sisteminin moleküler orbitallerine karşılık gelen dört dalga fonksiyonu aşağıda çizilmiştir (sıralama rast geledir).



6. Dört π dalga fonksiyonunun enerjilerini sıralayınız (E_A , E_B , E_C ve E_D).

<
<
<

7. Bütadiende elektronların yerleştiği orbitallerin isimlerini (A, B, C veya D) yazınız.

8. Model 3 de, dolu enerji düzeyleri $n = 1$ ve $n = 2$ için π dalga fonksiyonu ψ_n nin 0 , $L/4$ ve $L/2$ noktalarındaki değerlerini L nin bir fonksiyonu olarak yazınız.

$$\psi_1(0) =$$

$$\psi_1\left(\frac{L}{4}\right) =$$

$$\psi_1\left(\frac{L}{2}\right) =$$

$$\psi_2(0) =$$

$$\psi_2\left(\frac{L}{4}\right) =$$

$$\psi_2\left(\frac{L}{2}\right) =$$

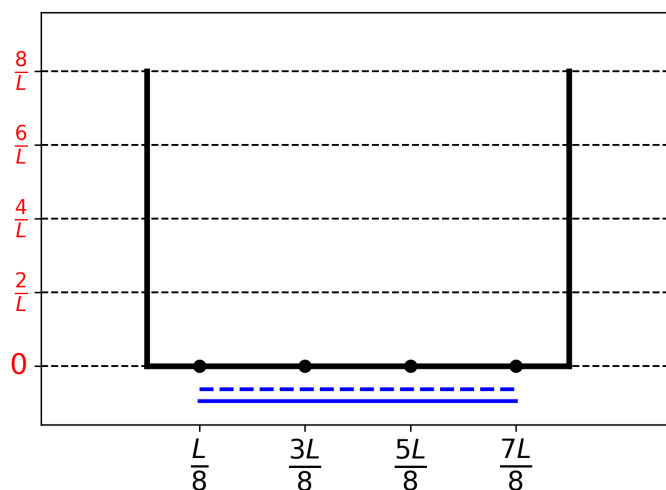
9. Model 3 de, π elektron yoğunluğunun 0, $L/4$ ve $L/2$ noktalarındaki değerini yazınız.

$$\rho(0) =$$

$$\rho\left(\frac{L}{4}\right) =$$

$$\rho\left(\frac{L}{2}\right) =$$

10. π elektron yoğunluğunu, 0 ve L arasında çiziniz.



11. = veya < sembollerini kullanarak, aşağıdaki CC bağlarını (B1, B2, ..., B5) artan uzunluğa göre **sıralayınız**:

- B1: bütadien molekülündeki C1C2 bağ uzunluğu
- B2: bütadien molekülündeki C2C3 bağ uzunluğu
- B3: bütadien molekülündeki C3C4 bağ uzunluğu
- B4: etan molekülündeki CC bağ uzunluğu
- B5: etilen molekülündeki CC bağ uzunluğu

Problem	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Total
T2	Points	1	4	2	3	3	6	4	1	8	2	34
7%	Score											

Problem T2: Su Ayrıştırılması ile Hidrojen Üretimi

Veri:

Bileşik	H ₂ (g)	H ₂ O(l)	H ₂ O(g)	O ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	0	-285.8	-241.8	0
S_m° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	130.6	69.9	188.7	205.2

Moleküler hidrojen (H₂) karbon dioksit salan yakıtlara alternatif olarak kullanılabilir. Bu nedenle, hidrojen üretim maliyetinin ve çevresel etkilerinin azaltılması önemli bir sorundur. Bu alanda, su ayrıştırılması umut vaat eden aday bir teknolojidir.

1. Suyun stokiyometrik katsayısını 1 alarak sıvı suyun ayrıştırılması için denkleştirilmiş tepkime denklemini **yazınız**.

2. Sadece verilen termodinamik verileri kullanarak, bu tepkimenin 298 K'de termodinamik olarak istemli olup olmadığını **sayısal olarak kanıtlayın**.

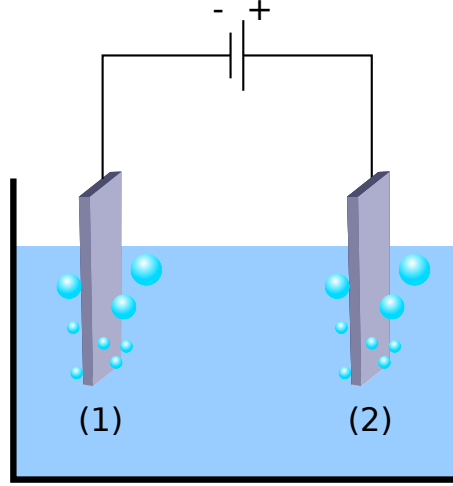
Hesaplamalar:

Tepkime termodinamik olarak istemli mi?

☐ Yes

☐ No

Suyun ayrıştırılması Şekil 1'de gösterilen bir güç kaynağı ile bağlanmış iki elektrot sistemi kullanılarak elektrokimyasal yolla asidik su banyosu içerisinde gerçekleştirilebilir. Her iki elektrot üzerinde de gaz baloncukları oluşur.



Şekil. 1 – Suyun ayrıştırılması için elektrokimyasal hücre

3. Her bir elektrotta gerçekleşen yarı-hücre tepkimelerini denkleştirilmiş olarak **yazınız**.

Elektrot (1) tepkimesi:

Elektrot (2) tepkimesi:

4. Yalnızca verilen termodinamik verileri kullanarak (veya 2. Soruyu), tüm girenler ve ürünler standard hallerinde iken prosesin termodinamik olarak istemli olması için, iki elektrot arasında uygulanacak potansiyel (ΔE_{th}) için koşul türetiniz. Doğru koşula **tik atınız** ve virgülden sonra 3 ondalık basamak içeren sayısal bir değer **veriniz**.

Hesaplama:

☐ $\Delta E_{th} =$

☐ $\Delta E_{th} >$ V (sonucu virgülden sonra 3 ondalık basamak veriniz)

☐ $\Delta E_{th} <$

Eğer ΔE_{th} 'yi hesaplayamazsanız, sorunun geri kalan bölümünde 1.200 V değerini kullanabilirsiniz.

Deneyisel olarak, suyun ayrıştırılmasının gerçekleşmesi için yüksek bir potansiyele ihtiyaç vardır. Bir Pt katodu için, suyun ayrıştırılması için gereken minimum potansiyel, ΔE_{min} , aşağıda tabloda gösterildiği gibi anodun türüne bağlıdır.

Anot	ΔE_{min} (V)
IrO _x	1.6
NiO _x	1.7
CoO _x	1.7
Fe ₂ O ₃	1.9

ΔE_{min} ve ΔE_{th} arasındaki fark, cihazdaki kayıplara karşılık gelmektedir.

5. Cihaz güç verimi için, η_{elec} (suyun ayrıştırılması için kullanılan güç kesiri) ΔE_{th} ve ΔE_{min} 'nin bir fonksiyonu olarak **ifade ediniz**. Özdeş bir akım değeri I varsayımı ile, bir Pt katot ve bir Fe_2O_3 anotun kullanıldığı suyun elektrolizi için güç verimi hesaplayınız. **En etkin anodu belirleyiniz**.

$$\eta_{elec} =$$

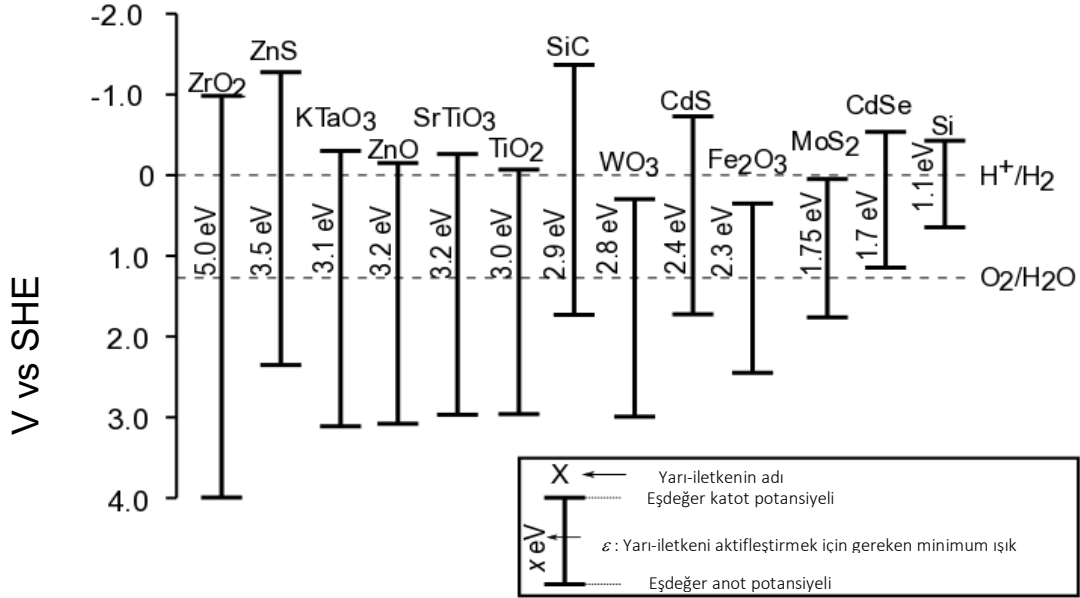
Bir Pt katot ve bir Fe_2O_3 anotun kullanıldığı suyun elektrolizi için güç verimi

$$\eta_{elec} = \quad \%$$

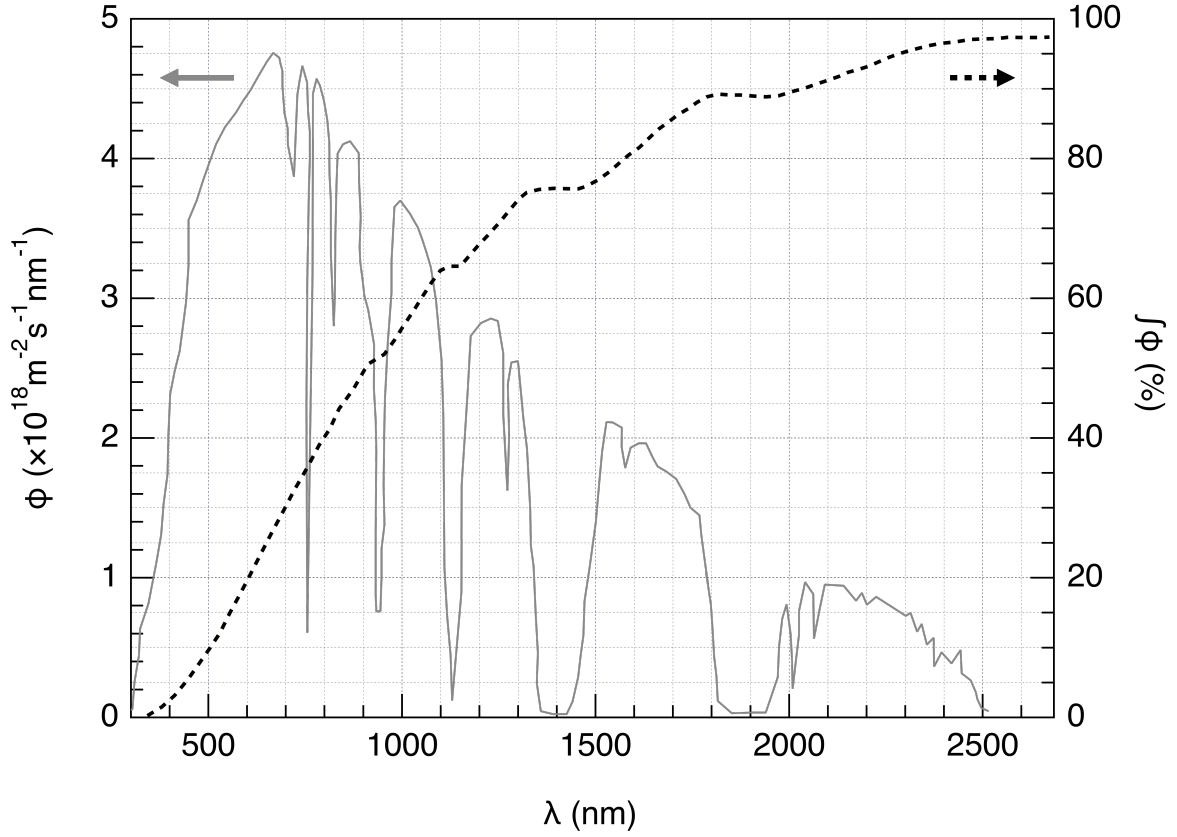
En etkin anot:

Eğer η_{elec} 'yi hesaplayamazsanız, sorunun geri kalan kısmında $\eta_{elec} = \%75$ değerini kullanabilirsiniz.

Işık soğurulması yolu ile aktiveleştirilebilen yarı-iletken malzemelerin kullanıldığı direkt fotokatalitik su-ayrıştırılması, suyun elektrolizine bir alternatiftir.



Şekil. 2 – Farklı yarı-iletken malzemelerin aktiveleştirilme koşulu ve eşdeğer elektrot potansiyelleri. Kesikli çizgiler suyun yükseltgenmesi ve indirgenmesi potansiyellerine aittir. SHE = Standard Hidrojen Elektrot



Şekil. 3 – Sol eksen: Solar foton akısının (ϕ , flux) spectral dağılımı. Foton akısı; yarı-iletkenin birim alanına birim zamanda ulaşan fotonların sayısıdır. Sağ eksen ve kesikli çizgi: Kümülatif foton akısı (başka bir deyişle; foton akısının küçük dalga boylu kesri).

6. TiO_2 , CdS ve Si yarı-iletkenlerini aktifleştirecek solar (güneş) foton kesrini **tahmin ediniz**. Hesaplamanızda kullandığınız eşitlikleri ve birimleri açık bir şekilde **belirtiniz**.

Açıklama / hesaplama:

	Yaklaşık kesir
TiO ₂	%
CdS	%
Si	%

Yarı-iletkenin aktifleştirilmesi yüzey potansiyellerinde değişim ile sonuçlanır ve böylece yarı-iletken farklı potansiyellerde iki elektrot olarak düşünülebilir.

7. Şekil 2’de verilen verileri kullanarak, aşağıda verilen listeden aktifleştirildiğinde su-ayrıştırılmasında hem anot hem de katot olarak davranabilecek yarı-iletken(ler)i **seçiniz**.

☐ ZrO ₂	☐ ZnO	☐ TiO ₂	☐ WO ₃
☐ CdS	☐ Fe ₂ O ₃	☐ CdSe	☐ Si

8. Belirli bir güneş ışığı aydınlatmasında hem katot hemde anot olarak davranabilecek en etkin yarı-iletkeni belirleyiniz.

Bir yarı iletkenin $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve p_{atm} ’de temsili güneş ışığı ile uyarılması sonucunda H₂ ve O₂ açığa çıkarması yakın zamanda çalışılmıştır. $P = 1.0\text{ kW m}^{-2}$ gücünde bir ışık kaynağı ve $S = 16\text{ mm}^2$ yüzey alanına sahip bir fotoelektrot kullanılarak, $\Delta t = 1$ saatlik tepkime süresince $V = 0.37\text{ cm}^3$ H₂(g) açığa çıktığı ölçülmüştür.

9. Dönüşümün güç verimini, η_{direkt} , **hesaplayınız**.

Hesaplama:

$$\eta_{\text{direkt}} = \quad \%$$

Eğer η_{direkt} 'i hesaplayamazsanız, sorunun geri kalan bölümünde $\eta_{\text{direkt}} = \%10$ değerini kullanabilirsiniz.

Böylece güneş enerjisini hidrojene çevirmenin iki modu karşılaştırılabilir: direkt fotokataliz ve fotovoltaiik paneli ile elektroliz hücresini birleştiren indirekt foto-elektroliz. Ticari olarak satılan fotovoltaiik panellerin verimi $\eta_{\text{panels}} = \%20$ civarındadır.

10. Elektroliz için Fe_2O_3 ve Pt elektrotlarını kullanarak iki modun, η_{direkt} ve η_{indirekt} , güç verimini **karşılaştırınız**,

Hesaplama:

☐ $\eta_{\text{direkt}} > \eta_{\text{indirekt}}$

☐ $\eta_{\text{direkt}} \approx \eta_{\text{indirekt}}$

☐ $\eta_{\text{direkt}} < \eta_{\text{indirekt}}$

Problem	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Total
T3	Points	1	3	3	3	4	2	7	2	2	3	4	6	40
5%	Score													

Problem T3: Gümüş klorür hakkında**298 K'deki veriler:**

$$pK_{s1}(\text{AgCl}) = 9.7; pK_{s2}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 12$$

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+ \text{ kompleksinin oluşum sabiti: } \beta_n = 10^{7.2}$$

Standart hidrojen elektrota karşı potansiyeller:

$$\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}: E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}) \text{ için standart potansiyel} = 0.80 \text{ V}$$

$$\text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq}) \text{ (deniz suyu içinde) için gözlenen potansiyel: } E'(\text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq})) = 0.75 \text{ V}$$

Burada s=solid=katı

Bölüm A: Louis Joseph Gay-Lussac tarafından verilen bir dersten alıntılar

Louis Joseph Gay-Lussac (Fransız kimyager ve fizikçi, 1778–1850) tarafından verilen bir dersten alınan aşağıdaki alıntılar gümüş klorürün bazı özellikleriyle ilgilidir.

Alıntı A: “Şimdi, süt beyazı bir katı olan gümüş klorür hakkında konuşacağım. Gümüş nitratin sulu çözeltisinin üzerine hidroklorik asit dökülmesi ile kolaylıkla elde edilir.”

Alıntı B: “Bu tuz çözünür olmadığı için bir tada sahip değildir.”

Alıntı C: “Bu bileşik alkol ve hatta asitler içinde çözünmez. Buna istisna olarak, konsantre hidroklorik asit içerisinde kolayca çözünür.”

Alıntı D: “Bununla birlikte, gümüş klorür sulu amonyak çözeltisi içinde yüksek çözünürlüğe sahiptir.”

Alıntı E: “Ardından, amonyakla tepkimeye giren bir asit ekleyerek gümüş klorürü yeniden elde edebiliriz.”

Alıntı F: “Eğer deniz suyunu buharlaştırmak üzere gümüşten yapılmış bir kap alırsanız, bir süt beyazı katı ile karışık, saf olmayan sodyum klorür elde edersiniz.”

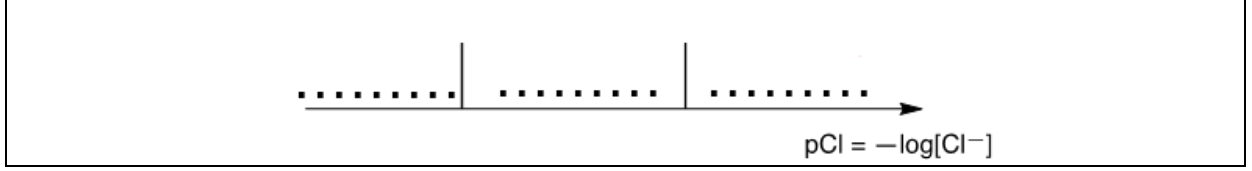
1. **Alıntı A:** AgCl(s) sentezi için denkleştirilmiş kimyasal denklemi **yazınız**.

2. **Alıntı B:** AgCl(s) 'nin 298 K'de su içindeki çözünürlüğünü (s) mol L^{-1} cinsinden **hesaplayınız**.

Hesaplama:

$s =$ mol L^{-1}

3. **Alıntı C:** Yüksek konsantrasyonlu klorür iyonu içeren bir çözeltide, 1:2 stokiyometrisine sahip, iyi tanımlanmış bir kompleks oluşur. Aşağıdaki kalitatif eksen (pCl değeri soldan sağa doğru artmaktadır), her bir bölmeye baskın olan (veya katılar için, varolan), gümüş- içeren türü **yerleştiriniz**. Sınırlardaki pCl değerlerini göz ardı ediniz.



Alıntı D: Gümüş klorüre amonyak eklendiğinde, n stokiyometrisine sahip, iyi tanımlanmış bir kompleks oluşur.

4. Gümüş klorürden $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+$ kompleksinin sentezine karşılık gelen denkleştirilmiş denklemi **yazınız** ve buna karşılık gelen denge sabitini **hesaplayınız**.

Denklem:

Hesaplama:

$$K =$$

*Eğer K değerini hesaplayamazsanız, sorunun geri kalanında
şu değer kullanılabilir: $K = 10^{-3}$*

5. 1 L sudaki 0.1 mol gümüş klorürün tamamı çözünene kadar amonyak ekleniyor. Bu noktada, $[\text{NH}_3] = 1.78 \text{ mol L}^{-1}$. Seyrelmeden kaynaklı etkileri ihmal ederek kompleksin stokiyometrisini **belirleyiniz**.

Hesaplama:

$$n =$$

6. **Alıntı E'**ye karşılık gelen denkleştirilmiş kimyasal denklemi yazınız.

7. Deniz suyunun hafif bazik ve dioksijen (moleküler oksijen) bakımından zengin olduğunu ve gümüş metalinin bu koşullarda dioksijeni indirgeyebildiğini varsayarak, **alıntı F'**'te bahsedilen katının oluşumuna karşılık gelen denkleştirilmiş denklemini yazınız. Dioksijen için stokiyometri katsayısı 1 olarak alınacaktır. 298 K'deki denge sabitini hesaplayınız.

Denklem:

Hesaplama:

$$K =$$

Bölüm B: Mohr yöntemi

Mohr yöntemi, Cl^- nin potasyum kromat (2K^+ , CrO_4^{2-}) varlığında Ag^+ ile kolorimetrik titrasyonunu esas alır. Bilinmeyen C_{Cl} derişimine sahip olan bir sodyum klorür çözeltisinin $V_0 = 20.00$ mL lik kısmına, derişimi $7.76 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ civarı olan bir K_2CrO_4 çözeltisinden üç damla (~ 0.5 mL) ilave ediliyor. Bu çözelti daha sonra, derişimi $C_{\text{Ag}} = 0.050 \text{ mol L}^{-1}$ olan gümüş nitrat çözeltisiyle titre ediliyor. Bu işlem, **A** katısının hemen oluşmasına yol açar. $V_{\text{Ag}} = 4.30$ mL olduğunda kırmızı bir çökelek (**B** katısı) gözlemleniyor.

8. Deney sırasında gerçekleşen iki reaksiyonun denkleştirilmiş denklemlerini yazınız. Karşılık gelen denge sabitlerini hesaplayınız.

$K^\circ_1 =$

$K^\circ_2 =$

9. Katıları **belirleyin**.

A katısı:

B katısı:

10. Sodyum klorür çözeltisindeki klor iyonlarının bilinmeyen derişimi C_{Cl} yi **hesaplayınız**.

Hesaplamalar:

$$C_{Cl} = \text{mol L}^{-1}$$

Eğer C_{Cl} yi hesaplayamadıysanız, problemin geri kalan kısmında $C_{Cl} = 0.010 \text{ mol L}^{-1}$ değerini kullanabilirsiniz.

11. $AgCl(s)$ çökmesi için gerekli olan minimum hacmi $V_{Ag}(\text{min})$ yi **hesaplayınız**.

Hesaplamalar:

$$V_{Ag}(\text{min}) = \text{mL}$$

12. Gümüş kromat çökmeye başladığında çözeltide kalan klor iyonlarının derişimini $[\text{Cl}^-]_{\text{res}}$ **hesaplayınız**. İki değeri karşılaştırarak, CrO_4^{2-} nin neden iyi bir dönüm noktası indikatörü olduğunu **doğrulayınız**.

Hesaplamalar:

$$[\text{Cl}^-]_{\text{res}} = \quad \text{mol L}^{-1}$$

CrO_4^{2-} nin iyi bir dönüm noktası indikatörü olduğunu basit bir matematiksel ifadeyle gösteriniz:

Problem	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	Total
T4	Points	6	9	8	5	6	2	2	12	50
7%	Score									

Problem T4: Baruttan iyotun keşfine

19. yüzyılda, Fransız girişimci B. Courtois barut yapımında kullanılan nitrat **A** ($M_A(NO_3)_m$)'nin üretiminde uzmanlaşmıştı. Başlangıçta Asya'dan ithal edilen **A**, daha sonraları nitrat **B** ($M_B(NO_3)_n$)'den yosunlardan elde edilen bileşik **C**'nin değişim tepkimesi ile üretildi.

- A** ve **B** tuzlarının alkali ve toprak alkali metallerinin (M_A ve M_B) susuz tuzları olduğu bilgisiyle, **A** ve **B** nitratlarının formüllerini **bulunuz**. Nitratlardan bir tanesi kütlece %1'den daha az metalik olmayan safsızlık içerirken diğeri kütlece 9 ± 3 safsızlık içermektedir. M_A ve M_B örnekleri sırasıyla kütlece %38.4 ve %22.4 metal içermektedir. Cevabınızı hesaplamalar ile **destekleyiniz**.

A:ve **B:**

A bileşiğinin eldesi için, 262.2 g katı **C** bileşiği, 442.8 g **B** bileşiği içeren çözeltiye eklendi. **B** bileşiğinden aşırı miktarda bulunduğu bilinmektedir. Sonuç olarak, 190.0 g beyaz çökelti **D** oluştu ve süzülerek ayrıldı. Süzüntü kurutuldu ve elde edilen katı karışım **E**, örneğin kütlesi sabit tartıma gelene kadar ısıtıldı (sadece nitrit içermekte, NO_2^-). Gaz ürün olarak sadece 0°C 'de 1 atm basınçta 60.48 L moleküler oksijen (dioksijen) açığa çıkmıştır: (dioksijen molekülü ideal gaz olarak düşünülmelidir).

2. **E** karışımının sadece **A** ve **B** bileşiklerini içerdiğini, başka bir safsızlık içermediğini ve **C**'nin saf susuz halinin kullanıldığını göz önünde bulundurarak **E** karışımının kompozisyonunu (kütlece %) hesaplayınız.

Kütlece % **A**: ve **B**:

3. **C** ve **D** bileşiklerinin formüllerini belirleyiniz. **B** ve **C** arasındaki tepkimenin denkleştirilmiş denklemini yazınız.

C:**ve D:****B ve C arasındaki tepkime denklemi:**

1811’de, Courtois yosun külleri ile çalışırken bakır kapların normalden daha hızlı aşındıklarını gözlemlemiştir. Bu gözlemi üzerine çalışırken, kedisi laboratuvara girmiş ve kuru yosun külleri üzerine derişik sülfürik asit çözeltisini dökmüş ve menekşe renkli buharlar açığa çıkmıştır (**1**, sülfürik asit yükseltgeyici ajandır): böylece iyot (I_2) keşfedilmiş oldu! Bakır korozyonuna neden olan iyottu (**2**). Ancak, iyotun tıptaki uygulamaları nedeniyle, Courtois yosun ile klorun reaksiyonu ile iyot üretimi için yeni bir fabrika kurmuştur (**3**). Günümüzde, iyot (NO_3^- , I^- , H^+) (**4**) veya (IO_3^- , I^- , H^+) (**5**) tepkenlerini içeren bir dizi metotla sentezlenmektedir.

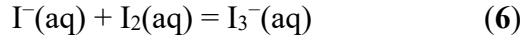
4. **1-5 arası tepkimelerin denkleştirilmiş denklemlerini yazınız.**

1
2
3

4

5

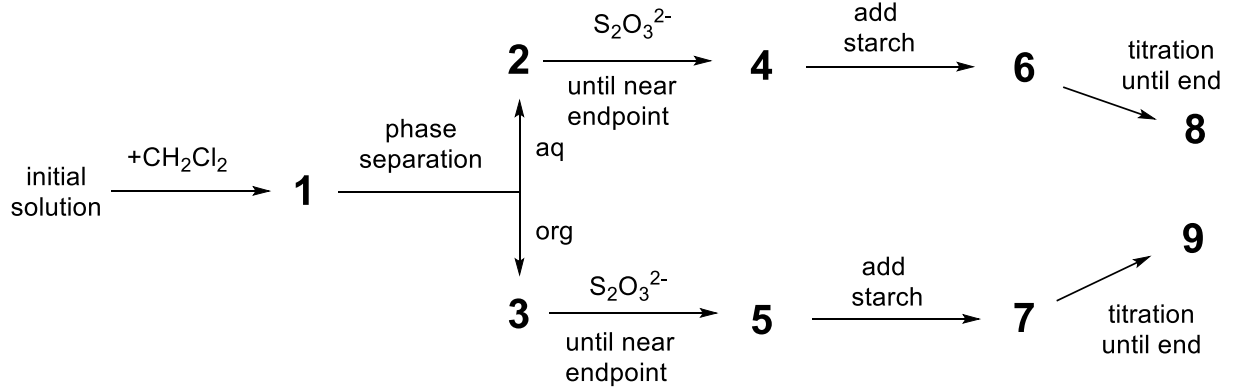
İyotun sudaki çözünürlüğü çok düşüktür, ancak iyodür eklendiğinde çözünürlüğü önemli ölçüde artmaktadır. İkisi birlikte triiyodür, I_3^- gibi iyonlar oluştururlar:



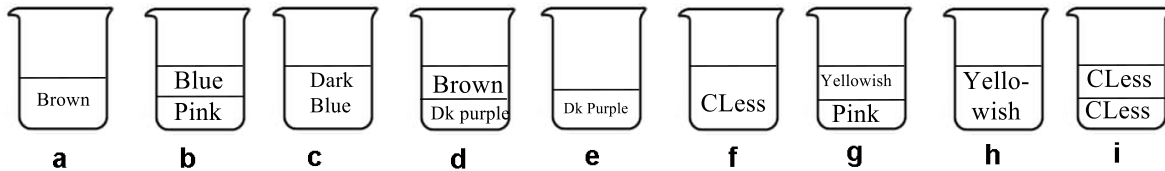
Denge (6), I_2 nin diklorometan ile ekstraksiyonu vasıtasıyla çalışılabilir. Aslında, I^- ve I_3^- organik çözücülerde çözünmezler, ancak I_2 çözünür. İyot ekstrakte edildiğinde, diklorometan fazında, su fazına göre 15 kat daha konsantredir.

Aşağıdaki deneyler gerçekleştiriliyor. Başlangıç çözeltisini hazırlamak için, birkaç iyot katısı kristali, potasyum iyodürün (0.1112 g) 50.0 mL lik sulu çözeltisinde çözülüyor. Daha sonra, 50.0 mL diklorometan ekleniyor, ve denge kuruluncaya kadar karışım şiddetli şekilde çalkalanıyor. Faz ayırımından sonra, her bir faz nişasta varlığında sodyum tiyosülfat pentahidratın standart sulu çözeltisiyle (1.000 L çözeltide 14.9080 g) titre ediliyor. Organik faz için 16.20 mL ve sulu faz için 8.00 mL sodyum tiyosülfat pentahidrat harcanıyor. Bu işlem aşağıda şematik olarak gösterilmiştir:

initial solution: başlangıç çözeltisi; *phase separation*: faz ayrımı; *until near point*: dönüm noktasına yakınına kadar; *add starch*: nişasta ekle; *titration until end*: sona kadar titrasyon.



Brown: kahverengi; *Blue*: mavi; *Pink*: pembe; *Dark Blue*: koyu mavi; *Dk purple*: koyu mor; *CLess*: renksiz; *Yellowish*: sarımsı.



CLess = colourless Dk = dark

5. Şemadaki (1-9) aşamalar ile bu aşamaları gösteren şematik resimleri (a-i) eşleştiriniz.

Aşama	Resim
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	

6. İyot türlerini ve sodyum tiyosülfatı içeren titrasyon sırasında sulu fazda gerçekleşen iki olası kimyasal reaksiyon için denkleştirilmiş tepkime denklemlerini **yazınız**.

7. Başlangıç çözeltisini hazırlamak için kullanılan iyotun kütleini **hesaplayınız**.

$m(I_2) =$

g

8. Denge tepkimesi (6) için denge sabitini, K° , hesaplayınız.

$$K^\circ =$$

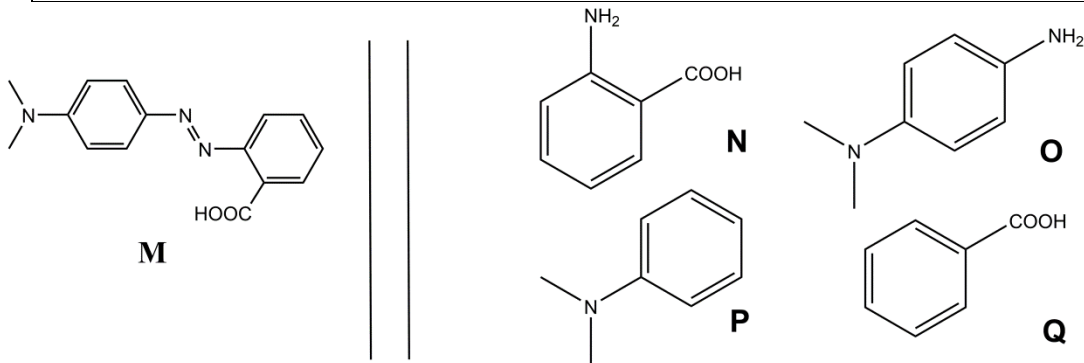
Problem	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Total
T5	Points	3	4	4	2	5	5	4	3	5	2	2	2	41
8%	Score													

Problem T5: Nano makina oluşumu için azobenzene – β -siklodekstrin kompleksleri

Nano makinalar, ilaç taşınımı vb. uygulamalar için bir enerji kaynağının bir nano harekete dönüşmesini sağlayan moleküler topluluklardır. Pek çok sayıdaki nano makinalar, azo bileşiklerinin ($R-N=N-R'$) ışın alarak izomerleşmesini kullanırlar.

1. Azobenzenin ($H_5C_6-N=N-C_6H_5$) stereo izomerlerini **çiziniz** ve bir birine en uzak olan iki karbon arasına bir çizgi **çiziniz**. Bu iki mesafeyi (d_{trans} ve d_{cis}) **karşılaştırınız**.

<i>trans</i>	<i>cis</i>
Karşılaştırma: d_{trans} d_{cis}	



Şekil. 1 –*M*'in sentezi için olası başlangıç maddeleri

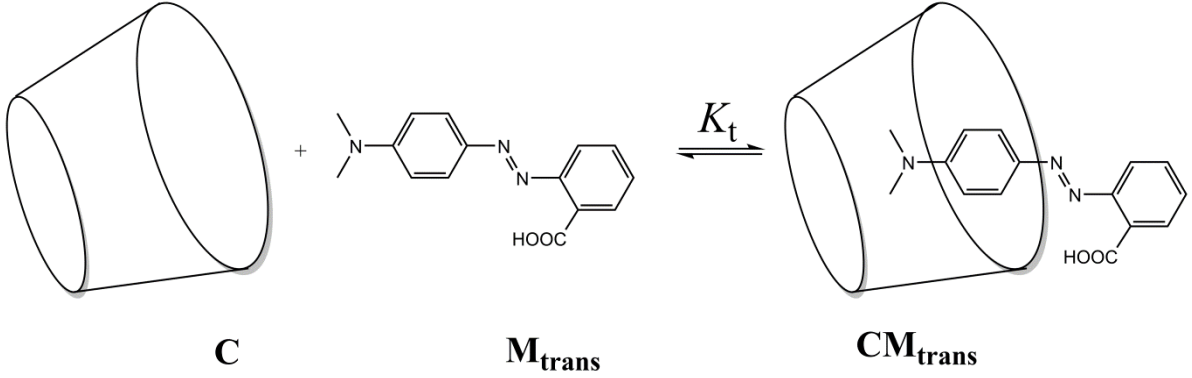
2. **M**, basit moleküllerden başlanarak (Şekil 1) iki adımda sentezlenebilir. Önerilen reaktifler (**N** den **Q** ya kadar) arasından, **M**'i çok yüksek regioselektivite (bölge seçici) ile oluşturabilecek olanı **seçiniz**. Sentezin ilk basamağı için reaktif olarak soğuk hidroklorik asit sulu çözeltisindeki sodyum nitrit ($NaNO_2$) kullanılır.

Tepkimeye girenler:

ve

Birleşme sabiti K_t nin tayini

β -siklodekstrin (C, Şekil 2) glukozun bir halkalı heptameridir ve azo bileşikleriyle içeri girme (inclusion) kompleksi oluşturabilir. 3 den 6 ya kadar olan şıklarda, Şekil 2 de gösterilen içeri girme kompleksi CM_{trans} ın oluşumuna karşılık gelen birleşme sabiti K_t yi spektroskopik olarak tayin edeceğiz.



Şekil. 2 –İçeri girme (inclusion) kompleksi CM_{trans} ın oluşumu

Başlangıç derişimleri (konsantrasyonları) $[C]_0$ ve $[M_{trans}]_0$ değerlerine ulaşmak için, farklı oranlardaki C ve M_{trans} karıştırılarak birkaç çözelti hazırlanıyor. Bütün çözeltiler için $[M_{trans}]_0$ değeri aynı iken, $[C]_0$ değeri değişmektedir. Sabit bir dalga boyunda, her bir çözeltinin absorbansı ile saf M_{trans} çözeltisinin absorbansı arasındaki fark olan ΔA nın değişimini takip ediyoruz. CM_{trans} ve M_{trans} için molar absorpsiyon katsayıları sırasıyla $\epsilon_{CM_{trans}}$ ve $\epsilon_{M_{trans}}$ dir. L ise numuneden geçen ışın demetinin yol uzunluğudur. C nin absorbansı (ϵ_C) ihmal edilmektedir.

3. $\Delta A = \alpha \cdot [CM_{trans}]$ olduğunu **gösteriniz** ve α yı bilinen sabit/sabitler cinsinden **ifade ediniz**.

İspat:

$$\alpha =$$

4. M_{trans} 'a göre C aşırı miktarda olduğunda (başka bir deyişle $[C]_0 \gg [M_{\text{trans}}]_0$), C nin derişiminin sabit kabul edilebileceğini ($[C] \simeq [C]_0$) **gösteriniz**.

İspat:

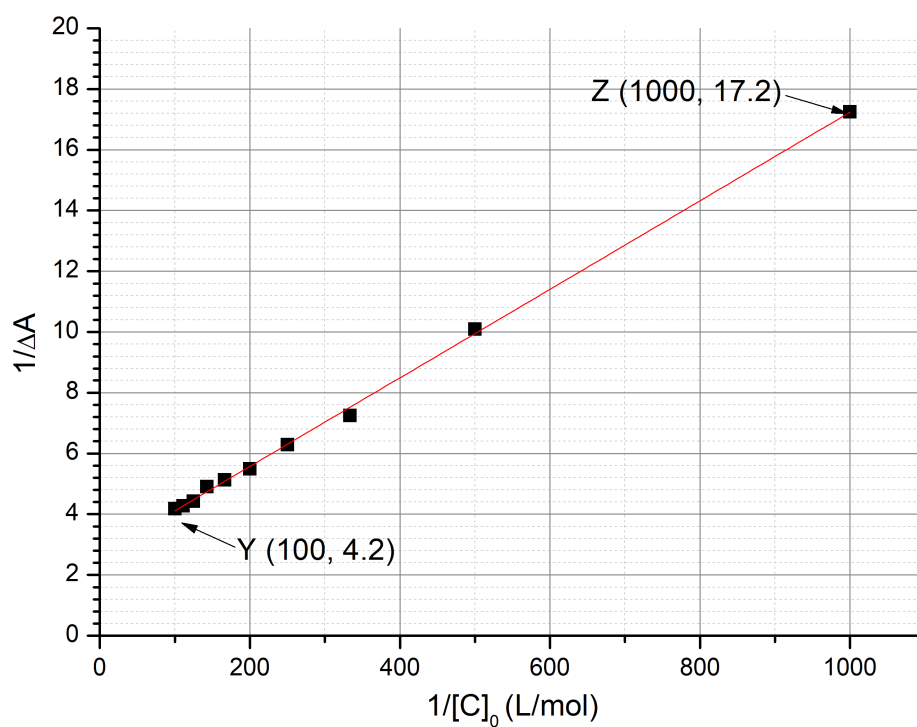
M_{trans} 'a göre C aşırı miktarda olduğunda (başka bir deyişle $[C]_0 \gg [M_{\text{trans}}]_0$),

$\Delta A = \alpha \cdot \frac{\beta \cdot [C]_0}{1 + K_t \cdot [C]_0}$ olduğunu gösteriniz ve β yı sabit/sabitler ve başlangıç derişimi/derişimleri cinsinden **ifade ediniz**.

İspat:

$$\beta =$$

5. Aşağıdaki deneysel doğruyu (Şekil 3) kullanarak K_t yi hesaplayınız.



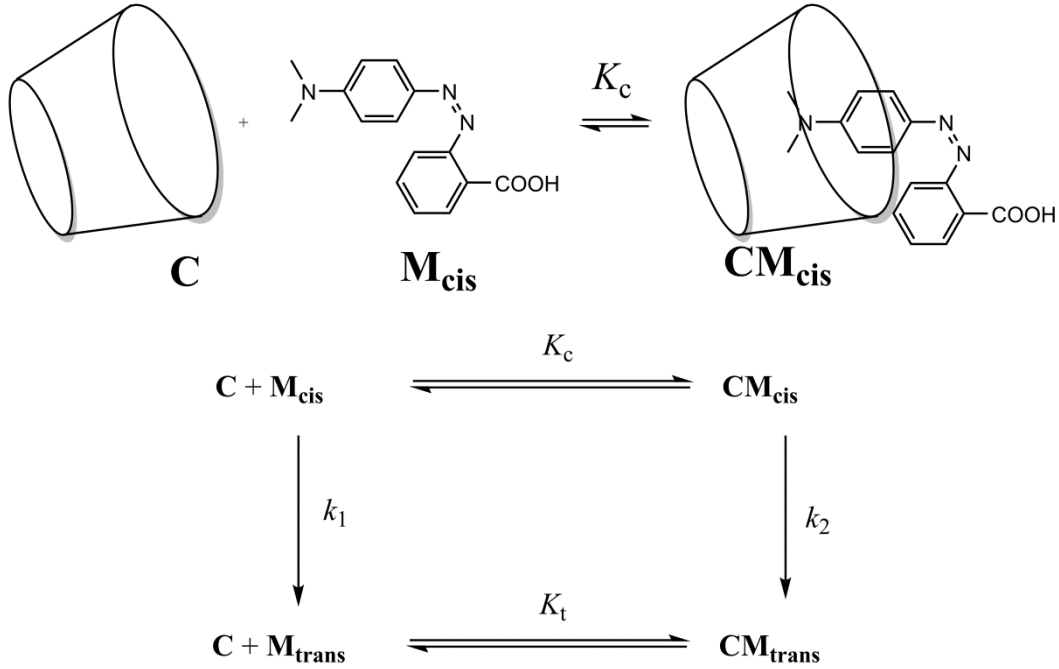
Şekil. 3 – $1/\Delta A$ nın $1/[C]_0$ ye bağlı değişimi.

Hesaplamalar:

$$K_t =$$

Birleşme sabiti K_c nin tayini

7 den 9'a kadar olan şıklarda, M_{cis} in oluşturduğu içeri girme kompleksi CM_{cis} in oluşumuna karşılık gelen birleşme sabiti K_c yi kinetik çalışmalarla tayin edeceğiz. Sadece M_{trans} içeren bir numuneye ışın veriliyor, dolayısıyla bilinen bir miktarda M_{cis} üretiliyor ($[M_{cis}]_0$). M_{cis} (serbest halde veya içeri girme kompleksi halinde) daha sonra M_{trans} oluşturmak üzere termal olarak izomerleşiyor. C olmadığında, izomerleşme, hız sabiti k_1 olan birinci dereceden bir kinetik ile yürümektedir. Bütün kompleksleşme dengeleri izomerleşme işlemlerinden daha hızlı gerçekleşmektedir. Bu deneye karşılık gelen kinetik şema Şekil 4 de verilmiştir.



Şekil. 4 – C varlığında M_{cis} nin izomerleşme kinetiği

Toplam M_{cis} (serbest ve kompleksleşmiş) miktarı için harcanma hızı r aşağıdaki gibi tanımlanmıştır

$$r = k_1[M_{cis}] + k_2[CM_{cis}]$$

Deneyssel olarak r , gözlenen hız sabiti k_{obs} olan görünüşte birinci dereceden bir kinetik hız yasasına uymaktadır:

$$r = k_{obs}([M_{cis}] + [CM_{cis}])$$

6. $k_{obs} = \frac{\gamma + \delta \cdot k_2[C]}{1 + K_c[C]}$ olduğunu **gösteriniz** ve γ ve δ yi bilinen sabit/sabitler cinsinden **ifade ediniz**.

İspat:

$$\gamma = \quad \quad \quad \text{ve} \quad \quad \quad \delta =$$

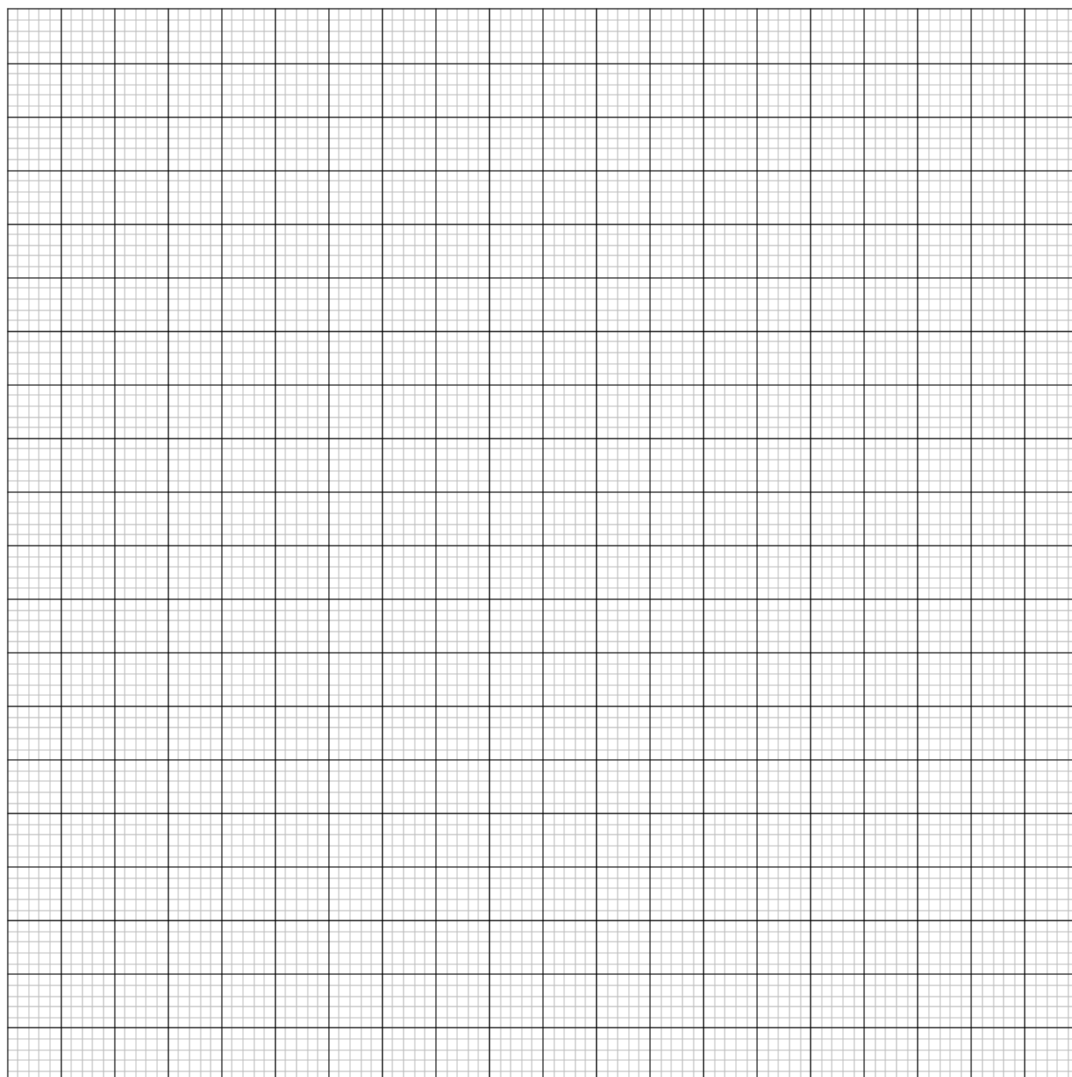
7. $[C]_0 \gg [M_{cis}]_0$ olduğu verildiğine göre, hangi koşul/koşullar altında k_{obs} 'a karşılık gelen yarı ömür $t_{1/2}$, $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\gamma} (1 + K_c[C]_0)$ şeklinde ifade edilebilir, **seçiniz**. Cevabınızı matematiksel olarak **doğrulayınız**.

- ☐ Siklodekstrin içerisinde M_{cis} in çok yavaş izomerleşmesi
☐ Serbest M_{cis} in çok yavaş izomerleşmesi
☐ CM_{cis} çok kararlıdır
☐ CM_{trans} çok kararlıdır

İspat:

8. 8. şıktaki koşul/koşulların sağlandığı varsayarak, aşağıdaki verileri kullanarak doğrusal bir grafik çizerek K_c yi **hesaplayınız**. Hesap makinanızı kullanabilir veya bir grafik çizebilirsiniz.

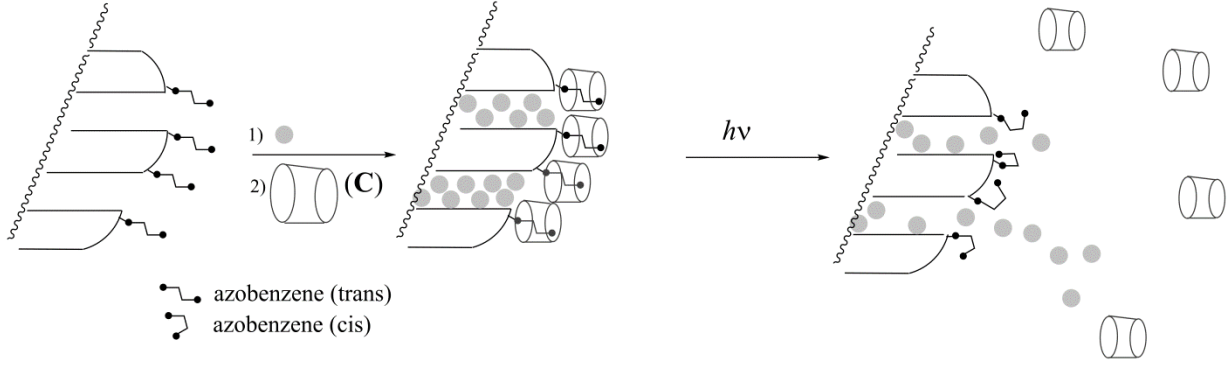
$[C]_0$ (mol L ⁻¹)	$t_{1/2}$ (s)	$[C]_0$ (mol L ⁻¹)	$t_{1/2}$ (s)
0	3.0	$3.0 \cdot 10^{-3}$	5.9
$1.0 \cdot 10^{-4}$	3.2	$5.0 \cdot 10^{-3}$	7.7
$5.0 \cdot 10^{-4}$	3.6	$7.5 \cdot 10^{-3}$	9.9
$1.0 \cdot 10^{-3}$	4.1	$1.0 \cdot 10^{-2}$	12.6



Elde ettiğiniz doğru denklemi:

$$K_c =$$

Nano makinaların oluşumu



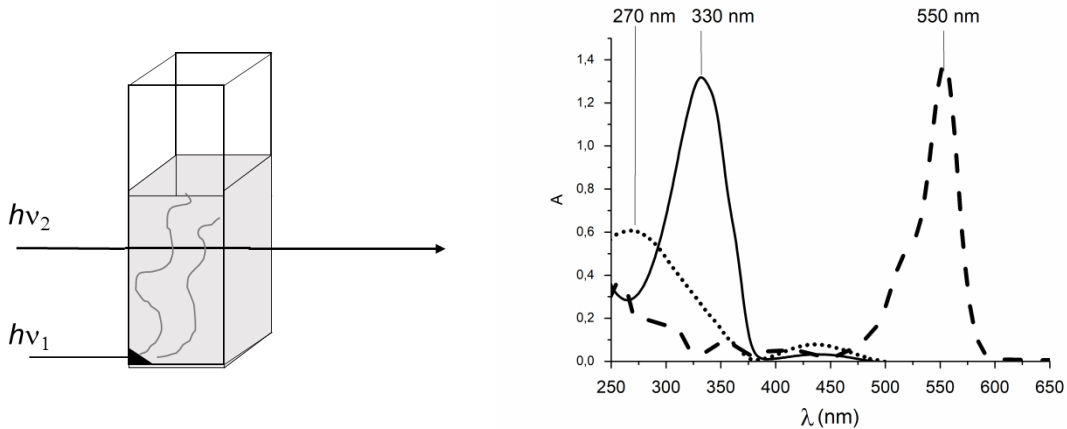
Şekil. 5 –Işık tarafından tetiklenen bir izomerleşme ile başlatılan azobenzen-siklodekstrin kompleksinin parçalanması. Bu işlem, boya (gri daireler) taşınmasını sağlamaktadır.

$K_c \ll K_t$ olan ve başlangıçta *trans* formunda olan bir diğer azobenzen bileşiği, silika üzerine kovalent bağlarla aşılanmıştır (Şekil 5). Silikanın delikleri bir boya ile doldurulmuştur (rodamin B, Şekil. 5 de gri halkalar). C eklenmesiyle, delikleri tıkayan ve boyanın salınmasını önleyen içeri girme kompleksi oluşmaktadır.

9. C varlığında deliklerin başlangıçta tıkanması ve boyanın ışıma etkisiyle salınması için en uygun koşulu **seçiniz** (sadece bir seçenek seçiniz).

- ☐ $K_t \gg 1$
- ☐ $K_t \gg 1$ ve $K_c \ll 1$
- ☐ $K_t / K_c \ll 1$
- ☐ $K_t \gg 1$ ve $K_c \gg 1$
- ☐ $K_c \ll 1$

Boya ile doldurulmuş azobenzen-silika tozu, bu tozun çözeltiye geçmemesi için bir küvetin köşesine yerleştiriliyor (Şekil 6). Boyanın deliklerden salınmasını tetiklemek için, toz λ_1 dalga boyunda ışınlanıyor (Şekil 5). Absorbans spektroskopisi ile bu salınımı gözlemlemek için, çözeltinin absorbansını λ_2 dalga boyunda ölçüyoruz.



Şekil. 6 – Sol: Boyanın salınımını gözlemlemek için deneysel düzenek; sağ: *trans*-azobenzenin (tam çizgi), *cis*-azobenzenin (noktalı çizgi) ve rodamine B nin (kesikli çizgi) absorpsiyon spektrumları.

10. λ_1 'i **belirleyiniz.**

$\lambda_1 =$ nm

11. λ_2 'yi **belirleyiniz.**

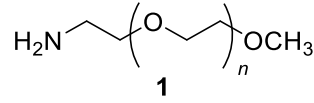
$\lambda_2 =$ nm

Problem	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Total
T6	Points	4	4	5	3	10	2	9	6	5	48
8%	Score										

Problem T6: Bir blok-kopolimerin karakterizasyonu

Değişik polimerlerin (blokların) bağlanmasıyla elde edilen blok-kopolimerler, bir araya gelme (self-assemble) yeteneği gibi eşsiz özelliklere sahiptirler. Bu problemde, bu tür bir makro-molekülün sentezi ve karakterizasyonu incelenecektir.

Birinci blok üzerine çalışmalar



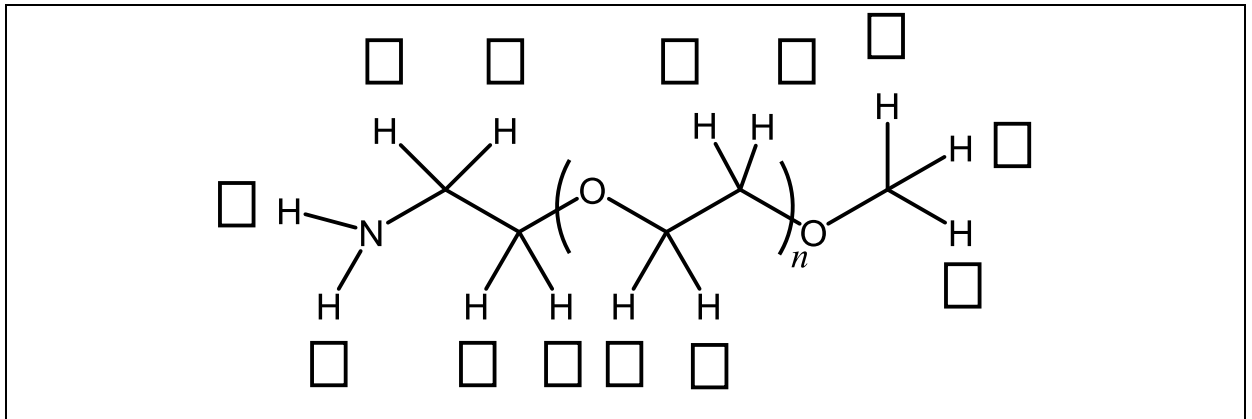
Bu birinci bölümde, suda çözünebilir **1** numaralı homo-polimeri (α -metoksi- ω -aminopoli-etilenglikol) çalışacağız.

1'in (DMSO- d_6 , 60 °C, 500 MHz) ^1H NMR spektrumu aşağıdaki sinyalleri içermektedir:

İndeks	δ (ppm)	Pik Alanı (İntegrasyon)
a	2.7*	0.6
b	3.3	0.9
c	3.4	0.6
d	~ 3.5	133.7

Tablo 1, * D_2O varlığında, 2.7 ppm'deki sinyal kaybolmaktadır.

1. Tablo 1'deki ^1H NMR sinyallerini (a, b, c, d) aşağıdaki her bir protonla **eşleştiriniz**.



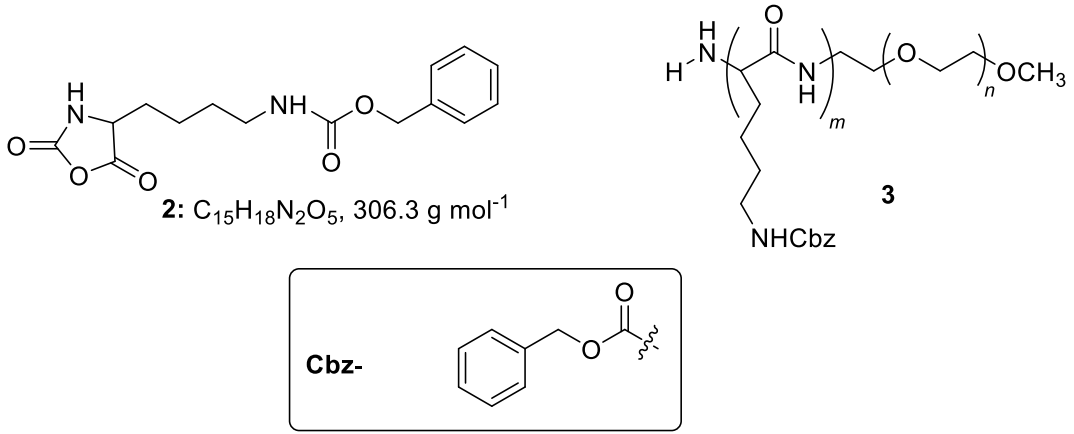
2. Ortalama polimerizasyon derecesini n , tekrarlayan birimin NMR sinyalinin alanı $A_{\text{OCH}_2\text{H}_4}$ ile sondaki metil grubunun NMR sinyalinin alanının A_{OCH_3} bir fonksiyonu olarak **ifade ediniz**. n değerini **hesaplayınız**.

$$n =$$

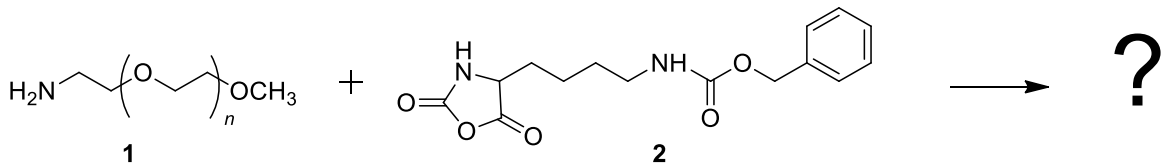
n değerini hesaplayamazsanız, bu sorunun geri kalanında
 $n = 100$ değerini kullanabilirsiniz.

Diblok-kopolimer üzerine çalışmalar

Kopolimerin ikinci bloğunun sentezi, **1**'in **2** (ϵ -(benziloksikarbonil)-lysine *N*-carboksianhidrit) ile olan tepkimesi aracılığıyla gerçekleştirilir. Bu, blok-kopolimer **3**'ü verir.

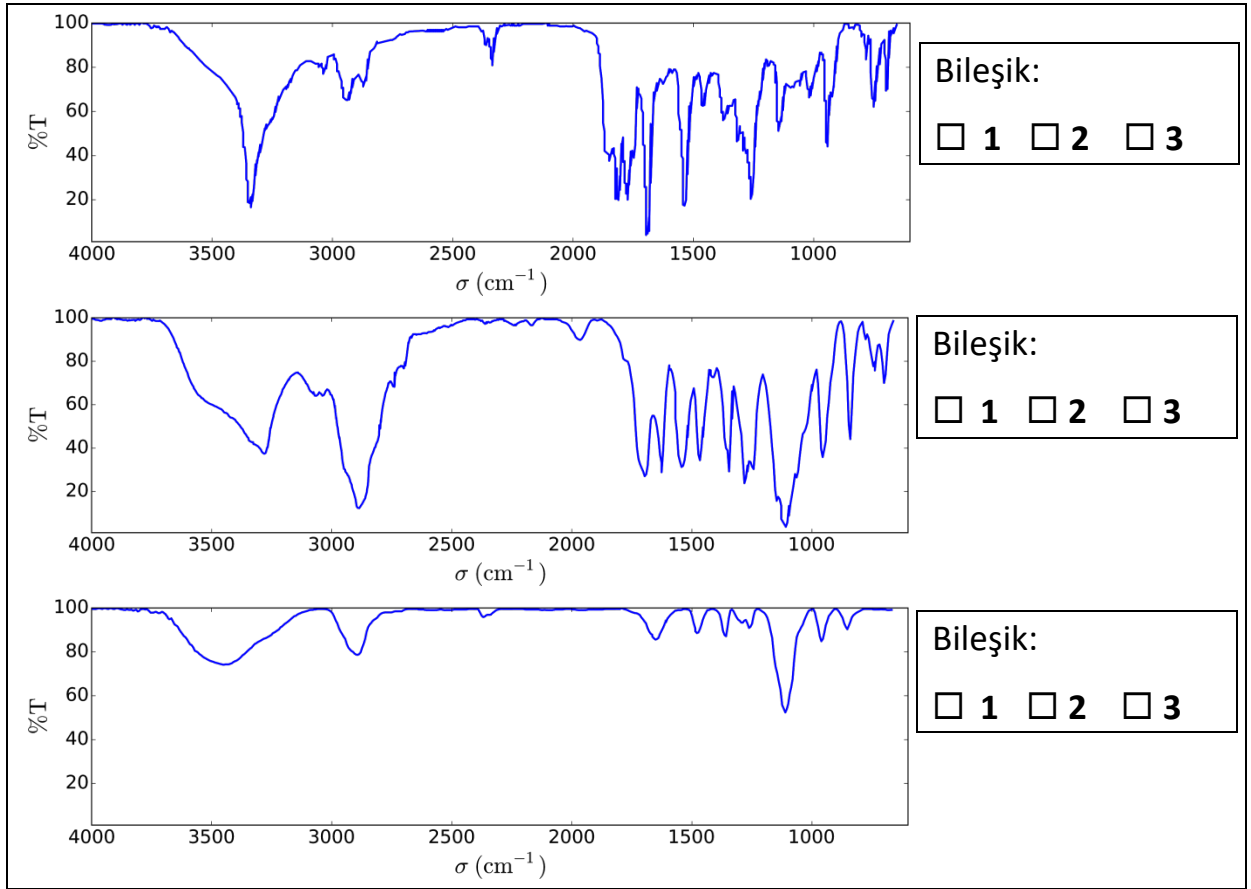


3. **1**'in **2**'ye katılmasında birinci basamakta oluşan tepkime ara ürününün yapısını **çiziniz**. Mekanizmanın ikinci basamağı, bir gaz molekülünün (**G**) oluşumuna yol açar. Yapısını **çiziniz**.

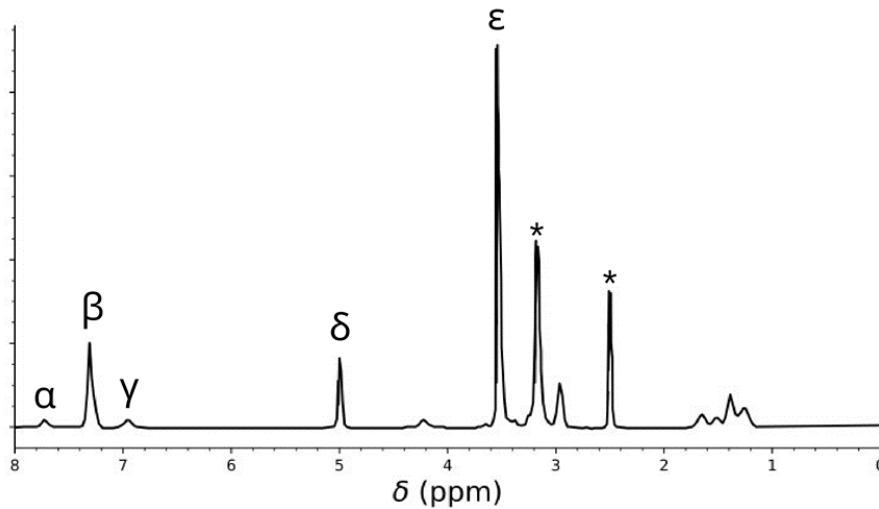


G:

4. İnfrared (IR) ölçümleri bileşikleri karakterize etmek için yapılır. Aşağıdaki üç IR spektrumunu **1, 2 ve 3** numaralı bileşiklerle **esleştirin**.



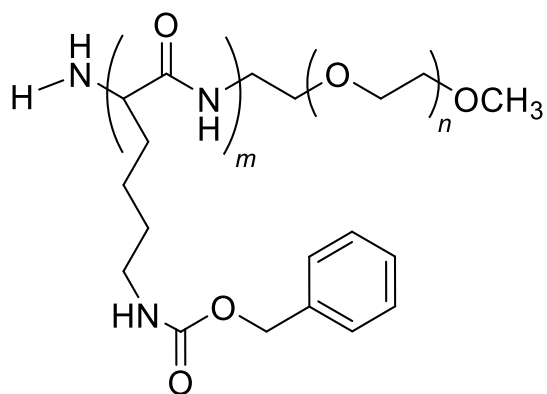
5. Kopolimer **3**'ün ^1H NMR spektrumu (DMSO- d_6 içinde, 60 °C'de, 500 MHz) Fig. 1'de verilmiştir. Tablo 2'de integrasyon değerleri verilen NMR sinyallerinin bazılarını veya hepsini kullanarak ve 2. Şıkta bulduğunuz n değerini göz önüne alarak, sayıca ortalama molar kütlelerini M_n **hesaplayınız**. Hesaplarınız için, kullandığınız atom grubunu/gruplarını **daire içine alın** ve bunlara karşılık gelen sembolü/sembolleri (α , β ...) **gösterin**.



Tablo 2

Sinyal	Alan
α	22.4
β	119
γ	23.8
δ	47.6
ϵ	622

Fig. 1 – * ile işaretlenen sinyaller çözücü ve suya karşılık gelmektedir.



$M_n =$ kg mol⁻¹
 Cevabınızı virgülden sonra iki ondalık basamak ile veriniz.

1'in 2 ile olan bu tepkimesi 40 °C'de 20 saat sonra **3a**, 25 saat sonra **3b** ve 30 saat sonra **3c** kopolimerini vermektedir. Boyut ayırma (size-exclusion) kromatografisi (SEC) deneylerinin sonuçları Fig. 2'de verilmektedir.

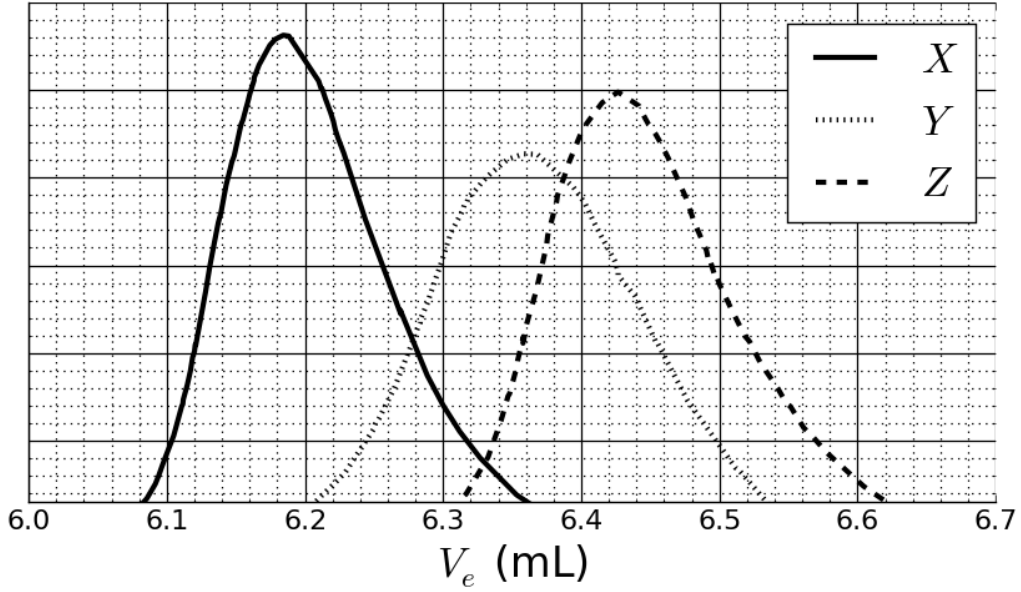


Fig. 2 – **3a**, **3b** ve **3c**'nin, alıkonma (elüsyon) hacmi V_e 'nin bir fonksiyonu olarak SEC kromatogramları

6. Fig. 2'deki sinyalleri, **3a**, **3b** ve **3c** kopolimerleri ile eşleştiriniz.

3a:	☐ X	☐ Y	☐ Z
3b:	☐ X	☐ Y	☐ Z
3c:	☐ X	☐ Y	☐ Z

Kromatogramı kalibre etmek için, kütlesi bilinen standart polimerlerin bir karışımı (3, 30, 130, 700 ve 7000 kg mol⁻¹) incelenmiştir (Fig. 3).

Molar kütlenin log değeri, alıkonma (elüsyon) hacmi V_e 'nin doğrusal bir fonksiyonudur.

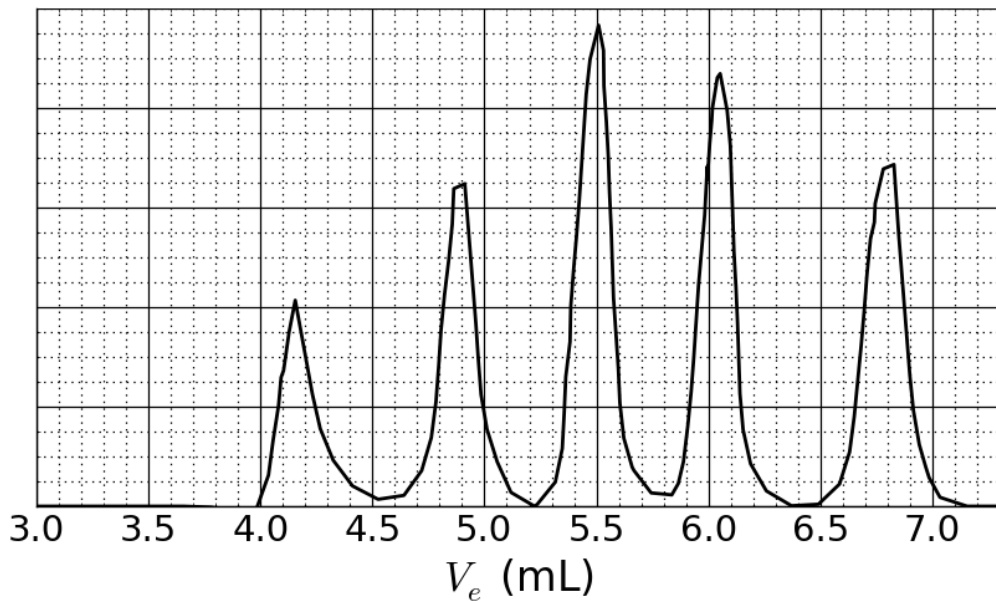
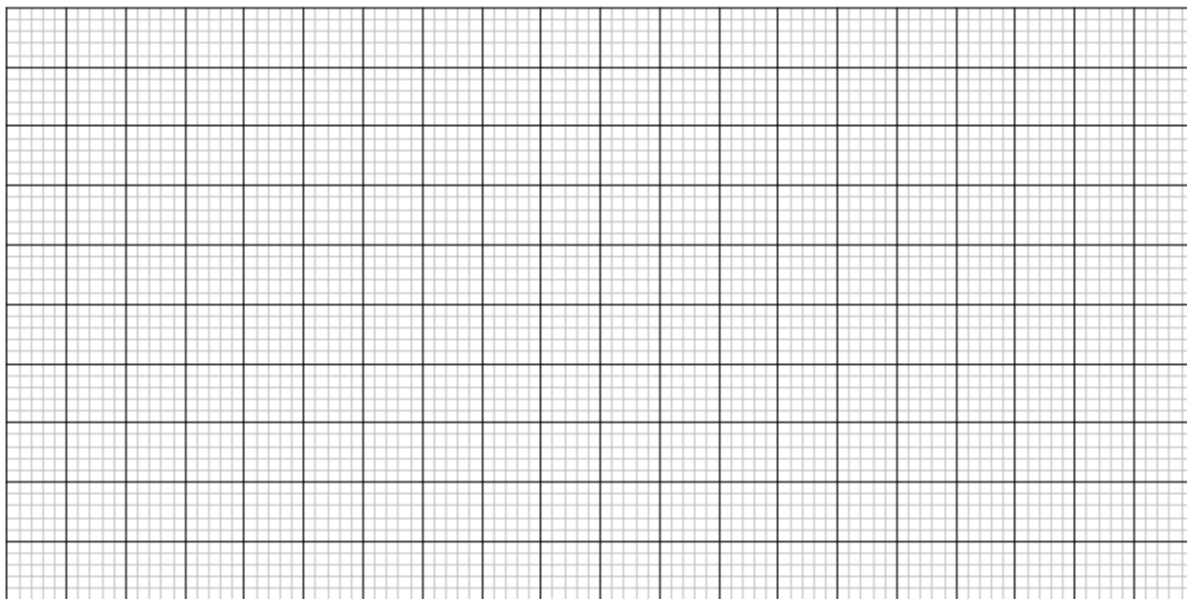


Fig. 3 – Standartların karışımının SEC kromatogramı.

7. Figür 2 ve 3'teki SEC eğrilerini temel alarak, X eğrisine karşılık gelen polimerin V_e değerini **belirleyiniz** ve bu değeri ikinci blokun polimerizasyon derecesi m 'nin yaklaşık değerini bulmak için **kullanın**. Hesaplarınızı **ayrıntılılandırın**; bir hesap makinesi kullanabilir veya grafik çizebilirsiniz.

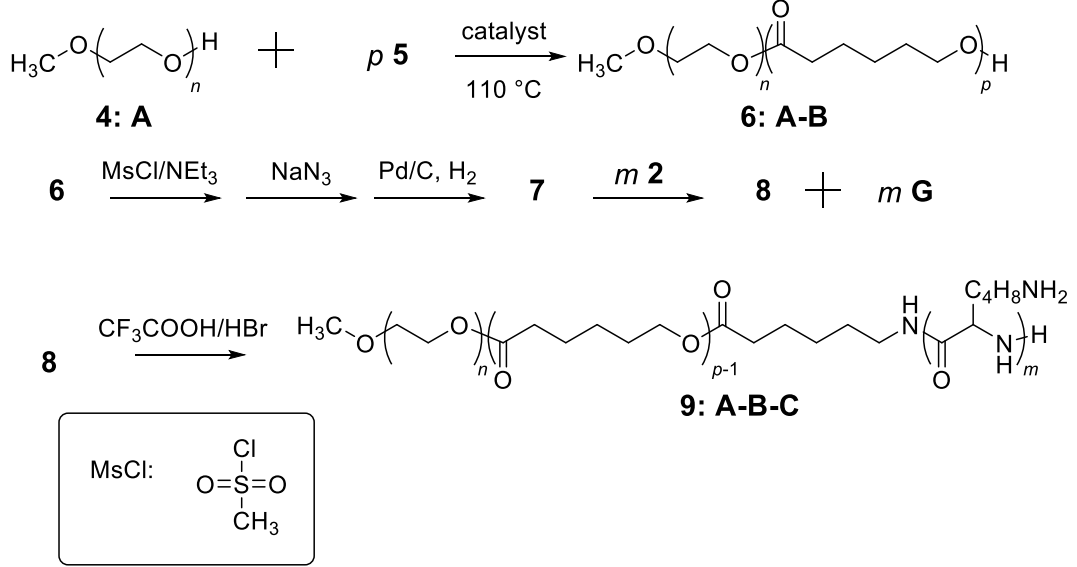
 $V_e =$

mL

 $m =$

Triblok kopolimer sentezi

Misel oluşumunu da içeren biyolojik uygulamalar için, monomer **5**'i kullanarak bir orta blokun (**B**) eklenmesiyle, triblok kopolimer **9** sentezlenebilir.



8. **5**, **7** ve **8**'in yapılarını **çiziniz**.

5 (**6:A-B** dışında başka bir ürün elde edilmemiştir)

7 (son basamakta bir gaz oluşmaktadır)

8

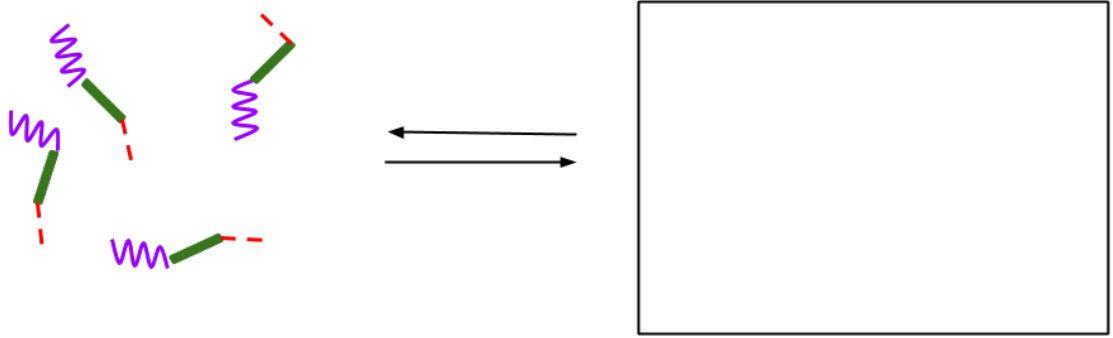
9. **9: A-B-C** gibi amfifilik blok kopolimerler, suda ($\text{pH} = 7$), ilaç taşıyıcıları olarak kullanılabilen miseller oluşturmak üzere bir araya gelebildiğinden dolayı, tıbbi uygulamalarda kullanılabilir. Kopolimerin her bir blokunu bir özellikle esleştirin. Yalnızca 4 polimer zinciri kullanarak miselin bir şemasını çiziniz.

A:	☐ hidrofobik	☐ hidrofilik
B:	☐ hidrofobik	☐ hidrofilik
C:	☐ hidrofobik	☐ hidrofilik

A 

B 

C 



Problem T7: [2]Katenan'da halka hareketi

Problem	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Total
T7	Points	4	12	2	2	2	5	5	8	4	5	5	54
6%	Score												

Kimya Nobel ödülü 2016 yılında, “moleküler makinelerin tasarımı ve sentezi çalışmaları için” J.-P. Sauvage, Sir J. F. Stoddart ve B. L. Feringa'ya verilmiştir. Bunlara bir örnek olarak, iç içe geçmiş (interlocked) iki halkadan oluşan [2]katenan verilebilir. Bu sistemde, bir makro-halka tek bir fenantrolin (iki-dişli) ligandına sahipken, ikinci makro-halka iki liganda sahiptir: bir fenantrolin ve bir terpiridin (üç-dişli) ligandı. Bir bakır iyonu, her bir makro-halkadaki bir ligand tarafından koordine olmaktadır. Bakırın yükseltgenme basamağına bağlı olarak (+I veya +II) iki konfigürasyon elde edilir (Fig. 1).

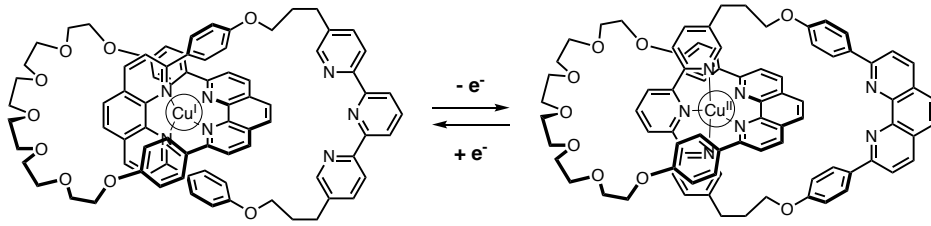
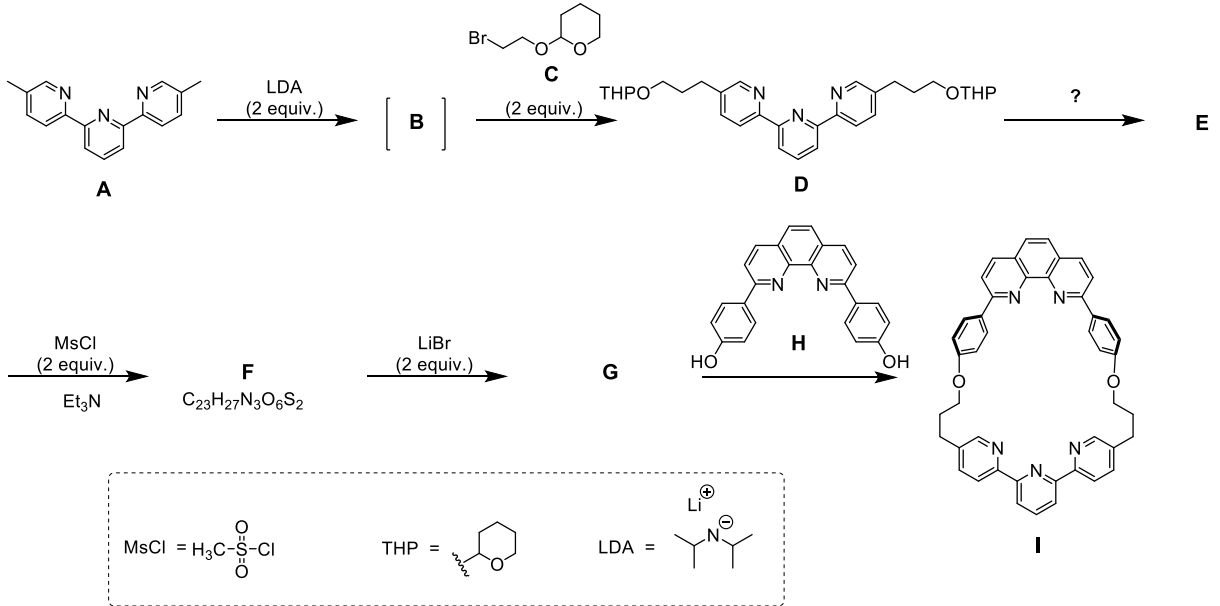


Fig. 1 – [2]Katenanda halkanın çoklu-kararlılığı

Makro-halkanın sentezi şu şekildedir:



1. B'nin yapısını ciziniz.

B

2. **E, F ve G'nin yapılarını çiziniz.**

E

F

G

3. Aşağıdaki tepkime koşulları arasından, **D'den E'yi** oluşturabilen seçeneği/seçenekleri seciniz:

- ☐ H^+ , H_2O
- ☐ OH^- , H_2O
- ☐ $NaBH_4$, CH_3OH
- ☐ H_2 , Pd/C , THF

4. Sentez stratejisinde, $MsCl$ aşağıdakini elde etmek için kullanılır:

- ☐ bir ayrılan grup
- ☐ bir koruma grubu
- ☐ deaktive edici bir grup
- ☐ bir yönlendirici (directing) grup

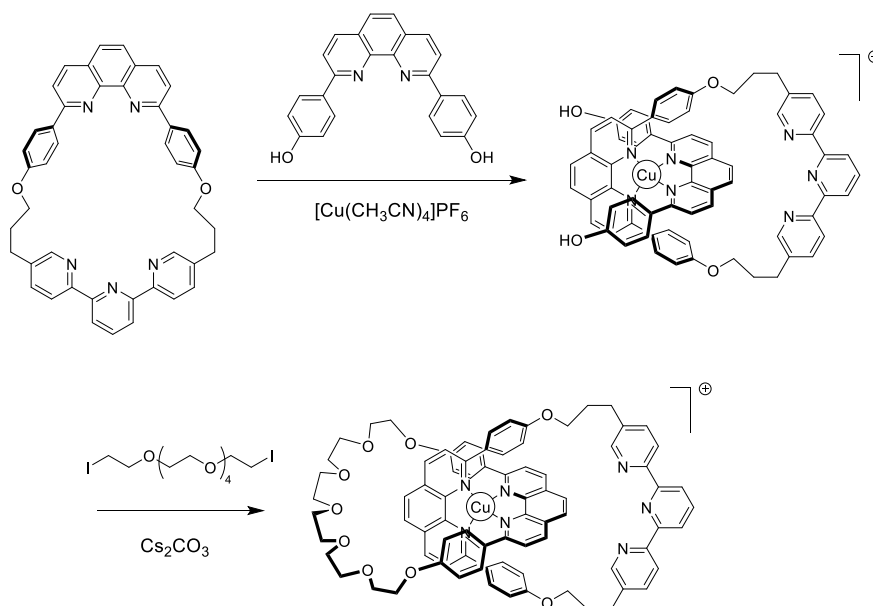
5. **G** bileşiği, **F** ile $LiBr$ 'ün aseton içindeki tepkimesi ile elde edilir. Bu tepkime:

- ☐ elektrofilik aromatik yer-değiştirme (süstitüsyon) tepkimesidir.
- ☐ nükleofilik aromatik yer-değiştirme (süstitüsyon) tepkimesidir.
- ☐ S_N1 tepkimesidir.
- ☐ S_N2 tepkimesidir.

6. **F** $\rightarrow$ **G** tepkimesinin hız-belirleyici basamağının geçiş halini, 3D (üç boyutlu) geometrisini göstererek çiziniz. Sadece bir reaksiyon merkezini gösteriniz. Ana karbon zinciri bir R grubu olarak gösterilebilir.

Geçiş hali:

[2]Katenan **L**'nin sentezinde, bir bakır kompleksinin şablon etkisi (template effect) kullanılır:



7. Cu(0)'ın temel halindeki tam elektronik konfigürasyonunu yazınız. Cu'ın **J** kompleksindeki yükseltgenme basamağını bulunuz ve **J**'ye karşılık gelen Cu serbest iyonunun elektronik konfigürasyonunu yazınız.

Cu(0)'ın elektronik konfigürasyonu:

J'de Cu'ın yükseltgenme basamağı:

J'de Cu'ın elektronik konfigürasyonu:

8. **L'**'de bakır iyonunun geometrisini **seçiniz**. Ligantların bakır merkezi etrafında ideal bir geometriye sahip olduklarını varsayarak, kristal alana maruz kalan d orbitallerinin elektronik seviyelerini **ciziniz**. Orbital diyagramını **doldurunuz**. Bu kompleks için maksimum spin (S) değerini **bulunuz**.

L''de Cu'ın geometrisi:

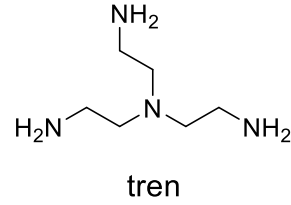
- ☐ Oktahedral
☐ Tetrahedral
☐ Kare düzlem
☐ Trigonal bipiramidal

d orbitallerinin yarılması ve doldurulması:

$$S =$$

9. Aşağıdaki bileşiklerden, serbest [2]katenan elde edilmesi için **L'**'deki bakır iyonunu uzaklaştırabilecek olanı/olanları **seçiniz**:

- ☐ CH_3CN
☐ NH_4PF_6
☐ KCN
☐ tren



[2]Katenan **L'**'de, bakır iyonu iki yükseltgenme basamağında (+I) veya (+II) bulunabilir ve bunların her biri farklı koordinasyon küresine sahiptir (sırasıyla tetra- veya penta-koordine).

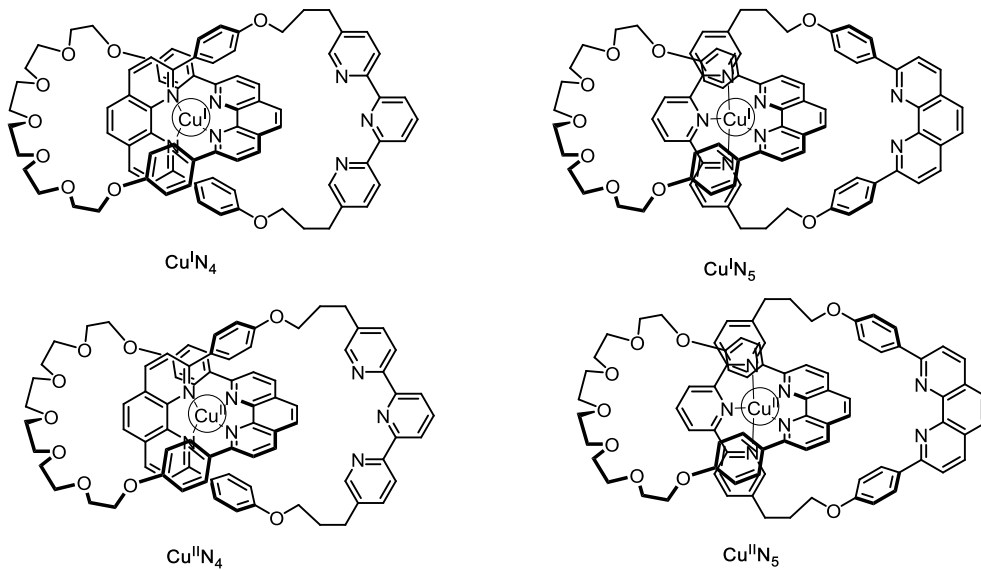


Fig. 2 – [2]Katenan **L** halleri

Cu(I) komplekslerinin kararlılığı, elektronik yapılarının bir soy gazınkiyle karşılaştırılması ile tahmin edilebilir.

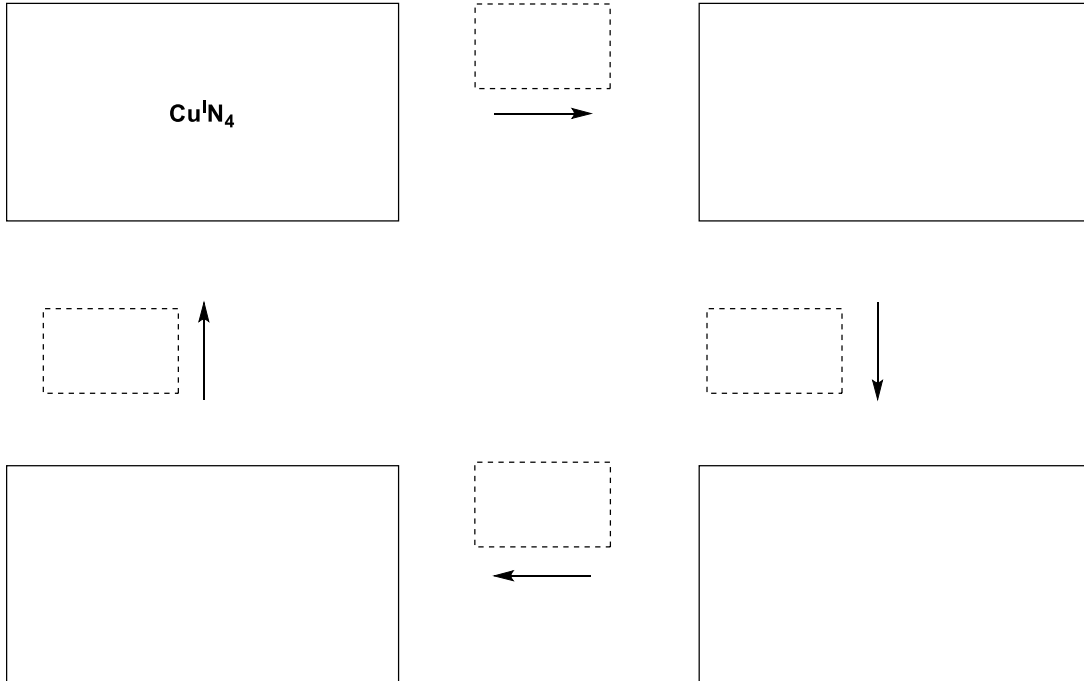
10. Aşağıdaki boşlukları bir sayı ile veya bir işaretle **doldurunuz**:

$\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ kompleksi, metalin koordinasyon küresinde ... elektrona sahiptir.

$\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$ kompleksi, metalin koordinasyon küresinde ... elektrona sahiptir.

$\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ kompleksi, $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$ kompleksinden daha ☐ fazla/ daha ☐ az kararlıdır.

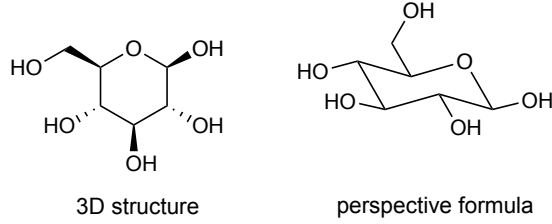
11. Aşağıdaki tam çizgili kutuları Fig. 2'deki komplekslerin gösterimleriyle **doldurun** ve sistemin elektrokimyasal kontrolünü elde etmek üzere, kesik çizgili kutularda şu notasyonları kullanarak şemayı **tamamlayınız**:  (dönme); $+e^-$; $-e^-$.



Problem	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Total
T8	Points	2	6	2	2	11	2	4	3	4	2	6	8	2	6	4	64
6%	Score																

Problem T8: İnositollerin Tanımlanması ve Sentezi

Bu problemde, β -glikozun “üç boyutlu (3D) yapısı” ve “perspektif formülü” aşağıdaki şekillerde gösterilmiştir.



İnositoller sikloheksan-1,2,3,4,5,6-heksollerdir. Bu 6 üyeli karbosikliklerin bazıları, özellikle miyo-inositol, birçok biyolojik süreçte yer alırlar.

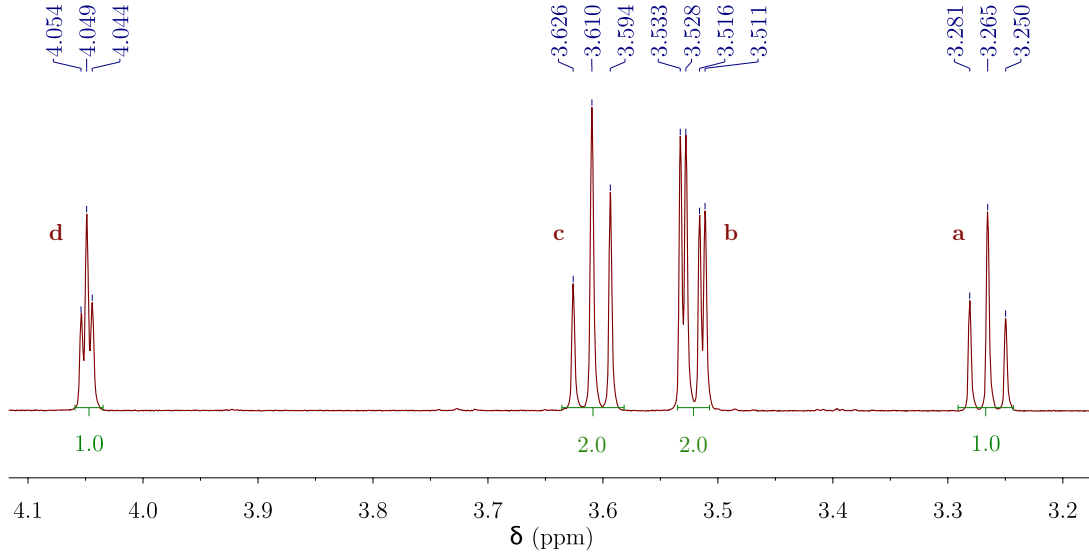
myo-Inositolün Yapısı

1. Stereokimyasal detaylara girmeden, inositöllerin açık yapısını **çiziniz**.

Bu molekül ailesi, enantiyomerler dahil 9 farklı stereoizomerden oluşur.

2. Optikçe aktif olan stereoizomerlerin tümünün 3D yapılarını **çizin**.

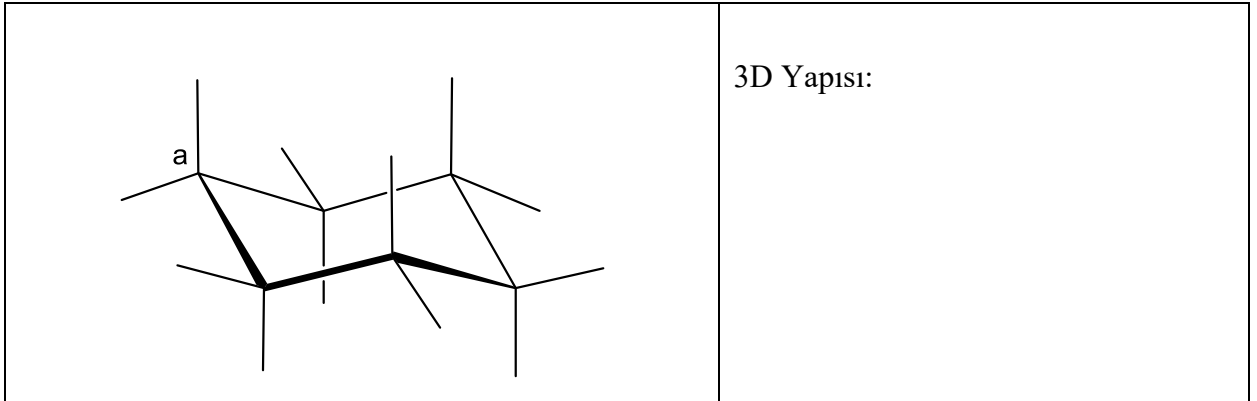
Burada, myo-inositol adı verilen spesifik bir inositol yapısı incelenmiştir. Bu izomerin sandalye (koltuk) konformorlarından sadece bir tanesi baskındır ve yapısı ^1H NMR spektrumundan belirlenebilir. Aşağıdaki spektrum D_2O çözücüsünde 600 MHz NMR’da çekilmiştir. Spektrumda bu bileşiğe ait sinyaller dışında başka hiçbir sinyal yer almamaktadır. İntegrasyon oranları, her sinyalin altında verilmiştir.



3. Bu örnekte, ^1H NMR spektrumunda gözlemlenen protonların sayısı ile tutarlı olan *myo*-inositol izomerinin moleküler formülünü **yazınız**.

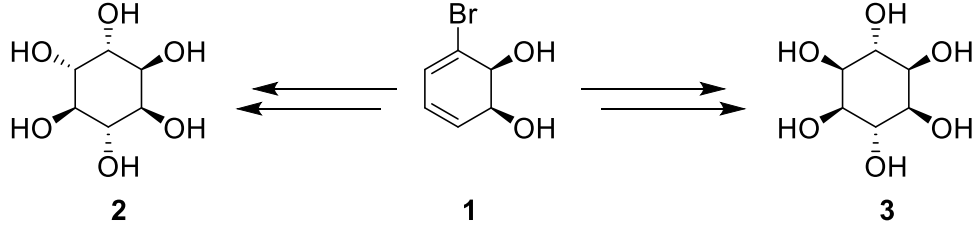
4. Proton sinyallerinin sayısı ve integrasyon değerlerine dayanarak, bu molekülde bulunan simetri düzlemi/düzlemleri sayısını **belirtiniz**.

5. Miyo-inositolün en stabil konformasyonunu aşağıda verilen perspektif üzerinde tamamlayın. Daha sonra her bir hidrojeni, yukarıdaki NMR spektrumuna göre karşılık gelen harfle (a, b, c veya d) etiketleyin (işaretleyin). Bu çizimde “a” protonu, aşağıdaki figürdeki a karbon atomunda olmalı, diğerleri buna göre yerleştirilmelidir. İlave olarak molekülün üç boyutlu (3D) yapısını çizin.



Inositollerin Sentezi

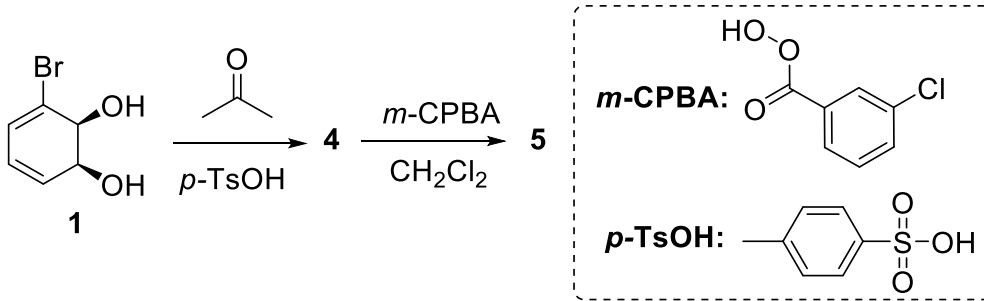
Tıbbi uygulamalar için, bazı inositol fosfatların büyük ölçekli sentezi önem arz etmektedir. Burada inositol **2**'nin bromodiol **1**'den sentezini çalışacağız.

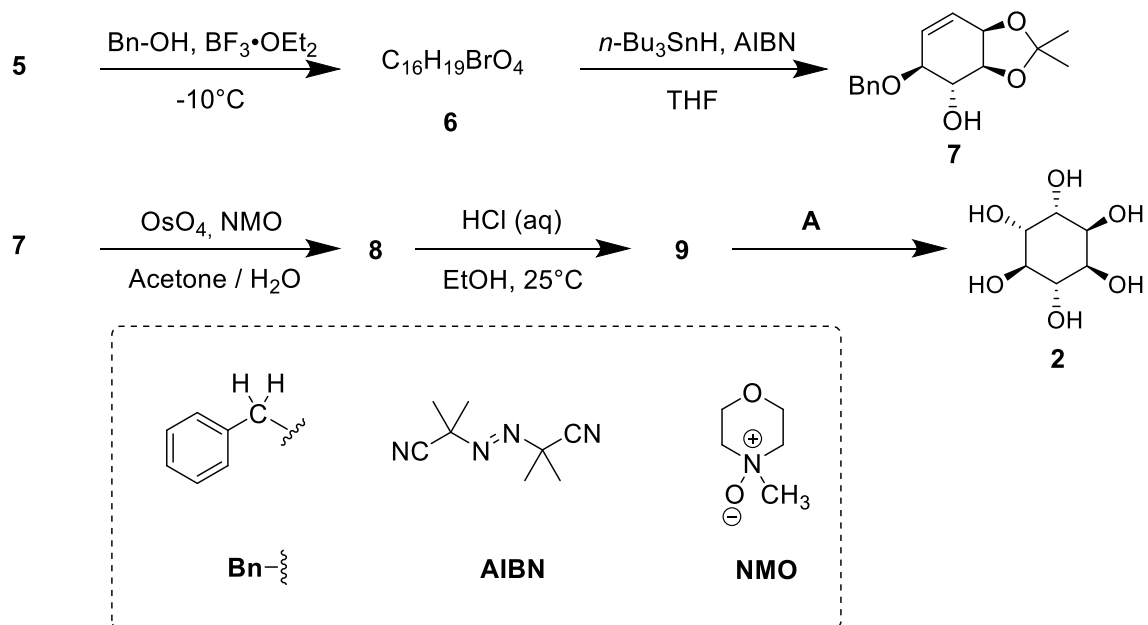


6. **2** ve **3** arasındaki yapısal ilişkiyi ifade eden doğru seçeneği/seçenekleri **işaretleyin**.

- ☐ enantiomerler
☐ epimerler
☐ diastereomerler
☐ atropoisomerler

İnositol **2**, bileşik **1**'den 7 kademedir sentezlenebilmektedir.

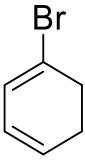




7. **4**'ün üç boyutlu (3D) yapısını **çiziniz**.

4

8. Bileşik **5**'in sentezini içeren adımlarda, tepkime elektronca en yoğun olan çift bağ üzerinden gerçekleşmektedir. Bileşik **4**'ün bir parçası olan 1-bromo-1,3-sikloheksadien yapısında yer alan aşağıdaki molekülü ele alalım. Bu molekülde, elektron yoğunluğu, diğerine göre daha yüksek olan çift bağı **daire içine alınız**. Yapıları yeniden çizerek bromdan kaynaklanan bütün elektronik etkileri oklar ile gösteriniz.



9. Ana diastereomer olan **5**'in üç boyutlu (3D) yapısını **çiziniz**.

5

10. Enantiopür bileşik **1**'den başlayarak, bu sentez ile olası elde edilebilecek **5** yapısında kaç tane stereoizomer oluşur, **yazınız**?

11. **5** → **6** dönüşüm kademesi için, **6'** numarası ile gösterilen, aynı moleküler formüle sahip başka bir ürün de oluşabilir. **6** ve **6'** moleküllerinin üç boyutlu (3D) yapısını **çiziniz**.

6

6'

12. Ana diastereomerler **8** ve **9**'un üç boyutlu (3D) yapılarını **çiziniz**.

8	9
---	---

13. **2** bileşiğinin sentezi için uygun şartı/şartları (**A**) **işaretleyin**.

- ☐ H₂, Pd/C
☐ K₂CO₃, HF
☐ HCOOH, H₂O
☐ BF₃·OEt₂

14. Bileşik **1**'de brom atomunun olmadığını varsayarsak, tepkime sonucu **2** bileşiğine ek olarak, başka bir stereoizomer de elde edilecektir. Bu dönüşüm sırasında stereoselektivitesinin korunduğunu ve sonraki adımların **2**'nin sentezi ile aynı miktar ve türde reaktifleri içerdiğini göz önünde bulundurarak, oluşacak stereoizomerin üç boyutlu (3D) yapısını çizin ve **2** ile ilişkisini belirtin.

- ☐ enantiomerler
☐ epimerler
☐ diastereoisomerler
☐ atropoisomerler

15. **1**'den **2**'nin sentezi aşamalarında, *koruma* veya *yönlendirme* gruplarının “uzaklaştırma” adımlarını işaretleyiniz.

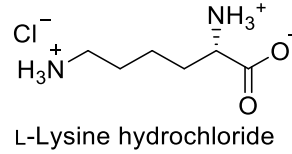
- ☐ **1** → **4**
☐ **4** → **5**
☐ **5** → **6**
☐ **6** → **7**
☐ **7** → **8**
☐ **8** → **9**
☐ **9** → **2**

Problem	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	Total
T9 7%	Points	2	2	4	3	2	17	1	1	2	4	2	2	2	44
	Score														

Problem T9: Levobupivacaine'nin Sentezi

Bölüm I.

Lokal anestetik bupivakain (Marcaine olarak pazarlanmaktadır), Dünya Sağlık Örgütü Temel İlaçlar Listesindedir. Her ne kadar ilaç şu anda rasemik bir karışım olarak kullanılsa da, bupivakain enantiyomerinin biri olan, levobupivakain'in daha az kardiyotoksik özelliğe sahip olduğu ve dolayısıyla rasemattan daha güvenli olduğu gösterilmiştir. Levobupivakain, doğal amino asit L-lysinden sentezlenebilir.



1. L-lysine hidroklorürde stereojenik merkezin mutlak konfigürasyonunu **belirterek**, cevabı bulurken öncelik sırasını nasıl belirlediğinizi, ilgili kutucuklara öncelik numaralarını yazarak doğrulayınız.

Konfigürasyon:	Öncelik 1 > 2 > 3 > 4:
☐ R ☐ S	

2. L-Lysin'de "L" ön eki rölatif konfigürasyonu ifade eder. Tüm doğru açıklamaları seçiniz.

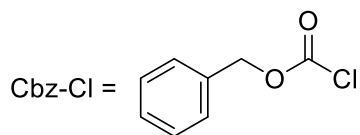
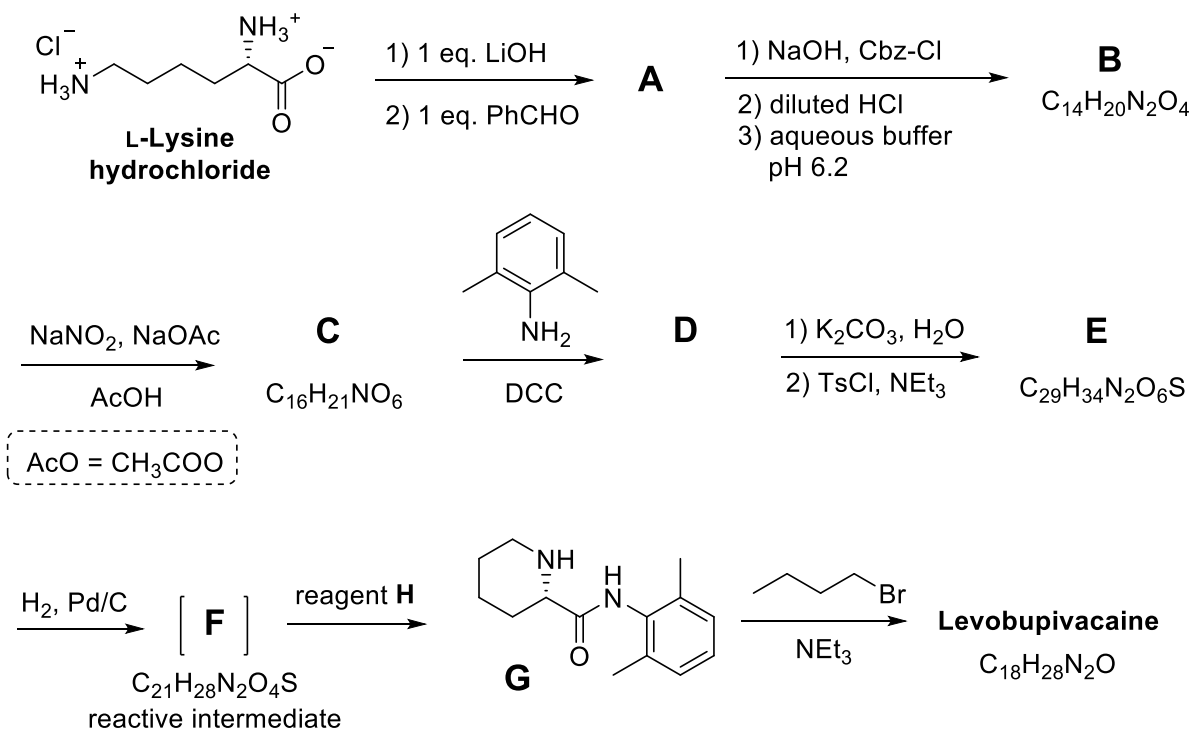
☐ Bütün doğal L-amino asitler levorotatory'dir. ☐ Doğal L-amino asitler levorotatory veya dextrorotatory olabilir ☐ Bütün doğal L-amino asitler (S) yapısındadır. ☐ Bütün doğal L-amino asitler (R) yapısındadır.
--

Sıklıkla, L-lysine'deki amino gruplarından sadece birinin reaksiyona girmesini isteriz. Aşırı sulu hidroksit içeren bir Cu^{2+} tuzu, amino gruplardan birinin reaktivitesini seçici olarak maskeleyebilir. Kompleks oluşturulduktan sonra, sadece kompleksleşmeyen NH_2 grubu reaksiyona girebilir.

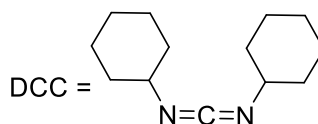
3. L-lysine'nin ikidışli ligant olarak hareket ettiğini ve iki L-lysine molekülünün sulu hidroksit varlığında bir Cu^{2+} iyonu ile koordine olduğunu göz önüne alarak, ara kompleksin yapısını **çiziniz**.

Kompleks

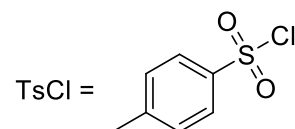
Neyse ki, aşağıda gösterilen levobupivacain sentezinde, aynı amino grubu Cu^{2+} tuzu olmadan da reaksiyona girer.



(benzyloxycarbonyl chloride)



(N,N'-dicyclohexylcarbodiimide)



(p-toluenesulfonyl chloride)

Bu aşamadan sonra, yukarıdaki şemada önerilen kısaltmaları kullanabilirsiniz.

4. Uygun stereokimiyayı da göstererek, bileşik A'nın yapısını **çiziniz**.

A

5. L-lysine'in **A**'ya dönüşümü (uygun cevabı/cevapları işaretleyin):

- ☐ enantiyoselektif bir tepkimedir.
☐ enantiospesifik bir tepkimedir.
☐ regioselektif bir tepkimedir.

6. Uygun stereokimyayı da göstererek, bileşik **B-F** yapılarını **çiziniz**.

B $C_{14}H_{20}N_2O_4$	C $C_{16}H_{21}NO_6$
D	E $C_{29}H_{34}N_2O_6S$
F $C_{21}H_{28}N_2O_4S$	

7. **C** → **D** dönüşümünde DCC'nin rolü nedir?

- ☐ Amino grubu için koruyucu grup
☐ Hidroksi grubu için koruyucu grup
☐ Amit bağı oluşumu için aktivasyon aracı/reaktifi

8. Sentez aşamasında kullanılan TsCl şunu sağlar:

- ☐ Amino grubunun nükleofilik sübstitüsyonunu
- ☐ Amino grubunun elektrofilik sübstitüsyonunu
- ☐ Hidroksi grubunun nükleofilik sübstitüsyonunu
- ☐ Hidroksi grubunun elektrofilik sübstitüsyonunu.

9. **H** reaktifi olarak kullanılabilecek tüm reaktifleri **işaretleyin**.

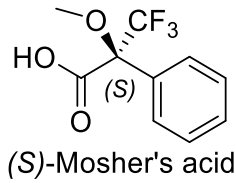
- | | |
|---|---|
| ☐ seyreltik HCl | ☐ Zn/HCl |
| ☐ K ₂ CO ₃ | ☐ H ₂ SO ₄ |
| ☐ seyreltik KMnO ₄ | ☐ seyreltik NaOH |
| ☐ SOCl ₂ | ☐ PCl ₅ |

10. Uygun stereokimiyayı da göstererek, levobupivacaine'in yapısını **çiziniz**.

Levobupivacaine C₁₈H₂₈N₂O

Bölüm II.

Levobupivacain sentezi, enantiyomerik saf L-lysinin kullanılmasını gerektirir. Aminoasitlerin enantiyomerik saflığını onaylamak için yaygın bir yöntem, bunların Mosher asidi kullanılarak amitlere dönüştürülmesine dayanır (aşağıdaki (S) izomerinin yapısına bakınız).



11. L-lysinin α -amino grubunun (S)-Mosher asidi ile tepkimesinden oluşan amidin yapısını **çiziniz**. Her bir kiral merkezin stereokimyasını açıkça gösteriniz.

12. Rasemik lysin ve (S) -Mosher'in asidinden **kaç ürün oluşacaktır?** (Sadece lysin'in α -amino grubunun türevlendirildiğini düşünün).

- ☐ İki diastereoizomer.
- ☐ Dört diastereoizomer.
- ☐ İki enantiyomerin rasemik karışımı
- ☐ Dört bileşik: İki diastereoizomer ve iki enantiyomer

13. (S)-Mosher asidi ile türevlendirildikten sonra lysinin'in enantiyomerik saflığını nicel (kantitatif) olarak belirlemek için kullanılabilecek yöntemleri **seçiniz**:

- ☐ NMR spektroskopisi.
- ☐ Sıvı kromatografisi.
- ☐ Kütle spektrometrisi.
- ☐ UV-vis spektroskopisi.