



Genel Talimatlar



- Sadece tükenmez kalem kullanınız. Hesap makineniz programlanabilir bir makine olmamalıdır.
- Bu soru kitapçığı, "genel kurallar" bölümü dışında **63** sayfadan oluşmaktadır.
- Sınav **9 sorudan** ibarettir.
- Soruları çözmek için **5 saat** süreniz vardır.
- **Başla** komutu verildiğinde çözmeye **BAŞLAYABİLİRSİNİZ**.
- Tüm çözümler, **cevap kağıtlarında** belirtilen alanlara uygun kalemle yazılmalıdır. Karalama kağıdına ihtiyacınız varsa sınav sayfalarının arkasını kullanın. Cevap kutularının dışına yazılan cevapların derecelendirilmeyeceğini unutmayınız.
- Gerekli olduğunda hesaplamalarınızı ilgili kutucukların içerisine yazınız.
- Sınav görevlisi, sınav bitimine **30 dakika** kala hatırlatma yapacaktır.
- **BIRAK** komutu verildiğinde **yazmayı bırakmalısınız**. Yazmayı durduramamak, sınavınızın iptaline yol açacaktır.
- Talep etmeniz halinde bu sınav evrakının İngilizce versiyonu size verilecektir.
- Çalışma yerinizi izinsiz terk edemezsiniz. Herhangi bir yardıma ihtiyacınız varsa (arızalı hesap makinesi, lavabo ihtiyacı vb.), elinizi kaldırın ve sınav görevlisini bekleyin.

BAŞARILAR!



Problemler & Puan Bilgileri

Problem No	Başlık	Toplam puan	Toplam puana katkı oranı %
1	Türkiye'nin İki Güzeli: Van Kedisi ve Ankara Kedisi	24	8
2	Bir Reaktif Ara Ürünün Hikayesi	77	10
3	(±)-Coerulescine	51	8
4	Simetri Önemli!	66	10
5	Konya, Karrot, Beta-Karoten, Vitamin-A, Bağışıklık Sistemi, Görme	100	14
6	Yıldızlararası Yolculuk ve Termodinamik	80	12
7	Ftalosiyeninler	85	12
8	Bor Bileşikleri ve Hidrojen Depolama	58	14
9	Ağır Metal İyonlarının Tayini	100	12
	TOPLAM	641	100



Yazarlar

ALANYALIOĞLU, Murat, *Atatürk University*

AYDOĞAN, Abdullah, *İstanbul Technical University*

BURAT, Ayfer Kalkan, *İstanbul Technical University*

DAĞ, Ömer, *Bilkent University*

DAŞTAN, Arif, *Atatürk University*

KILIÇ, Hamdullah, *Atatürk University*

METİN, Önder, *Koç University*

SARAÇOĞLU, Nurullah, *Atatürk University*

TÜRKMEN, Yunus Emre, *Bilkent University*

ÜNLÜ, Caner, *İstanbul Technical University*

YILMAZ, İsmail, *İstanbul Technical University*

YURTSEVER, Mine, *İstanbul Technical University*

Editör

SARAÇOĞLU, Nurullah, *Atatürk University*



Fiziksel Sabitler ve Denklemler

Avogadro sayısı	$N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Boltzmann sabiti	$k_B = 1.3807 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Evrensel gaz sabiti	$R = 8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0.08205 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Işık hızı	$c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Planck sabiti	$h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Faraday sabiti	$F = 9.6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Elektronun kütlesi	$m_e = 9.10938215 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Standart basınç	$P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Atmosfer basıncı	$P_{\text{atm}} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ torr}$
Celsius skalasında sıfır	273.15 K
1 pikometre (pm)	$10^{-12} \text{ m}; 1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
1 nanometre (nm)	10^{-9} m
	$1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$
	$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$
	$1 \text{ amu} = 1.66053904 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Elektronun yükü	$1.602176634 \times 10^{-19} \text{ C}$
İdeal gaz denklemi	$PV = nRT$



Fiziksel Sabitler ve Eşitlikler

Entalpi	$H = U + PV$
Gibbs serbest enerjisi	$G = H - TS$
	$\Delta_r G = \Delta G^0 + RT \ln Q$
	$\Delta_r G^0 = -RT \ln K = -nFE_{cell}^0$
Entropi değişimi	$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$, q_{rev} ; tersinir işlemler için ısı değişimi.
Entropi değişimi	$\Delta S = nR \ln \frac{v_2}{v_1}$ (ideal bir gazın izotermal genişmesi için)
Nernst denklemi	$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{oxidation}}{C_{reduction}}$
Bir fotonun enerjisi	$E = \frac{hc}{\lambda}$
İntegre hız yasaları	
Sıfırıncı-mertebe	$[A] = [A]_0 - kt$
Birinci-mertebe	$\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$
İkinci mertebe	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$
Arrhenius denklemi	$k = Ae^{-E_a/RT}$
Lineer kalibrasyon eğrisi denklemi	$y = mx + n$
Lambert-Beer denklemi	$A = \varepsilon lc$

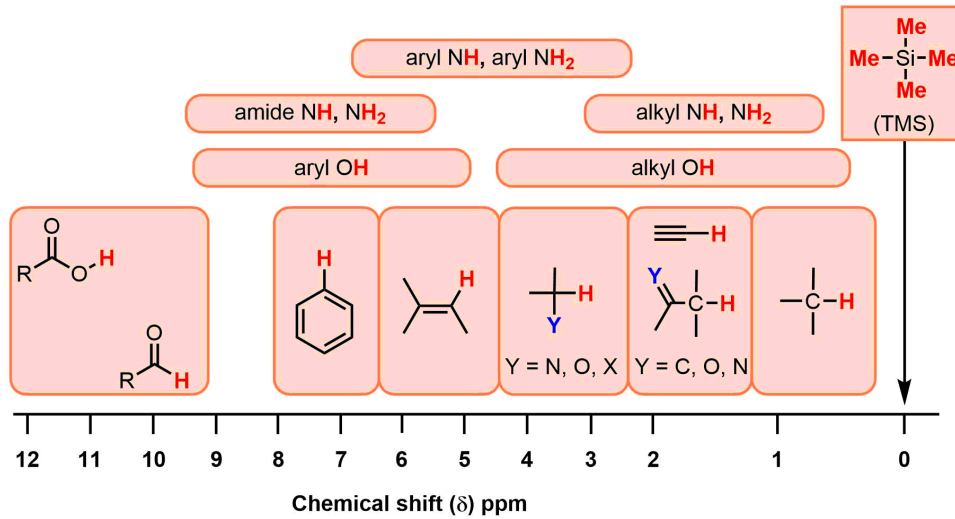


Periyodik Tablo

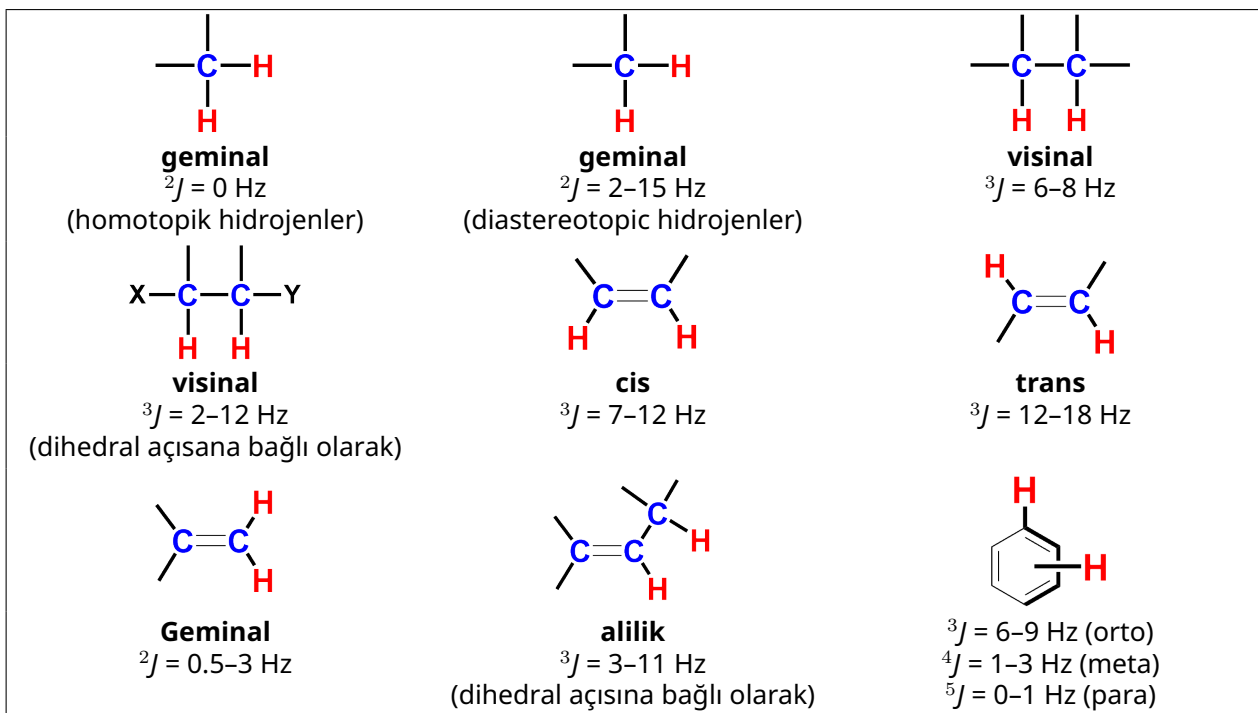
1																		18			
1 H 1.008		2		atomic number Symbol atomic weight										13		14	15	16	17	2 He 4.003	
3 Li 6.94		4 Be 9.01												5		6	7	8	9	10	11
11 Na 22.99		12 Mg 24.31		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95		
19 K 39.10		20 Ca 40.08		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 -		

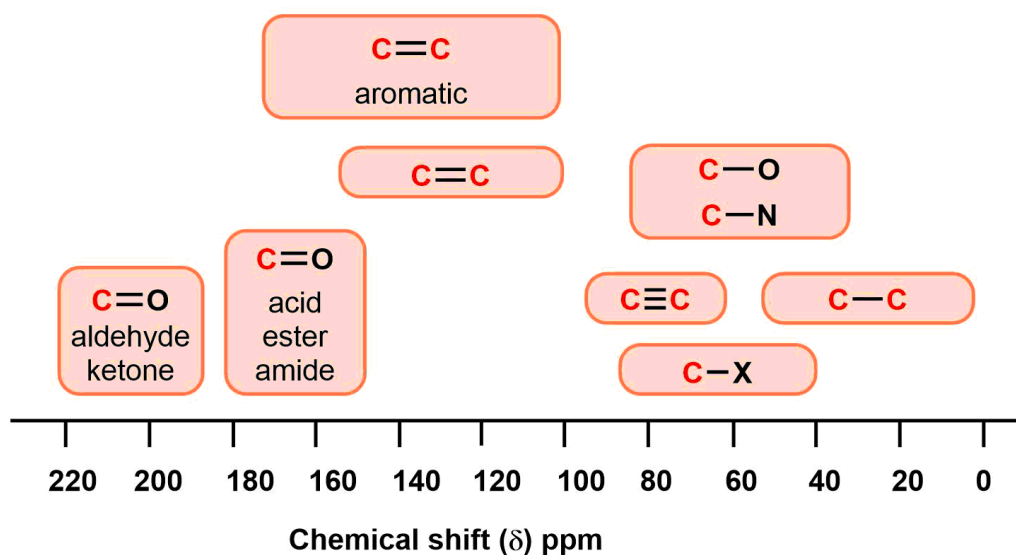
57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -





Tipik Etkileşme Sabitleri







IR Absorpsiyon Frekans Tablosu

İşlevsel Grup	Titreşim Türü	Absorpsiyon Bölgesi (cm ⁻¹)	Frekans	Şiddeti
Alkol				
O-H	(gerilme, H-bağı)	3600-3200		şiddetli, yayvan
	gerilme yok	3700-3500		şiddetli, keskin
C-O	gerilme	1150-1050		şiddetli
Alkan				
C-H	gerilme	3000-2850		şiddetli
	bükülme	1480-1350		değişken
Alken				
=C-H	gerilme	3100-3010		orta
	bükülme	1000-675		şiddetli
C=C	gerilme	1680-1620		değişken
Alkil Halojenür				
C-F	gerilme	1400-1000		şiddetli
C-Cl	gerilme	800-600		şiddetli
C-Br	gerilme	600-500		şiddetli
C-I	gerilme	500		şiddetli
Alkin				
C-H	gerilme	3300		şiddetli, keskin
C≡C	gerilme	2260-2100		değişken, simetrik alkinlerde gözlenmez



IR Absorpsiyon Frekans Tablosu

Amin			
N-H	gerilme	3500-3300	orta (primer aminlerde iki bant; sekonder aminlerde bir bant , genellikle zayıf)
C-N	gerilme	1360-1080	orta-zayıf
N-H	bükülme	1600	orta
Aromatik			
C-H	gerilme	3100-3000	orta
C =C	gerilme	1600-1400	orta-zayıf, çoklu bantlar
Karbonil			
C =O	gerilme	1820-1670	şiddetli
Asit			
C =O	gerilme	1725-1700	şiddetli
O-H	gerilme	3300-2500	şiddetli, çok yayvan
C-O	gerilme	1320-1210	şiddetli
Aldehit			
C =O	gerilme	1740-1720	şiddetli
C-H	gerilme	2850-2820 & 2750-2720	orta, iki sinyal
Amide			
C =O	gerilme	1690-1640	şiddetli
N-H	gerilme	3500-3100	Substituent içermeyenlerde iki bant
	bükülme	1640-1550	



IR Absorpsiyon Frekans Tablosu

Anhidrit			
C=O	gerilme	1830-1800 & 1775-1740	iki bant
Ester			
C=O	gerilme	1750-1735	şiddetli
C-O	gerilme	1300-1000	iki bant yada daha fazlası
Keton			
asiklik	gerilme	1725-1705	şiddetli
gerilme halkalı	gerilme	3-üyeli - 1850	şiddetli
	gerilme	4-üyeli - 1780	şiddetli
	gerilme	5-üyeli - 1745	şiddetli
	gerilme	6-üyeli - 1715	şiddetli
	gerilme	7-üyeli - 1705	şiddetli
α, β -doymamış	gerilme	1685-1665	şiddetli
konjugasyon absorpsiyonu daha düşük dalga boyuna kaydırır			
aril keton	gerilme	1700-1680	şiddetli
Eter			
C-O	gerilme	1300-1000 (1150-1070)	şiddetli
Nitril			
C $\equiv$ N	gerilme	2260-2210	orta
Nitro			
N-O	gerilme	1560-1515 & 1385-1345	şiddetli, iki bant



Türkiye'nin İki Güzeli: Van Kedisi ve Ankara Kedisi



Kedilerin en güzeli olan Van kedisi, sadece Van Gölü havzasında yaşayan saf bir ırktır. Diğer bir endemik kedi ırkı Ankara kedisidir. Bunlara Angora kedileri denir. Bu iki kedi türünün en önemli özellikleri iki farklı göz rengine sahip olmalarıdır.

Van cat



Ankara cat

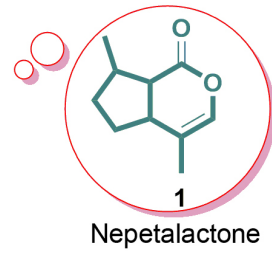
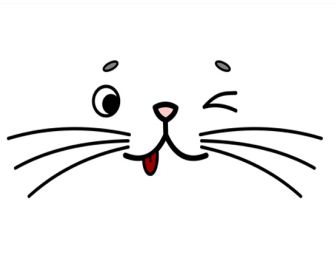
*Nepeta cataria* (catnip)

Tıpkı insanlar gibi, kediler de bazen stresli ve öfkeli olabilirler. İnsanların melatonin ile mutlu olduğu gibi, kedilerin stresi azaltılabilir ve doğal bir ürün sayesinde mutlu edilebilirler. Nepetalakton, kedileri mutlu eden bitki ketnipinden (*Nepeta cataria*) izole edilen organik bir bileşiktir. Nepetalakton, siklopentan ve bir laktonu içeren, iki kaynaşmış halka ile izoprenden türetilen on karbonlu bir bisiklik monoterpenoid bileşiktir.

Cat eating catnip in the garden

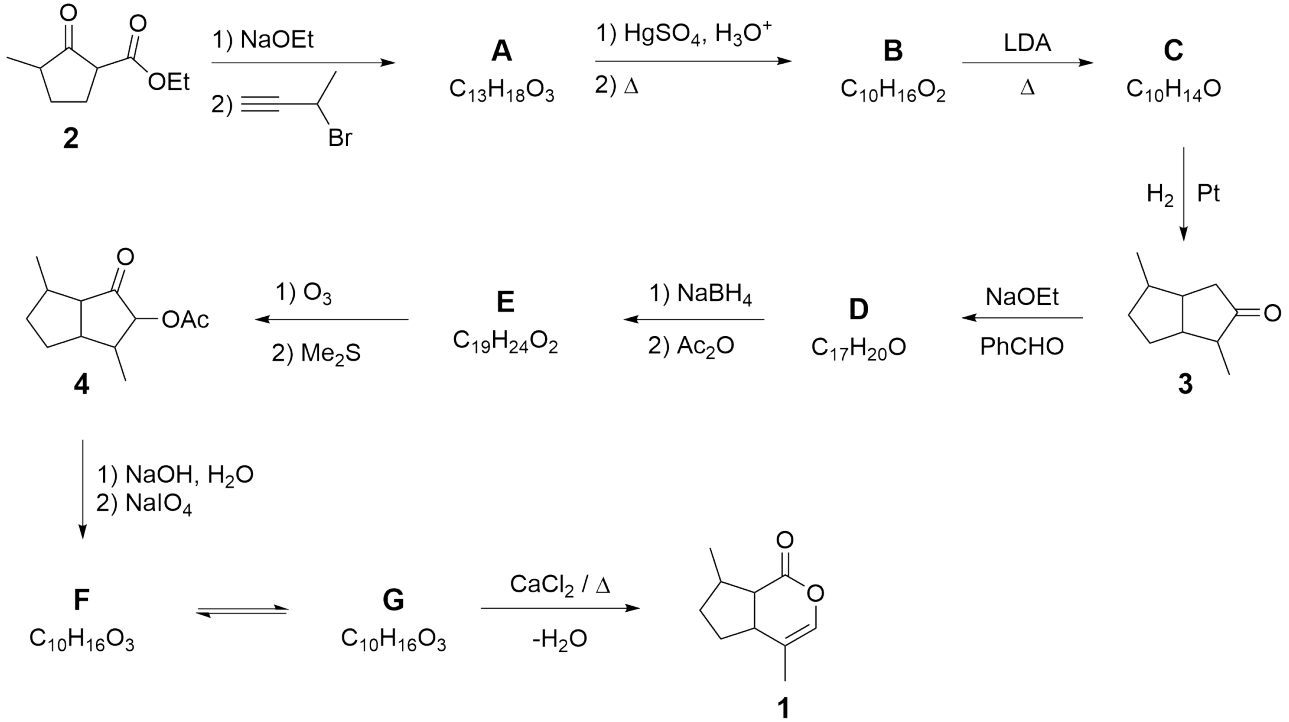


Cat's dream





Nepetalaktonun total sentezi:



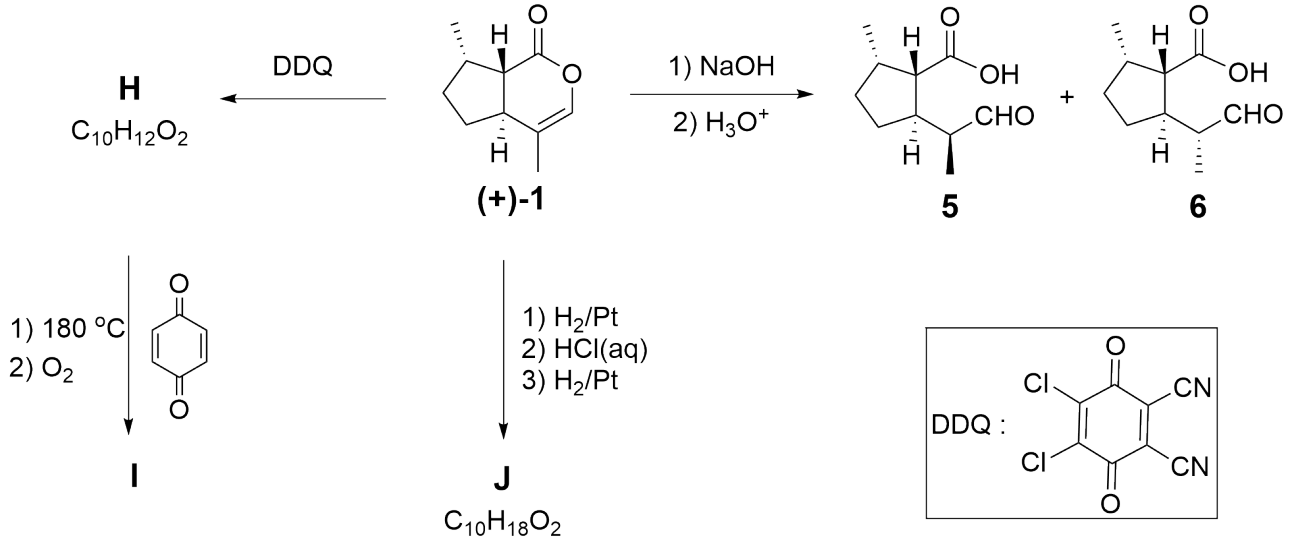
- 1.1** Yukarıdaki şema, nepetalaktonun total sentezini göstermektedir. Stereokimyasal detaylara girmeden, **A-G** yapılarını çiziniz. 14.0pt

İpuçları:

- A** bileşiği IR spektrumunda 3300 cm^{-1} de güçlü ve keskin bir banda sahiptir.
- A**, **B** ve **F** tek halkalı bir yapıda iken, **C**, **D**, **E** ve **G** bisiklik yapıda bileşiklerdir.
- F**'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda $\sim 9.8\text{ ppm}$ 'de bir dublet gözlenmektedir.



Nepetalaktonun Tepkimeleri:



Yukarıdaki şema, enantiyosaf nepetalakton **1** izomerlerinden birinin birkaç reaksiyonunu içerir. Reaksiyon ürünlerinden üçü (**5**, **6** ve **J**) endüstride böcek kovucu olarak kullanılmaktadır.

- 1.2** **5** ile **6** arasındaki ilişki için aşağıdakilerden hangisi doğrudur? Cevap kağıtları sayfalarınızda alana, doğru cevabınızı/cevaplarınızı yanındaki kutucuğa işaretleyiniz. 4.0pt

1'in DDQ ile reaksiyonu, yüksek derecede konjüge yapıya sahip bir bileşik olan **H**'yi verir. Buna ilave olarak, bileşik **H**'nin *p*-kinon ile termal reaksiyonu, 226.28 g/mol molekül ağırlığına sahip **I** bileşiğini oluşturur.

- 1.3** Stereokimyayı da dikkate alarak, **H**, **I**, ve **J** yapılarını çiziniz. 6.0pt

İpuçları:

- I**'nin oluşumu sırasında, peş peşe bazı perisiklik reaksiyonlar ve bir oksidasyon reaksiyonu meydana gelir. Bu reaksiyon sırasında iyi bilinen bir gaz oluşur.
- J**, IR spektrumunda 3300 ve 2500 cm⁻¹ arasında güçlü ve çok geniş bir banda sahiptir.



Türkiye'nin İki Güzeli: Van Kedisi ve Ankara Kedisi

1.1 (14.0 pt)

A	B
C	D
E	F
G	



A1-2

Turkish (Turkey)

1.2 (4.0 pt)

- ☐ Enantiomer
- ☐ Diastereomer
- ☐ Aynı molekül
- ☐ Stereoisomer

1.3 (6.0 pt)

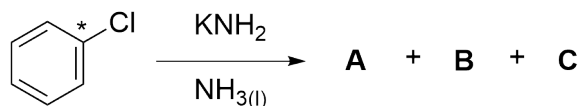
H	I
J	



Bir Reaktif Ara Ürünün Hikayesi

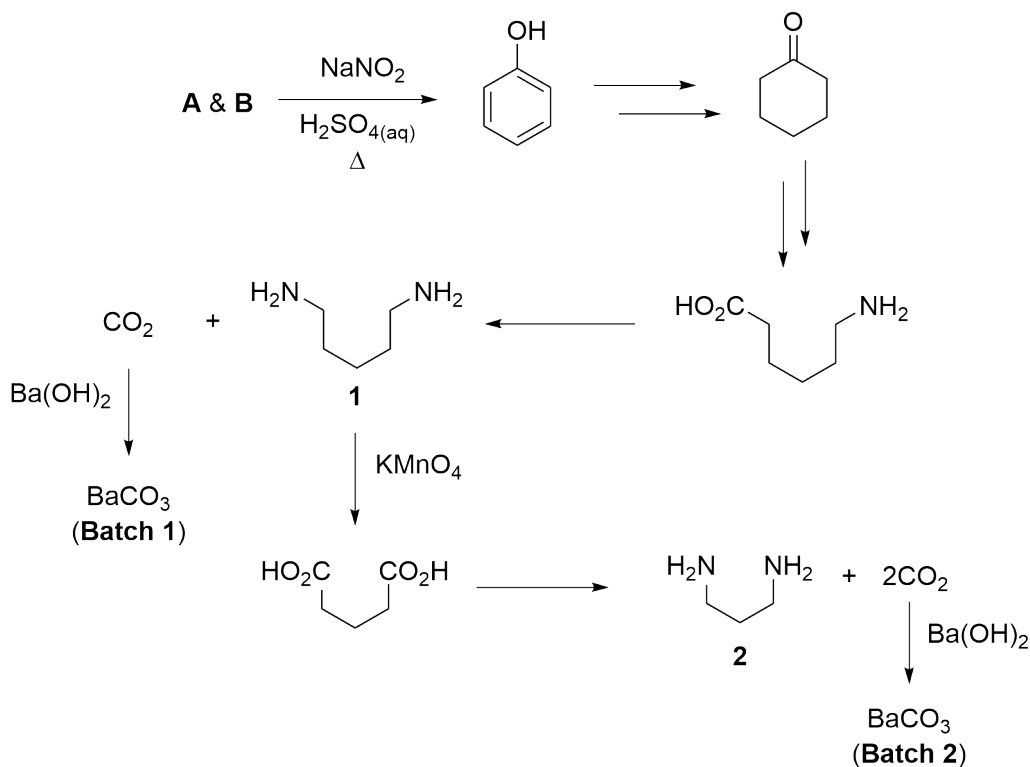
Arinler, reaktif ara ürünlerin özel bir sınıfını oluşturur. Bir arin'in (benzin'in) yapısı üzerine ilk deneysel kanıt, 1953 yılında John D. Roberts ve arkadaşlarının zekice gerçekleştirdiği işaretleme deneyleri sayesinde ortaya konulmuştur.

Bu deneylerden birinde, 1 numaralı pozisyonundan radyoaktif ^{14}C ile işaretlenmiş klorobenzenin, sıvı NH_3 içinde KNH_2 ile tepkimesi, yaklaşık eşit miktarlarda, izotopik izomerler olan **A** ve **B** ile inorganik bir tuz olan **C**'yi vermiştir. Bu tepkime arin ara ürünü **D** üzerinden yürümektedir.



- 2.1** **A**, **B** ve **D**'nin yapılarını **çiziniz** ve **C**'nin formülünü **yazınız**. ^{14}C ile işaretlenmiş karbonun/karbonların pozisyonunu/pozisyonlarını uygulanabilir durumlarda yıldız (*) ile **gösteriniz**. 7.0pt

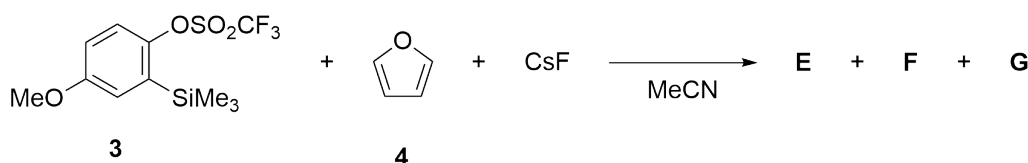
^{14}C ile işaretlenmiş ürünün/ürünlerin analizi bozunma deneyleri aracılığı ile gerçekleştirilmiştir (yapılar üzerinde ^{14}C ile işaretlenmiş karbonlar gösterilmemektedir). Ara ürünlerin ve sonuç ürünlerin radyoaktiflikleri incelenmiştir.





- 2.2** Radyoaktiflik göstermesini beklediğiniz ürünleri ve ara ürünleri cevap kağıdındaki uygun kutucuklarda **işaretleyiniz**. 9.0pt

Arin oluşumunu kolaylaştırmak amacıyla, Kobayashi ve arkadaşları florür ile yürüyen bir arin oluşturma prosedürü geliştirmişlerdir. Bu yöntem kullanılarak, benzen türevi **3**, CsF varlığında furan (**4**) ile tepkimeye sokulmuş ve **E**, **F**, and **G**'nin oluşumu gözlenmiştir.



- **E**'nin yanma analizi şu atom içeriğini vermiştir: %75.8 karbon, %5.8 hidrojen ve %18.4 oksijen.
- ^1H -NMR spektroskopisinde, **E**'nin D_2O ile yer değiştirebilen bir protonu bulunmamaktadır.
- **F** iyonik bir bileşiktir.

- 2.3** **E**, **F** ve **G**'nin yapılarını **belirleyiniz** (stereokimyasal ayrıntı vermeden). 8.0pt

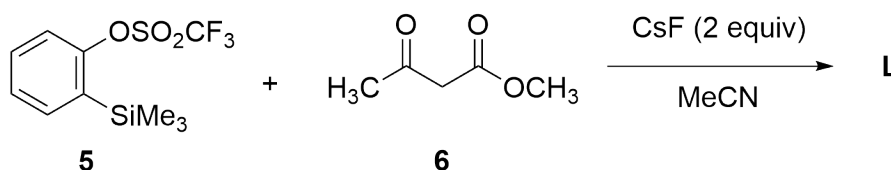
Ortamda bir nükleofil veya tuzaklayıcı bileşik olmadığında, arinler, uygun koşullarda, [2+2]-tipi siklodimerleşme veya [2+2+2]-tipi siklotrimerleşme tepkimelerine girebilmektedirler. **3**'ün MeCN içinde bir ekivalent CsF ile tepkimesi sonucu oluşan arin türevi, teorik olarak, dört farklı dimerleşme ve trimerleşme ürünü verebilir (**H-K**).

- **H** iki adet simetri düzlemine sahiptir.
- **I**'nin ^{13}C -NMR spektrumunda 21 sinyal göstermesi beklenmektedir.
- **I** ve **J**'nin her ikisinin de kütle spektrumlarında m/z değeri 318.1'dir.

- 2.4** **H-K**'nin yapılarını **belirleyiniz**. 16pt

5 bileşiği, 80°C 'de 2 ekivalent CsF varlığında, β -ketoester **6** ile tepkimeye sokulduğunda, ana ürün olarak **L** elde edilmiştir. **L**'nin CDCl_3 içinde alınmış ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR verileri aşağıdaki gibidir:

- ^1H -NMR: δ 7.79 (dd, $J = 7.6, 1.5$ Hz, 1H), 7.47–7.33 (m, 2H), 7.25–7.20 (m, 1H), 3.91 (s, 2H), 3.66 (s, 3H), 2.56 (s, 3H) ppm.
- ^{13}C -NMR: δ 201.3, 172.0, 137.1, 134.4, 132.8, 132.1, 130.1, 127.5, 51.9, 40.2, 28.8 ppm.





2.5 L'nin yapısını belirleyiniz.

5.0pt

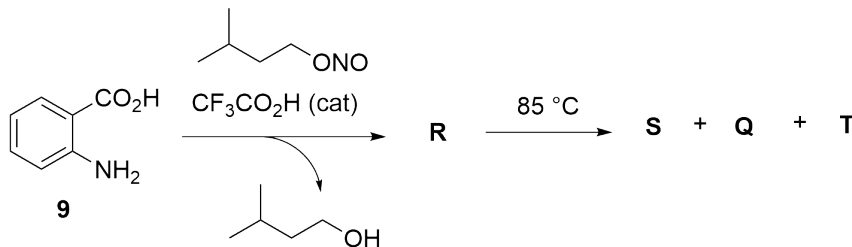
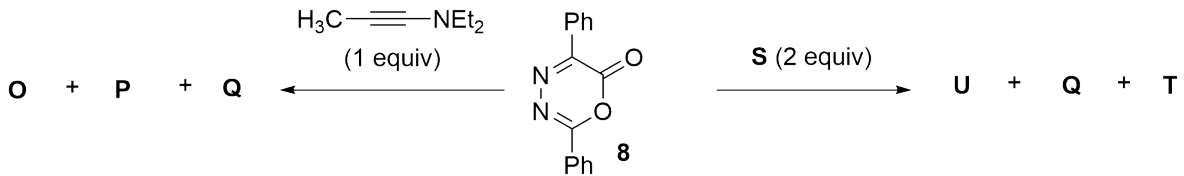
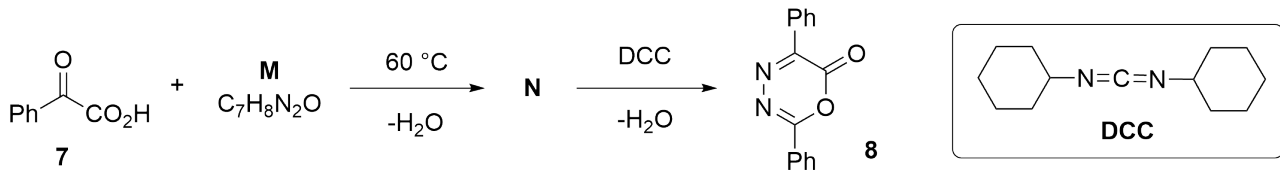
2.6 Cevap anahtarındaki ifade(ler)den hangisi/hangileri, **2.5** numaralı soruda gösterilen tepkimede CsF'ün fonksiyonunu doğru tarif eder?

4.0pt

- HF ve β -ketoester **6**'nın dimetil sülfoksit (DMSO) içindeki pK_a değerleri sırasıyla yaklaşık olarak 15 ve 14'tür.

Diazapiron türevi **8**, birçok halkasal yapının inşası için yararlı bir bileşiktir. Bu bileşiğin, fenilglioksilik asitten (**7**) başlanarak hazırlanışı ve iki farklı tepkimede kullanılışı aşağıda gösterilmektedir.

- **Q** ve **T** normal koşullarda gaz halindedir.
- **O** ve **P** yapısal izomerdirler.
- **Q**'nun IR spektrumunda hiçbir sinyal yoktur.
- 1 mol **R**'nin 85 °C'de ısıtılması, 1 mol reaktif ara ürün **S**'yi oluşturmaktadır.
- **8**'in iki ekivalent **S** ile tepkimesi **U**, **Q** ve **T**'yi vermektedir.



Not:

equiv = ekivalent

cat = katalizör

2.7 M-U'nun yapılarını belirleyiniz.

28.0pt



Bir Reaktif Ara Ürünün Hikayesi

2.1 (7.0 pt)

A	B
C	D

2.2 (9.0 pt)

Sadece **A**'yı göz önüne alarak:

- ☐ Bileşik 1
- ☐ BaCO₃ (Batch 1) (1. parti ürün)
- ☐ Bileşik 2
- ☐ BaCO₃ (Batch 2) (2. parti ürün)

Sadece **B**'yi göz önüne alarak:

- ☐ Bileşik 1
- ☐ BaCO₃ (Batch 1)
- ☐ Bileşik 2
- ☐ BaCO₃ (Batch 2)



2.3 (8.0 pt)

E

F

G

2.4 (16.0 pt)

H

I

J

K



2.5 (5.0 pt)

L

2.6 (4.0 pt)

- ☐ F^- , **5**'te bulunan triflorometansülfonat (O_3SCF_3) grubunu hidroliz etmektedir.
- ☐ F^- , **5**'te bulunan $-\text{SiMe}_3$ grubuna saldırılmaktadır.
- ☐ F^- , bir baz olarak davranarak **6**'yı deprotona etmektedir.
- ☐ F^- , bir nükleofil olarak davranmakta ve **6**'da bulunan ester grubuna saldırılmaktadır.



2.7 (28.0 pt)

M	N
O ve P	Q
R	S
T	U

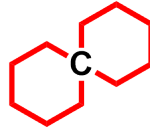


Q3-1

Turkish (Turkey)

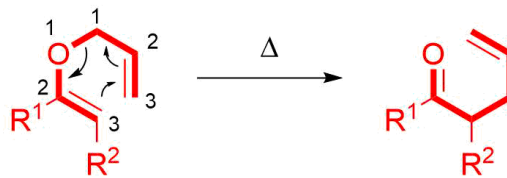
(±)-Coerulescine

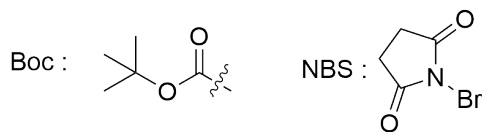
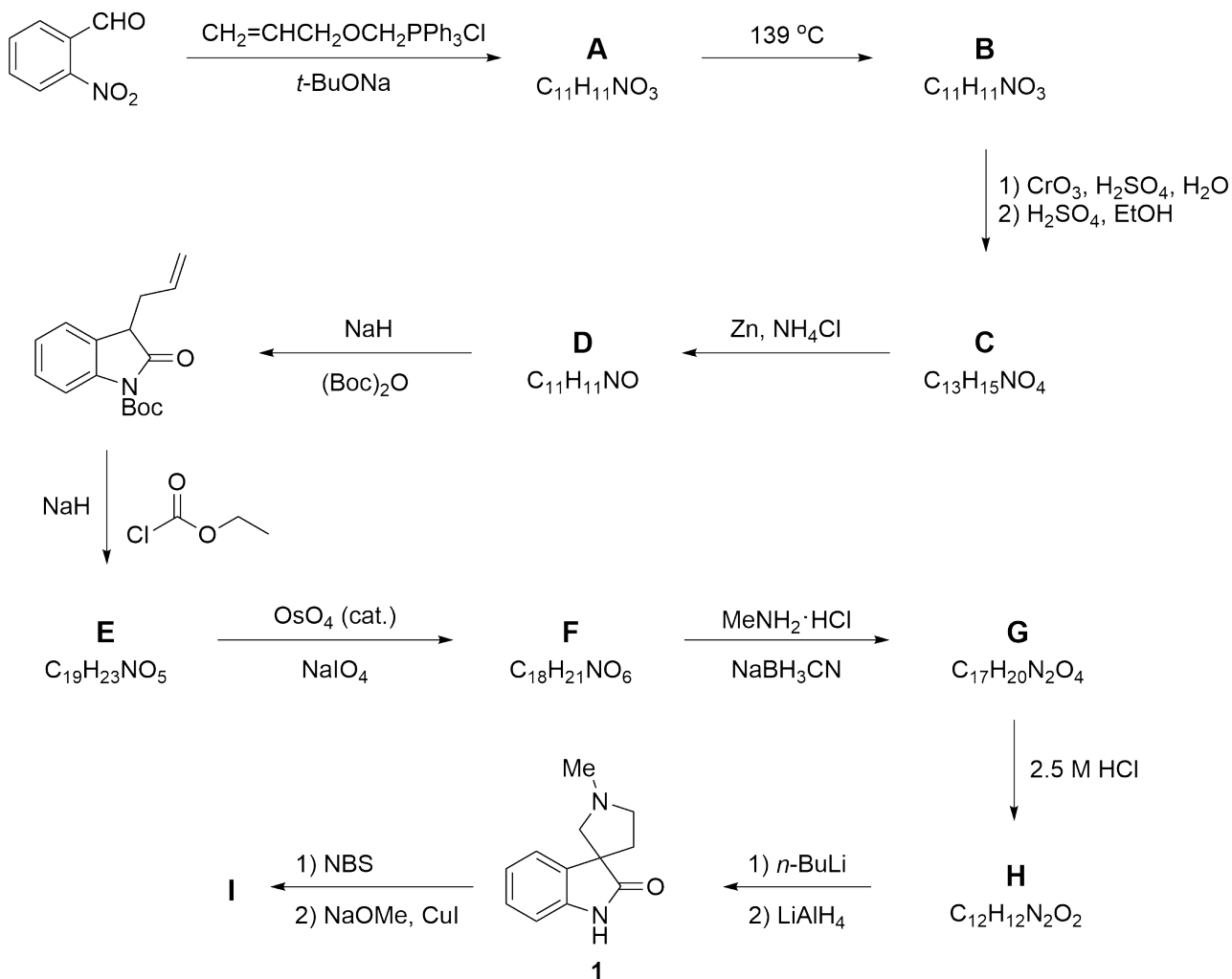
Spiro bileşik, aşağıdaki resimdeki gibi koyu olarak gösterilen karbon atomu gibi ortak bir atom (spiro-atom) ile birbirine bağlanmış halkaları içeren tipik organik bir bileşiktir. Spiro[pirolidin-3,3'-oksindol] halka sistemi, birkaç sitostatik alkaloid ve doğal olmayan bileşiklerde bulunan yapısal bir iskelettir. Coerulescine (**1**) ve horsfiline, bu alt sınıfın çeşitli biyolojik aktivite gösteren ve aşağıda gösterilen yolla sentezlenebilen en basit prototip üyeleridir.



[3,3]-Sigmatropik bir düzenlenme olan Claisen düzenlemesi, aşağıdaki şemada gösterildiği gibi bir alil vinil eterin termal olarak doymamış bir karbonil bileşiğine dönüştürüldüğü güçlü bir karbon-karbon bağı oluşturma reaksiyonudur. Bileşik **A** ısıtıldığında, karbonil bileşiği **B**'yi vermek üzere Claisen düzenlemesine uğramaktadır.

Bu sorunun tamamında, cevaplarınızı stereokimyasal detaylar olmadan verilebilirsiniz.







- 3.1** A ve B'nin yapılarını çiziniz. 8.0pt
- A, ayrılmayan *cis/trans* izomerlerin bir karışımıdır.
 - B, 1726 cm^{-1} de IR absorpsiyonuna sahiptir..

- 3.2** C, D, E ve F'nin yapılarını çiziniz. 16.0pt
- D-F, bisiklik bir yapıya sahiptir.

- 3.3** F'nin G'ye dönüşümü için basamakların doğru sırasını seçiniz. 4.0pt

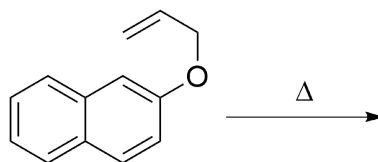
- 3.4** G ve H (her ikisi de spiro bileşiktir) için yapılarını çiziniz. 8.0pt

- 3.5** H → **coerulescine (1)** basamağında *n*-BuLi ile tepkimeden üretilen ara ürünün yapısını çiziniz. 5.0pt

Coerulescine (1), *N*-bromosüksinimid (NBS) ile muamele edilerek brom türevini, bakır iyodür varlığında sodyum metoksit ile ısıtıldıktan sonra % 60 verimle **horsfiline (I)**'yi veriyor.

- 3.6** Seçilmiş δ 7.05 (d, $J = 1.4\text{ Hz}$, 1H), 6.78 (d, $J = 8.0\text{ Hz}$, 1H), 6.72 (dd, $J = 8.0, 1.4\text{ Hz}$, 1H) ppm ^1H -NMR verileriyle tutarlı olarak bileşik **I** için doğru yapıyı seçiniz. 5.0pt

- 3.7** 2 naftolün alil eteri ısıtıldığında, sigmatropik bir düzenleme meydana gelmektedir. Bu reaksiyondan izole edilen ana ürünün yapısını yazın. 5.0pt





(±)-Coerulescine

3.1 (8.0 pt)

A

B

3.2 (16.0 pt)

C

D

E

F



3.3 (4.0 pt)

- ☐ İmin oluşumu, sonra indirgenme, sonra amitleşme
- ☐ Amitleşme, sonra imin oluşumu, sonra indirgenme
- ☐ İndirgenme, sonra amitleşme, sonra imin oluşumu

3.4 (8.0 pt)

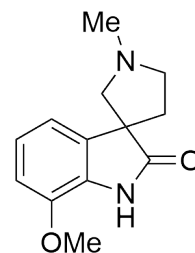
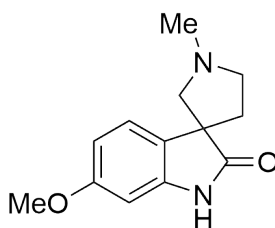
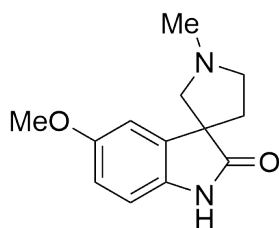
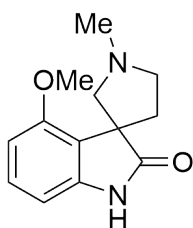
G

H

3.5 (5.0 pt)



3.6 (5.0 pt)

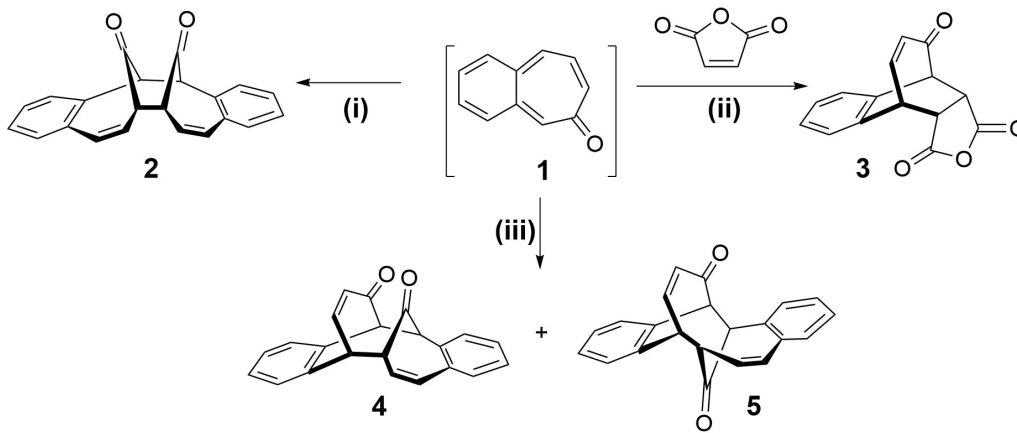


3.7 (5.0 pt)



Simetri Önemlidir!

Organik kimyada perisiklik reaksiyonlar olarak sınıflandırılan ve halkalı geçiş yapıları üzerinden ilerleyen birçok tepkime vardır. Robert B. Woodward ve Roald Hoffmann tarafından geliştirilen Woodward-Hoffmann kuralları perisiklik tepkimelerin stereokimyasal yönlerini ve aktivasyon enerjilerini açıklamak için kullanılır.



Woodward-Hoffmann kuralları				
	Elektrosiklik tepkimeler		Halkalı katılma tepkimeleri	
Elektron sayıları	Termal (Δ)	Fotokimyasal ($h\nu$)	Termal (Δ)	Fotokimyasal ($h\nu$)
$4n$ ($n = 1, 2, \dots$)	Eş yönlü (con)	Zıt yönlü	Tercih edilmeyen	Tercih edilen
$4n+2$ ($n = 1, 2, \dots$)	Zıt yönlü (dis)	Eş yönlü	Tercih edilen	Tercih edilmeyen

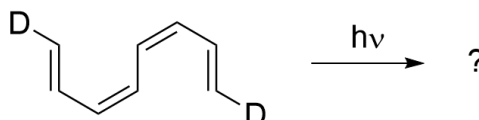
4.1 (i)-(iii) numaralı tepkimeler veya **2-5** numaralı ürünler için cevap kağıdındaki tabloyu **doldurunuz**. 12.0pt

Benzotropon'un olası üç adet izomeri vardır. Bunlardan iki tanesinin izole edilmiş olmasına rağmen 3,4-benzotropon (**1**) izole edilmemiştir. **1**'in kararsızlığı o-quinoidal yapıda olmasından kaynaklanmaktadır çünkü benzen halkasında altılı elektron sistemi bulunmamaktadır.

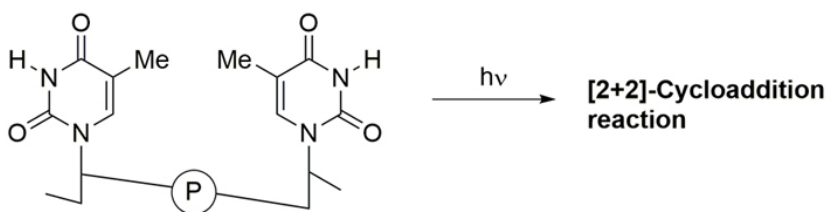
4.2 Kararlı benzotropone izomerleri olan **A** (^{13}C -NMR'da 6 sinyal gösterir) ve **B'nin** (^{13}C -NMR'da 11 sinyal gösterir) yapılarını **çiziniz**. 6.0pt



- 4.3 Aşağıdaki tetraen Woodward–Hoffman kurallarına göre fotokimyasal koşullarda tepkimeye girdiğinde farklı halka büyüklüklerine sahip üç farklı simetri-izinli ürün oluşabilir. Tablonun her sırasındaki doğru cevabı **işaretleyiniz**. 6.0pt

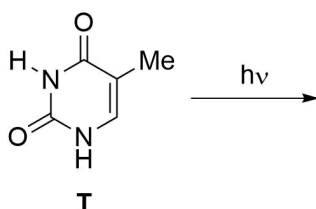


Prof. Dr. Aziz Sancar



2015 Nobel Kimya ödülü, Türk bilim insanı Aziz Sancar, İsveçli bilim insanı Tomas Lindahl ve Amerikalı bilim insanı Paul Modrich'e "DNA onarımındaki mekanistik çalışmaları" için ortaklaşa verilmiştir. DNA'da bulunan pirimidin bazları, insan cildine temas eden UV ışınıyla fotokimyasal **[2+2]-halkalı katılma tepkimesi** (yukarıdaki figür) verip DNA'ya zarar verebilirler ve bu da en sonunda cilt kanserine yol açabilir. Prof. Dr. Aziz Sancar tarafından yapılan araştırma, bu çeşit bir hasarın DNA onarım mekanizması üzerine odaklanmıştır.

UV ışınıyla bu tarz bir fotokimyasal tepkime verebilen nükleobazlardan bir tanesi de Timin (**T**)'dir. Varsayalım ki elimizde UV ışınına maruz bırakılmış içerisinde serbest timin olan bir çözeltisi var.



- 4.4 Stereokimyayı dikkate alarak, iki serbest timin (**T**) molekülü arasındaki bu tepkimenin **tüm olası ürünlerinin** yapısını **çiziniz**. Kiral olan bileşik ya da bileşikleri **daire içine alınız**. Enantiomer çiftinden sadece bir enantiomerin çizilmesi yeterlidir. Lütfen bu reaksiyonda sadece C = C bağlarının tepkime vereceğini dikkate alınız. 16.0pt

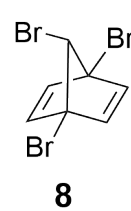
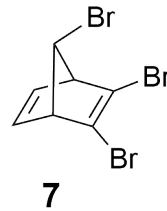
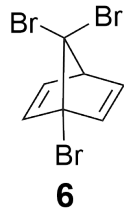
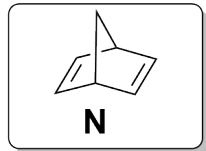
Literatürde norbornadien'in (**N**) halojenlenmiş türevlerinin birçok çeşidi olduğu bilinmektedir. Tribromo-



Q4-3

Turkish (Turkey)

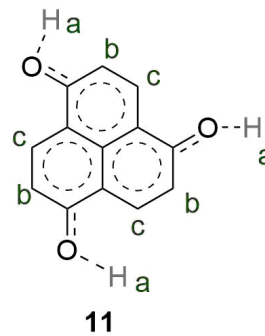
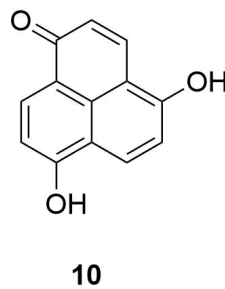
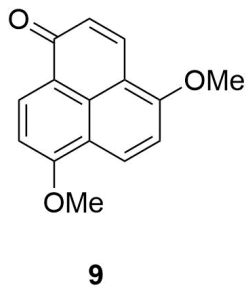
norbornadienin ($C_7H_5Br_3$) altı adet akiral (mezo) izomeri vardır. Bu izomerlerden üç tanesi (**6**, **7** ve **8**) aşağıda verilmiştir.



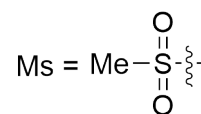
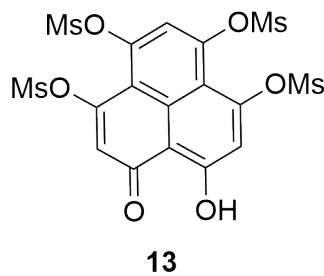
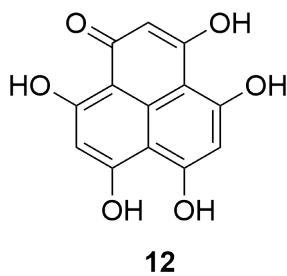
4.5 **6**, **7** ve **8** numaralı izomerlerin ^{13}C -NMR spektrumlarında kaç adet sinyal beklersiniz? Cevap kağıdındaki kutuları **doldurunuz**. 9.0pt

4.6 **6-8'e** ek olarak tribromo-norbornadien'in ($C_7H_5Br_3$) diğer akiral (mezo) izomerlerinin (**C**, **D** ve **E**) yapılarını kutularda verilen yapıların üzerinde **çiziniz**. 9.0pt

9 numaralı eterin NMR spektrumu karmaşıktır. İki MeO- grubu halkadaki diğer hidrojen atomları gibi birbirlerinden farklıdır. Ancak, difenol **10** çok basit bir NMR spektrumuna sahiptir ve sadece üç çeşit protonu vardır (a, b ve c olarak işaretlenmiş). Tüm rezonans yapıları ve simetriyi gösteren ortalama bir yapı **11** olarak gösterilmiştir.



4.7 **12** ve **13**'ün ^{13}C - ve 1H -NMR spektrumlarında kaç adet sinyal beklersiniz? 8.0pt





Simetri Önemlidir!

4.1 (12.0 pt)

Reaksiyon	Ürün	[? + ?] halkalı katılma	Δ veya $h\nu$
i	2		
ii	3		
iii	4		
	5		

4.2 (6.0 pt)

A

B

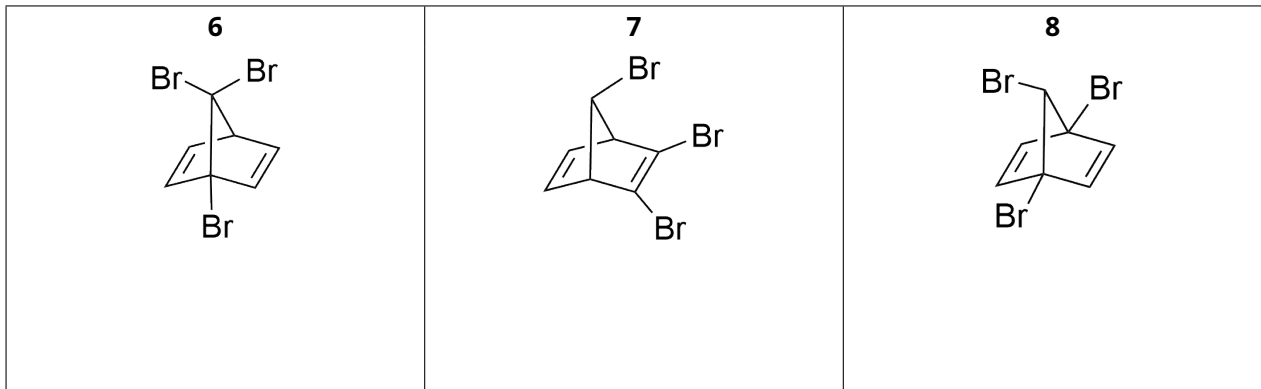
**4.3** (6.0 pt)

☐		☐	
☐		☐	
☐		☐	

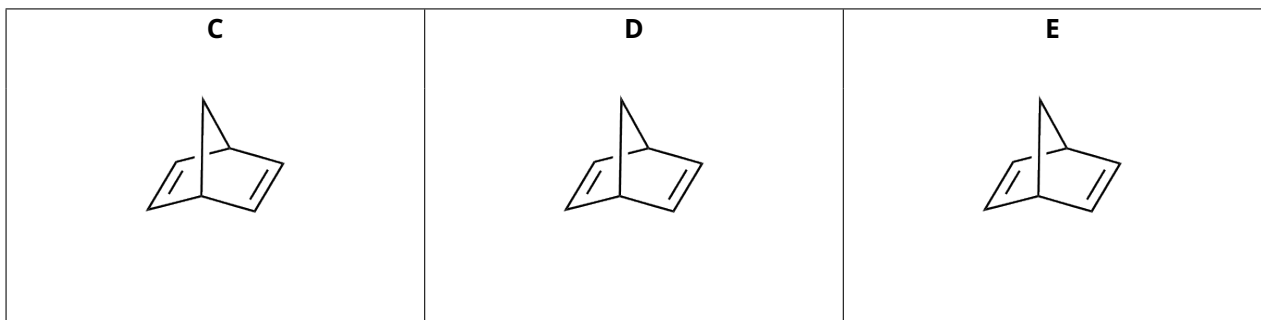
4.4 (16.0 pt)



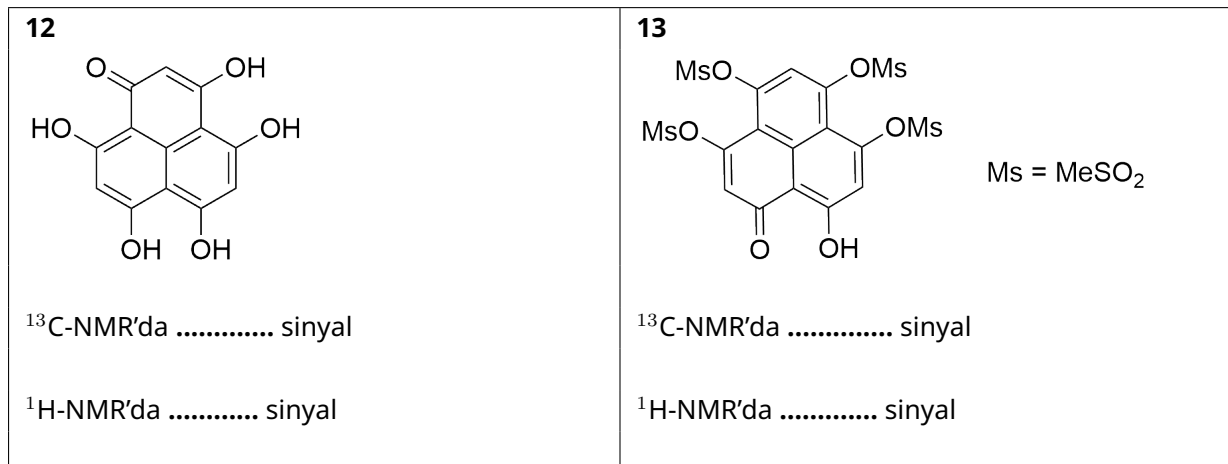
4.5 (9.0 pt)



4.6 (9.0 pt)

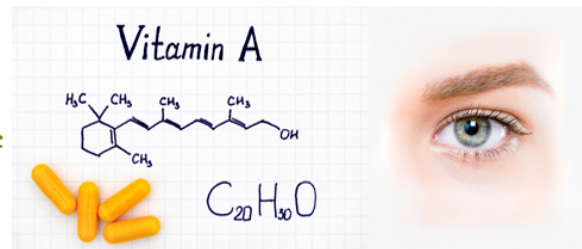


4.7 (8.0 pt)



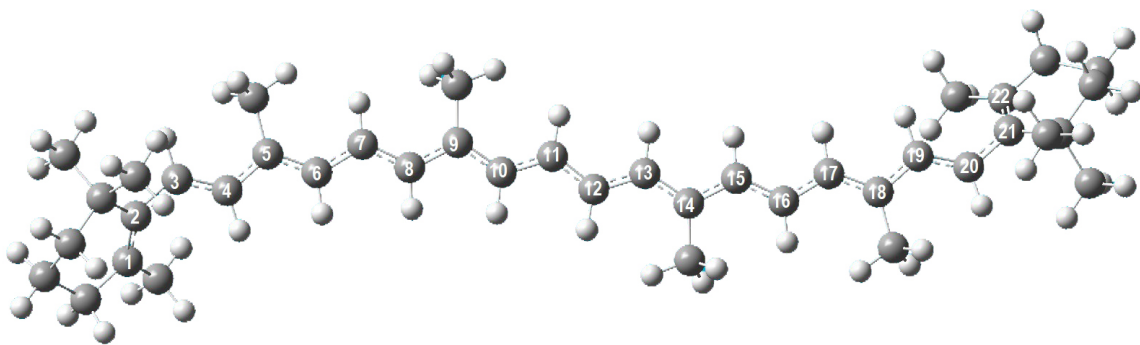


Konya, Havuç, Beta-karoten, Vitamin-A, Bağışıklık, Görme



Mevlana Celaleddin-i Rumi, 13. yüzyılda yaşamış tasavvufun ve sufizmin öncülerinden olan bir şairdir. Hayatın son dönemlerini Konya'da geçirmiştir. Günümüzde Konya'da bulunan Mevlana Türbesi ve Müzesi turizm açısından önemli bir merkezdir. Konya aynı zamanda ülkenin havuç ihtiyacının %65 ini karşılamaktadır. Havuç, Vitamin-A sentezi için öncü madde olan beta-karoten kaynağıdır. Vitamin-A sağlıklı büyüme ve gelişim için, bağışıklık sisteminin ve görme fonksiyonlarının güçlenmesi için önemli bir vitamindir. Havucun turuncu rengi beta-karotenden dolayıdır.

Beta-karoten 22 karbonlu, tek ve çift bağlı karbon-karbon bağlarının tekrarladığı konjuge bir zincir yapısına sahiptir. Bu molekülün deneysel olarak bulunan maksimum absorpsiyon dalgaboyu (λ_{max}) 455 nm dir. 1. ve 22. karbonlar arasındaki tüm bağlarının konjüge bağ olduğunu ve molekülün 22 pi elektronu olduğunu düşünebiliriz (Şekil 1).



Şekil 1. Beta-karoten yapısının üç boyutlu gösterimi. Atomlar kürecikler halinde bağlar ise çizgilerle temsil edilmektedir.

Kaba bir yaklaşımla, konjuge zinciri oluşturan karbon atomların molekül düzlemine dik olan 2pz orbital-lerindeki pi elektronlarının tüm zincir boyunca hareket ettiğini ve birbirleriyle etkileşmediğini varsayalım. Bu elektronlar molekül üzerinde x-ekseninde hareket eden bağımsız parçacıklardır. Bu özellik problemin bir-boyutlu-kutudaki-parçacık modeli ile anlaşılmasını sağlar.

Sonsuz yükseklikteki potansiyel duvarları tarafından sınırlandırılan bir boyutlu kutudaki parçacık için dalga fonksiyonu ve enerjiler aşağıda verilmiştir.

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L} \quad (\text{Eq.1})$$

n kuantum sayısını $n = 1, 2, 3, 4, \dots, \infty$, ve L de kutunun boyunu verir.

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2} \quad (\text{Eq.2})$$



Q5-2

Turkish (Turkey)

Bağımsız parçacık yaklaşımında, iki boyutlu bir problemde dalga fonksiyonu bir boyutlu fonksiyonların çarpımıdır. Enerji ise bir-bouylu enerjilerin toplamıdır. İki boyutlu dikdörtgen bir kutucuk için enerji düzeyler aşağıdadır.

$$E_{n_x, n_y} = \left[\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right] \left\{ \frac{h^2}{8m_e} \right\} \quad (\text{Eq.3})$$

n_x, n_y her boyuttaki kuantum sayılarına veren tam pozitif sayılardır. L_x, L_y ise kutunun boyutlarını tanımlayan pozitif sayılardır.

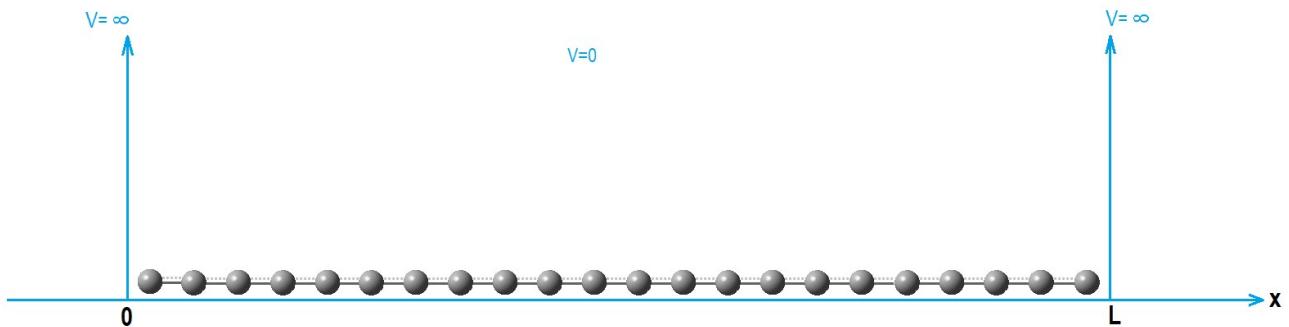
5.1 Aşağıdakilerden hangi iki cümle doğrudur? Yanıt kağıdında sadece doğru cümleleri içeren kutuyu işaretleyin. 13.0pt

β -karoten molekülü turuncu renktedir, çünkü:

- i) Elektromanyetik spektrumun görünür bölgesindeki ışığı soğurur.
- ii) HOMO $\rightarrow$ LUMO geçişi IR fotonlarının soğurulması ile gerçekleşir.
- iii) 22.inci ve 23.üncü seviyeler arasındaki fark turuncu renkteki IR fotonlarının enerjisine eşittir.
- iv) yeşil/mavi ışığı soğurur ve kırmızı/sarı ışığı geçirir.
- v) molekülün net dipol momenti olmadığı uV-Görünür bölgede soğurur.

Her ne kadar çok gerçekçi olmasa da, bu molekülün doğrusal olduğunu ve Şekil.2 de gösterildiği gibi bir-boyutlu kutudaki parçacık modeli ile çalışılabileceğini var sayalım. Bu durumda kutunun boyu yaklaşık olarak $L = 1.40 \times n_C$ (Å) bulunabilir. n_C molekülün lineer kısmındaki karbon sayısıdır.

Bu bilgileri kullanarak 5.2-5.6 sorularını yanıtlayın.



Şekil 2. β -karotenin lineer ve konjuge kısmını oluşturan karbon atomlarının bir-boyutlu kutudaki gösterimi.

5.2 En düşük iki seviyenin enerjilerini J cinsinden hesaplayın 13.0pt

5.3 En düşük iki seviyenin dalga fonksiyonlarını çizin. x-ekseninin isimlendirilmesi- ni doğru olarak yapın. 15.0pt

5.4 $n = 4$ e kadar olan enerji seviyeleri şemasını aralarındaki açıklıkları belirtecek şekilde çizin. 8.0pt



Q5-3

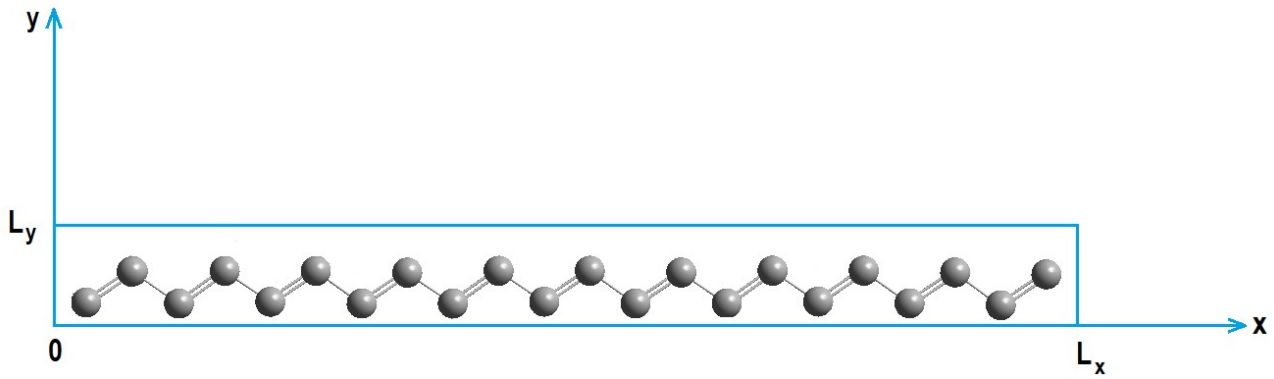
Turkish (Turkey)

5.5 Molekülün toplam π -enerjisi (J) nedir?

12.0pt

5.6 En yüksek dolu ve en düşük boş seviyeler (HOMO-LUMO) arasındaki geçişe neden olan ışığın dalgaboyunu (nm) hesaplayın.

10.0pt



Şekil 3. İki boyulu kutuda β -karotendeki konjuge karbon atomlarının gösterimi.

Konjuge bağların doğrusal değil de hepsinin birbirine göre trans pozisyonunda olduğunu varsayalım. Bu durumda π -elektronlarının davranışı iki-boyutlu kutudaki parçacık modeli ile çalışılabilir. Kutunun boyutları $L_x = 26.0 \text{ Å}$, $L_y = 3.0 \text{ Å}$ olarak verilmiştir(Şekil 3).

5.7 HOMO ve LUMO seviyelerinin enerjilerini J olarak, ve bu seviyeler arasındaki geçişin dalgaboyunu nm olarak hesaplayın.

17.0pt

5.8 Molekülün deneysel olarak gözlenmiş olan $\lambda_{max}=455 \text{ nm}$ fotonlarını soğurması için $L_y=3.0 \text{ Å}$ sabit kalma koşulunda L_x değerinin ne olması gerekir?(5.7 sorusundaki HOMO ve LUMO kuantum sayılarının değişmediğini varsayın)

12.0pt



Konya, Havuç, Beta-karoten, Vitamin A, Bağışıklık, Görme

5.1 (13.0 pt)

- | | | | |
|---|--|---|---|
| ☐ a) i and ii | ☐ b) i and iii | ☐ c) i and iv | ☐ d) i and v |
| ☐ e) ii and iii | ☐ f) ii and iv | ☐ g) ii and v | ☐ h) iii and iv |
| ☐ j) iii and v | ☐ k) iv and v | | |

5.2 (13.0 pt)

Hesaplamalar:

5.3 (15.0 pt)



5.4 (8.0 pt)

5.5 (12.0 pt)



5.6 (10.0 pt)

Hesaplamalar:

5.7 (17.0 pt)

Hesaplamalar:



5.8 (12.0 pt)

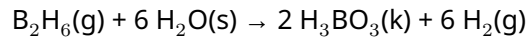
Hesaplamalar:



Yıldızlar arası Yolculuk ve Termodinamik

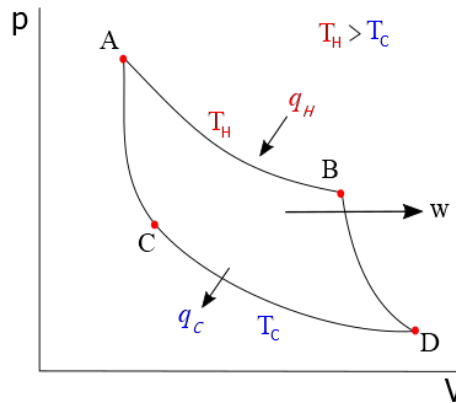
1. Kısım

Varsayımsal bir evrende, bilinmeyen bir miktarda diboran aşağıdaki reaksiyona katılmaktadır:



Bu varsayımsal evrende, bu reaksiyon sonucu oluşan $\text{H}_3\text{BO}_3(\text{k})$ bileşiğinin 300 K sıcaklığında tamamen süblimleştiğini farz edin. Süblimleşme için gerekli enerji, aşağıda verilen basınç (p) - hacim (V) diyagramında tanımlanan ve çevrim içinde bir mol monoatomik ideal gazın dolaştığı ideal bir ısı makinesinin **bir devirinde** açığa çıkan iş vasıtası ile elde edilmiştir,

- A → B; 1000 K (T_H) sıcaklığında, sıcak depodan 250 J ısı alınarak (q_H) gerçekleşen tersinir izotermal genleşme.
- B → D; tersinir adyabatik genleşme.
- D → C; 300 K (T_C) sıcaklığında, soğuk depoya bir miktar ısı (q_C) salınarak gerçekleşen tersinir izotermal sıkışma.
- C → A; tersinir adyabatik sıkışma.

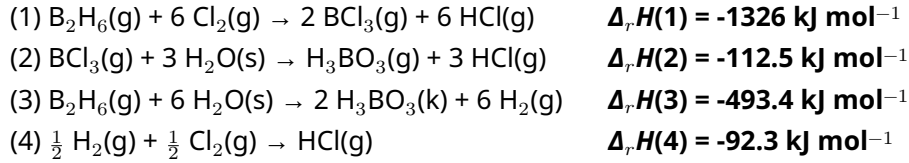


Isı transferlerinden sonra geriye kalan enerji, iş (w) olarak ortaya çıkmıştır. Ayrıca, q_H ve q_C , T_C ve T_H ile aşağıdaki denklem aracılığı ile bağıntılıdır;

$$\frac{|q_H|}{|q_C|} = \frac{T_H}{T_C}$$

Çevrimin verimi, çevrim esnasında ortaya çıkan işin (w), çevrim tarafından alınan ısıya (q_H) bölünmesi ile bulunur

Aşağıdaki reaksiyonlar için 300 K'de entalpi değişimleri şu şekildedir



6.1 H_3BO_3 için 300 K'de molar süblimleşme entalpisini (kJ mol^{-1} birimi ile) hesaplayınız. 5.0pt

6.2 Reaksiyon (2) ve (4) için 300 K'de kJ mol^{-1} birimi ile $\Delta_r U$ (iç enerji) terimini hesaplayınız. (Her bir reaksiyonda bulunan her bir gazın ideal bir gaz gibi davrandığını varsayınız). 12.0pt

6.3 Isı makinesi tarafından üretilen toplam işi ($|w|$) J birimi ile, ve soğuk depoya salınan toplam ısıyı ($|q_c|$) J birimi ile hesaplayınız. 6.0pt

6.4 Yukarıda tanımlanan ısı makinesinin verimini hesaplayınız. 3.0pt

6.5 Isı makinesinde gerçekleşen $A \rightarrow B$ ve $D \rightarrow C$ işlemleri için entropi değişimini (ΔS) J K^{-1} birimi ile hesaplayınız. 6.0pt

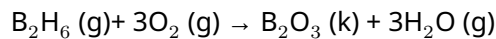
6.6 Isı makinesinde gerçekleşen $A \rightarrow B$ ve $D \rightarrow C$ işlemleri için Gibbs enerji değişimini (ΔG) J birimi ile hesaplayınız. 6.0pt

6.7 Çevrimde bulunan A noktasındaki basıncın B noktasındaki basınca oranını hesaplayınız. (Standart Basınç: 1 bar) 5.0pt

6.8 Isı makinesinin bir devir yaptığını göz önüne alarak, sorunun başlangıcında ve-rilen reaksiyonda üretilen $\text{H}_2(\text{g})$ miktarını (mol birimi kullanarak) hesaplayınız. 3.0pt

2. Kısım

Yıldızlar arası yolculuklar, diboranın roket yakıtı olarak kullanılması ile yapılabilir. Diboranın yanma süreci aşağıda gösterilmiştir.



Diboranın yanması 100 L'lik kapalı bir kap içinde farklı sıcaklıklarda deneye tabi tutulmuştur ve denge koşulları kaydedilmiştir.



	8930 K	9005 K
$B_2H_6(g)$	0.38 mol	0.49 mol
$H_2O(g)$	0.20 mol	0.20 mol

$O_2(g)$ 'nin kısmi basıncı 1 barda dengede tutulmuştur ve bu değer, tüm koşullar altında sabit tutulmuştur. Bu varsayımsal evren içinde, $\Delta_r S^\circ$ ve $\Delta_r H^\circ$ değerlerinin sıcaklıktan bağımsız olduğunu, $B_2O_3(k)$ için standart molar entropinin (S°) basınç ile değişmediğini, bütün gazların ideal bir gaz gibi davrandığını, tüm maddelerin tüm sıcaklıklarda, reaksiyon öncesinde ve sonrasında bozulmaya uğramadan, aynı fazda kaldığını varsayın ve sonra;

6.9 8930 K'de ve 9005 K'de K_p (basınç temelli denge sabiti) değerini **hesaplayınız.** 8.0pt

6.10 8930 K'de ve 9005 K'de reaksiyonun $\Delta_r G^\circ$ değerini $kJ\ mol^{-1}$ birimi ile **hesaplayınız.** (Eğer K_p değerlerini hesaplayamadıysanız, $K_p(8930\ K) = 2$, $K_p(9005\ K) = 0.5$ kullanınız) 6.0pt

6.11 Yanma reaksiyonu için 298 K'de $\Delta_r G^\circ$ ($kJ\ mol^{-1}$ birimi ile), $\Delta_r H^\circ$ ($kJ\ mol^{-1}$ birimi ile) ve $\Delta_r S^\circ$ ($J\ mol^{-1}K^{-1}$ birimi ile) değerlerini **hesaplayınız.** (Eğer K_p değerlerini hesaplayamadıysanız, $K_p(8930\ K) = 2$, $K_p(9005\ K) = 0.5$ kullanınız) 6.0pt

6.12 Aşağıdaki tabloda, standart basınçta (1 bar) yanma reaksiyonunun gerçekleşmesinin desteklendiği sıcaklıkları **işaretleyiniz.** 8.0pt

6.13 Aşağıdaki tabloda verilen değerleri kullanarak, $H_2O(g)$ 'nin $\Delta_f H^\circ$ ($kJ\ mol^{-1}$) ve S° ($kJ\ mol^{-1} K^{-1}$) değerlerini **hesaplayınız.** ($\Delta_f H^\circ$ = Oluşum entalpisi, S° = standart entropi) (Eğer yanma reaksiyonu için $\Delta_r H^\circ$ ve $\Delta_r S^\circ$ değerlerini bulmadıysanız, $\Delta H^\circ = 1000\ kJ\ mol^{-1}$, $\Delta S^\circ = 150\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$ değerlerini kullanınız.) 6.0pt

	$\Delta_f H^\circ(298\ K)$	$S^\circ(298\ K)$
$B_2H_6(g)$	$36.40\ kJ\ mol^{-1}$	$0.23\ kJ\ mol^{-1}\ K^{-1}$
$O_2(g)$	$0.00\ kJ\ mol^{-1}$	$0.16\ kJ\ mol^{-1}\ K^{-1}$
$B_2O_3(k)$	$-1273\ kJ\ mol^{-1}$	$0.05\ kJ\ mol^{-1}\ K^{-1}$



Yıldızlar arası Yolculuk ve Termodinamik

6.1 (5.0 pt)

Hesaplarınızı gösteriniz:

6.2 (12.0 pt)

Hesaplarınızı gösteriniz:

6.3 (6.0 pt)

Hesaplarınızı gösteriniz:



6.4 (3.0 pt)

Hesaplarınızı gösteriniz:

6.5 (6.0 pt)

Hesaplarınızı gösteriniz:

6.6 (6.0 pt)

Hesaplarınızı gösteriniz:



6.7 (5.0 pt)

Hesaplarınızı gösteriniz:

6.8 (3.0 pt)

Hesaplarınızı gösteriniz:



6.9 (8.0 pt)

Hesaplarınızı gösteriniz:



6.10 (6.0 pt)

Hesaplarınızı gösteriniz:

6.11 (6.0 pt)

Hesaplarınızı gösteriniz:



6.12 (8.0 pt)

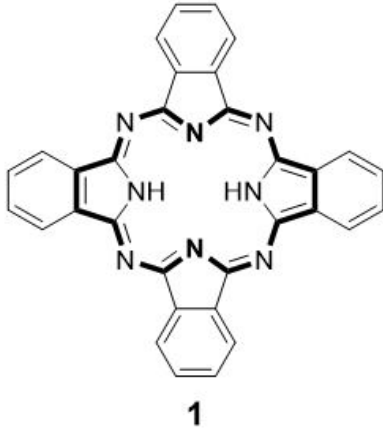
	Desteklenen	Desteklenmeyen
298 K	☐	☐
8930 K	☐	☐
9005 K	☐	☐
9100 K	☐	☐

6.13 (6.0 pt)

Hesaplarınızı gösteriniz:



Ftalosiyeninler

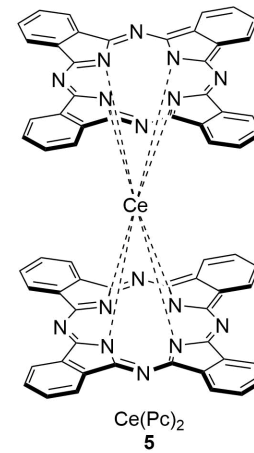
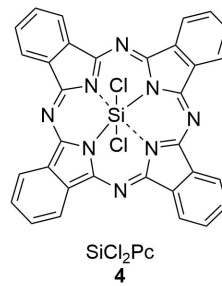
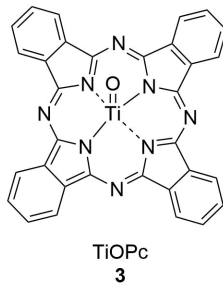
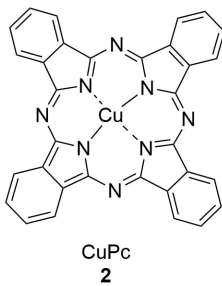


*Emeritus Professor Özer
Bekaroğlu*

Ftalosiyenin (Pc) terimi, kökenini, kaya yağı anlamına gelen Yunanca “nafta” ve koyu mavi anlamına gelen “siyanin” den almaktadır. Türk bilim adamı Özer Bekaroğlu, Pc kimyasının Türkiye’ deki öncüsü olarak kabul edilebilir.

Metalsiz ftalosiyenin (**1**, H₂Pc), (C₈H₂N₄)₄H₂ kapalı formülüne sahip düzlemsel yapıda büyük bir makrosiklik bileşiktir.

7.1 Yukarıda verilen **1** nolu H₂Pc molekülünün koyu olarak gösterilen bölgesinde kaç tane π-elektronu vardır? 4.0pt





Yapısında bir veya iki metal iyonu içeren Pc lere metalo-ftalosiyeninler (MPcs) denir ve yukarıda gösterildiği gibi farklı geometriler sergilerler.

7.2 2-5 nolu Pc lerin merkez iyonlarının koordinasyon sayısını belirleyerek cevap kağıdınızdaki tabloyu **tamamlayınız**. 8.0pt

7.3 2, 3 ve 5 nolu bileşiklerdeki her bir metalin (Cu, Ti ve Ce) yükseltgenme basamağını belirleyerek cevap kağıdınızdaki tabloyu **tamamlayınız**. 6.0pt

7.4 2-5 nolu bileşiklerin geometrisini belirleyerek cevap kağıdınızdaki tabloyu **tamamlayınız**. 8.0pt

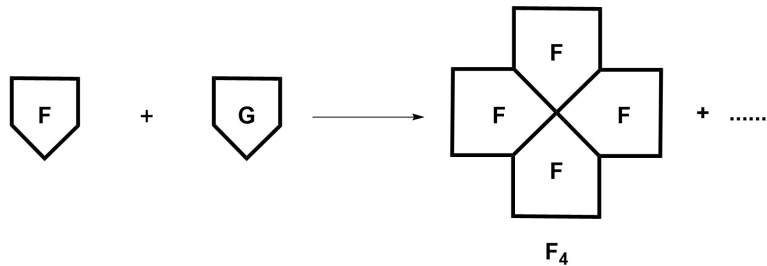
7.5 2-5 nolu bileşiklerin manyetik özelliklerini belirleyerek cevap kağıdınızdaki tabloyu **tamamlayınız** 8.0pt
Paramanyetik özellik için "p", diyamanyetik özellik için "d" harfini kullanın.

7.6 Bileşik 4 deki silisyum (Si) iyonunun temel-hal elektron konfigürasyonunu 14.0pt
yazınız ve 2p elektronları için tüm kuantum sayılarını **bulunuz**.

Metalsiz ftalosiyenin (1, H₂Pc) genellikle ftalonitrillerin siklotetramerizasyonu ile elde edilir. Öte yandan, yapısında farklı substituentler içeren Pcs ler, asimetrik Pcs ler olarak bilinir. Asimetrik Pcs ler, farklı iki ftalonitrilin istatistiksel siklizasyonu ile elde edilebilir. Bu yöntemin seçiciliği yoktur ve ürün olası tüm izomerlerin bir karışımıdır.

7.7 İstatistiksel siklizasyon metodunda **F** ve **G** kullanılarak oluşabilecek bütün ürünleri **çiziniz**. Eğer herhangi bir stereoizomer varsa cis- veya trans- olarak gösteriniz. 19.0pt

- **F** ve **G** iki farklı simetrik ftalonitrillerdir.
- Ürünlerden biri aşağıda **F₄** olarak verilmektedir.
- Diğer ürünleri **F₄** formatına benzer şekilde çizin.



Pcs ler görünür spektrumda güçlü absorpsiyon ve yüksek molar absorpsiyon katsayıları nedeniyle fotodinamik kanser tedavisinde (PDT) fotoduyarlaştırıcı olarak kullanılır. PDT üç temel bileşenden oluşur:



Q7-3

Turkish (Turkey)

fotoduyarlaştırıcı, ışık ve oksijen. Bunların hiçbirisi bireysel olarak toksik değildir, ancak birlikte kanser hücrelerini yok edebilecek sitotoksik singlet oksijen ($^1\text{O}_2$) oluşumuyla sonuçlanan bir fotokimyasal reaksiyonu başlatırlar.

(çokluk) $^1\text{O}_2$

- Bir enerji seviyesinin çokluğu $2S+1$ olarak tanımlanır.
- Eğer iki spin paralel ise ($\uparrow\uparrow$), $S = 1$, ve eğer iki spin antiparalel ise ($\uparrow\downarrow$), $S = 0$ olur.

7.8 Dioksijenin en düşük enerjili singlet halinin ($^1\text{O}_2$) molekül orbital (MO) diyagramını **çiziniz** ve bağ derecesini hesaplayınız. 12.0pt

- Bu halde ortaklanmamış elektronlar bulunmamaktadır!

7.9 Tiple oksijeni singlet oksijene uyarmak için gerekli olan ışığın dalgaboyu 1270 nm dir. Bu geçiş için gerekli olan enerjiyi (kJ/mol) **hesaplayınız**. 6.0pt



Ftalosiyanınlar

7.1 (4.0 pt)

H₂Pc molekülündeki π-elektronlarının sayısı:

7.2 (8.0 pt)

Merkez iyonu	Bakır iyonu	Titanyum iyonu	Silisyum iyonu	Seryum iyonu
Koordinasyon sayısı				

7.3 (6.0 pt)

Bileşikteki Metal	2	3	5
Yükseltgenme Basamağı			

7.4 (8.0 pt)

Geometri	Bileşik
Oktahedral	
Kare prizma	
Kare piramit	
Kare düzlem	



7.5 (8.0 pt)

Bileşik	Manyetik Özellik
2	
3	
4	
5	

7.6 (14.0 pt)

[illegible]



7.7 (19.0 pt)

Ürünler:



7.8 (12.0 pt)

MO diyagramı:

Bağ derecesi:

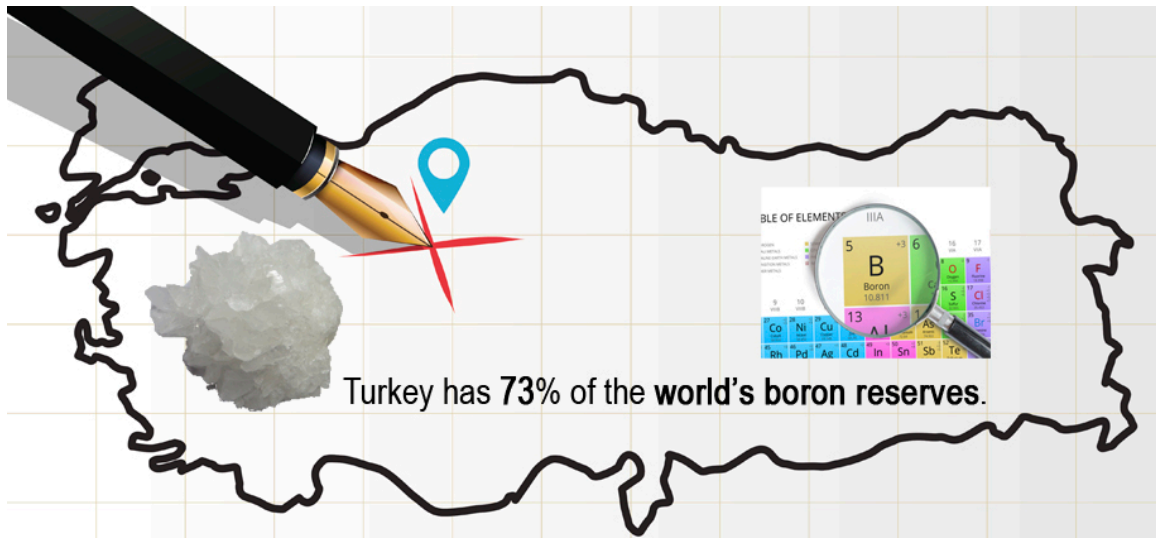
7.9 (6.0 pt)

Hesaplamayı gösteriniz:

Enerji = kJ/mol



Bor Bileşikleri ve Hidrojen Depolama



Sodyum borhidrür NaBH_4 ve amonyak boran (BNH_6) en çok çalışılan kimyasal hidrojen depolama malzemeleridir. Bu soruda, bor kimyasını ve bor bileşiklerinin hidrojen depolama malzemesi olarak kullanımını keşfedeceksiniz.

Boraks ($\text{Na}_4\text{B}_7\text{O}_{17} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) ETİ Maden Şirketi tarafından Türkiye'de çıkarılan bir bor mineralidir. NaBH_4 , Bayer prosesi ile susuz boraksın silisyum dioksit (silika) varlığında 700°C 'de yüksek basınç hidrojen gazı altında metalik sodyum ile indirgenmesiyle sentezlenebilir. Bu süreçte kullanılan tüm hidrojen gazı NaBH_4 'te depolanır. Diğer taraftan, amonyak boranın (BNH_6) 40°C 'de kuru tetrahidrofuran (THF) içerisinde NaBH_4 ve amonyum sülfatın reaksiyonu ile sentezlenebileceği gösterilmiştir (**İpucu:** BNH_6 sentezi esnasında alev alabilen bir gaz yan ürün olarak açığa çıktığı için bu sentezin hava emiş gücü yüksek bir çeker ocakta gerçekleştirilmesi gerekmektedir). NaBH_4 iyonik bir bileşik iken BNH_6 bir Lewis asit-baz çiftidir.

8.1 Susuz borakstan NaBH_4 sentezi için denkleştirilmiş tepkime denklemini yazınız. 3.0pt

8.2 NaBH_4 'den amonyak boran sentezi için denkleştirilmiş tepkime denklemini yazınız. 3.0pt

8.3 BH_4^- iyonunun ve BNH_6 molekülünün molekül geometrilerini çiziniz. 4.0pt

8.4 NaBH_4 ve BNH_6 moleküllerinin kütlece % hidrojen içeriklerini hesaplayınız. 4.0pt

Her iki bileşikte depolanan hidrojen, oda sıcaklığında uygun bir katalizör varlığında hidroliz reaksiyonları yoluyla açığa çıkarılabilir. Hidroliz tepkimesi sonucunda 1 mol NaBH_4 ve BNH_6 'dan sırasıyla 4 ve 3 mol hidrojen gazı açığa çıkar ve yan ürün olarak B-O bağı içeren metaborat anyonu oluşur.



- 8.5** NaBH_4 ve BNH_4 moleküllerinin hidrolizi için denkleştirilmiş tepkime denklemlerini yazınız. 4.0pt

En basit kararlı boratlardan biri diboron trioksittir (B_2O_3). B-O bağları içeren siklik yapılara sahip $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$ gibi daha yüksek boratlar oluşturulabilir. B_2O_3 asidik bir bileşik olduğundan rahatlıkla su ile tepkimeye girerek borik asit (H_3BO_3) oluşturur. Ayrıca B_2O_3 'ün yüksek sıcaklık ve yüksek basınçta amonyak ile tepkimesi sonucunda B ve N atomlarının grafit benzeri düzlem yapıda düzenlenmesini içeren iki boyutlu bor nitrür sentezlenir.

- 8.6** Borik asit ve bor nitrür sentezi için denkleştirilmiş tepkime denklemlerini yazınız. 4.0pt

- 8.7** $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$ iyonu, borik asit ve tek tabaka iki boyutlu bor nitrürün molekül yapılarını çiziniz. **İpucu:** Bor nitrür molekül yapısında en az 10 B atomu gösterilmelidir. 6.0pt

Ayrıca, boranlar olarak adlandırılan B-H bileşikleri, önemli bir bor bileşikleri sınıfıdır. En basit kararlı boran diboran (B_2H_6)'dır. Daha yüksek boranların çoğu diboranın pirolizi ile hazırlanabilir. Diboran, bir bor halojenür ve bir hidrür kaynağının metatez tepkimesiyle sentezlenebilir.

- 8.8** LiBH_4 ve BF_3 'ün tepkimesi ile diboranın sentezi için denkleştirilmiş tepkime denklemini yazınız. **İpucu:** Her iki üründe bor bileşiğidir. 3.0pt

- 8.9** Diboran molekülünün molekül geometrisini çiziniz. **İpucu:** bileşikte B-B bağı yoktur. 2.0pt

BH_3 (boran) kararsız ve oldukça reaktif bir moleküldür. Bu nedenle, normal şartlarda BH_3 molekülünü izole etmek mümkün değildir. Ancak, BH_3 karbon monoksit ile tepkimeye sokularak bir asit-baz çifti (adduct) olan boran karbonili (BH_3CO) oluşturarak kararlı hale getirilebilir. Çok sayıda boran moleküllerinin varlığı da dikkate alındığında, BH_3CO 'nun hazırlanması boran kimyasının incelenmesinde önemli rol oynar.

- 8.10** BH_3CO molekülünün Lewis nokta yapısını formal yükleri göstererek çiziniz. 3.0pt

- 8.11** CO molekülünün BH_3 ile bileşiminde, CO molekülünün C-O bağında cevap kağıdında verilen açıklamalardan hangisi gözlenir? Doğru kutucuğu işaretleyiniz. 2.0pt

Borazin tek ve çift bağlardan oluşan siklik B-N birimleri ve bu atomlara bağlanmış hidrojen atomlarından oluşan, $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ formülüne sahip benzen ile eş yapıda bir moleküldür. Borazin; amonyum klorür ve boron triklorürün tepkimesi ile borazinin simetrik üçlü klorür türevinin ($\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$) sentezini ve takip eden THF içerisinde $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$ 'ün LiBH_4 ile indirgenmesini içeren iki basamaklı bir yöntem kullanılarak sentezlenebilir.



8.12 Amonyum klorürden başlayarak THF (tetrahidrofuran) içerisinde iki basamaklı borazın sentezi için denkleştirilmiş kimyasal tepkimelerini **yazınız**. **İpucu:** THF tepkimede oluşan bir yan ürünü Lewis asit-baz çifti (adduct) oluşturarak kararlaştırır). 4.0pt

8.13 Borazın ve onun simetrik trisüstitüye klorür türevininin molekül yapılarını **çiziniz**. 4.0pt

Katalizörler tepkimelerin daha düşük enerji bir yoldan yürümesini sağlayarak, tepkimeleri hızlandıran maddelerdir. Katalizörlerin, katalitik aktiviteleri genellikle çevrim frekansı (turnover frequency, TOF) ile belirlenir. TOF ürünün molar miktarının aktif katalizörün molüne ve zamana bölümü ile hesaplanır (TOF = mol ürün/(mol kataliz x zaman)). Bir BNH_6 hidrolizi 10.0 mL su içerisinde 100.0 mM BNH_6 ve 5.0 mg CuPt/C katalizörü (CuPt alaşım nanoparçacıkları karbon siyahı üzerine tutturulmuş katlizörü ifade eder ve 8.2 wt% Pt atomu içerir) kullanılarak yapıldı. 5 dakikada 67.25 mL hidrojen gazı üretildi.

8.14 Katalitik tepkimenin standart koşullarda (1 atm ve 273,15 K) gerçekleştirildiğini kabul ederek, BNH_6 'nın hidrolizinde CuPt/C katalizörünün TOF (dakika^{-1}) değerini yalnızca Pt atomlarını dikkate alarak ve üretilen hidrojen gaz hacmini kullanarak **hesaplayınız**. 4.0pt

Sentezlenen Cu_xPt_y alaşım nanoparçacıklarının (alt simgeler alaşım yapısındaki atomların molar yüzdelelerini göstermektedir) detaylı kristal analizleri sonucu birim hücrenin yüzey merkezli kübik (fcc) yapıda olduğu, birim hücrenin Pt atomlarından oluştuğu ve fcc nin yüzeylerindeki Pt atomlarının Cu ile yer değiştirerek Cu_xPt_y yer değiştirme alaşım nanoparçacıklarının oluştuğu belirlenmiştir. Bu bilgiler doğrultusunda aşağıdaki soruları cevaplayınız.

8.15 Cu_xPt_y alaşım nanoparçacıklarının kompozisyonunu x ve y değerlerini bularak **belirleyiniz**. 2.0pt

8.16 Yukarıda açıklaması yapılan Cu_xPt_y alloy nanoparçacıklarının birim hücreni bütün atomların birim hücredeki konumlarını göstererek **çiziniz**. 2.0pt

8.17 Başka bir alaşım Cu_2Pt_1 kompozisyona sahiptir. Bu alaşımında fcc birim hücre sine sahip ve birim hücre kenar uzunluğunun 380 pm olduğunu, fakat Cu ve Pt atomlarının yapı içerisinde düzensiz dağıldığını varsayarak, alaşımın yoğunluğunu g/cm^3 cinsinden **hesaplayınız**. 4.0pt



Bor Bileşikleri ve Hidrojen Depolama

8.1 (3.0 pt)

8.2 (3.0 pt)

8.3 (4.0 pt)

8.4 (4.0 pt)



8.5 (4.0 pt)

8.6 (4.0 pt)

8.7 (6.0 pt)

$\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$	Borik asit	Bor nitür



8.8 (3.0 pt)

8.9 (2.0 pt)

8.10 (3.0 pt)



8.11 (2.0 pt)

- ☐ Uzar, çünkü BH_3 'den CO 'ya π -geri bağlanma vardır.
- ☐ Uzar, çünkü CO 'dan BH_3 'e π -bağ elektron paylaşımı olur.
- ☐ Değişim olmaz veya çok az olur, çünkü CO BH_3 'e büyük oranda bağ-yapmayan elektronlarını verir.
- ☐ Kısılır, çünkü CO BH_3 'e π^* -bağ karşı elektronlarını verir.

8.12 (4.0 pt)

8.13 (4.0 pt)

8.14 (4.0 pt)



8.15 (2.0 pt)

8.16 (2.0 pt)

8.17 (4.0 pt)





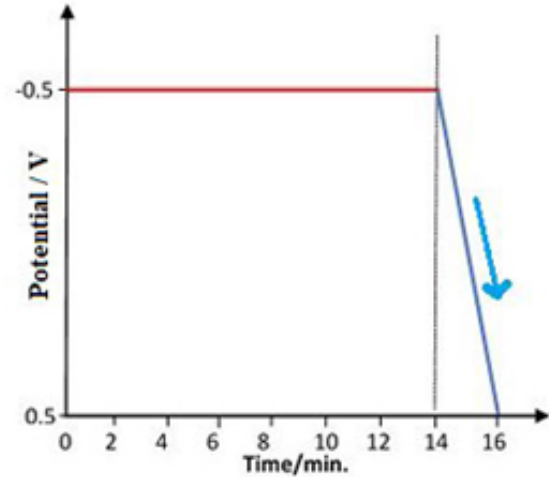
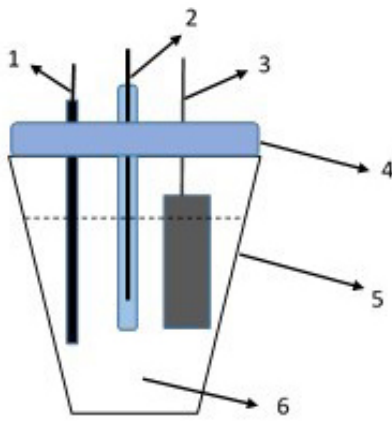
Ağır Metal İyonlarının Tayini

Bir fabrikanın atık su havuzunda ağır metal iyonlarının kantitatif analizi için bir analizci tarafından 298 K'de aşağıda sunulan adımlar uygulanıyor:

Adım 1) Atık su havuzundaki beş farklı bölgeden 10'ar mL numune alınmış, 100 mL'lik bir beher içerisinde toplanmış ve daha sonra bir manyetik karıştırıcı kullanılarak 5 dakika süreyle karıştırılmıştır.

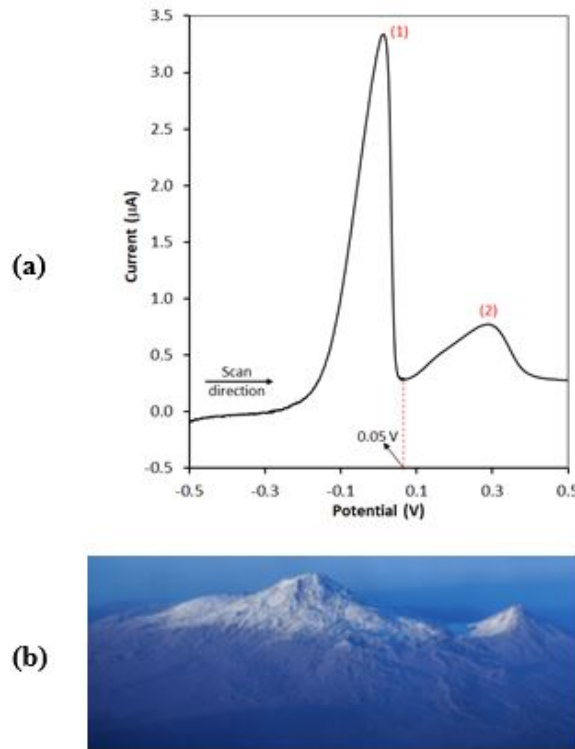
Adım 2) 100 mL'lik beherden 10 mL numune çözeltisi alınıp karıştırılırken 142 mg Na_2SO_4 ilave edilmiş ve Şekil 1a'da görüldüğü gibi üç elektrotlu hücre içerisine aktarılmıştır. Bu elektrokimyasal hücrede; çalışma, referans ve karşıt elektrotlar olarak sırasıyla Pt tel, Ag/AgCl (3 M KCl) ve Pt folyo kullanılmıştır.

Adım 3) Bu elektrotlar bir potentiostata bağlanmış ve Şekil 1b'de (yatay çizgi) görüldüğü gibi 14 dakika boyunca Ag/AgCl'ye karşı -0.50 V'luk sabit bir potansiyel uygulanmıştır. Beklenen elektrokimyasal reaksiyonların meydana gelmesi için 14 dakikanın yeterli olduğu varsayılmaktadır.



Şekil 1. a) Elektrokimyasal hücre tasarımı; 1) Çalışma elektrotu (Pt tel), 2) referans elektrot (Ag/AgCl, 3M KCl), 3) karşıt elektrot (Pt folyo), 4) hücre kapağı, 5) elektrokimyasal hücre, 6) 10-mL numune çözeltisi. **b)** Zamanın bir fonksiyonu olarak çalışma elektrotunun potansiyelinin değişimi. y-ekseni: potansiyel/V Ag/AgCl'e karşı, x-ekseni: zaman/dakika.

Adım 4) Elektrotlar saf suyla durulanıp, 10 mL 0.1 M H_2SO_4 çözeltisi içeren başka bir elektrokimyasal hücreye yerleştirilmiştir ve Şekil 1b'de görüldüğü gibi -0.50 ve +0.50 V arasında potansiyel taraması yapılmıştır (2 dakika sürede azalan eğimli çizgi). Bu adım için elde edilen akıma karşı potansiyel cevabı verisi Şekil 2a'da gösterilmiştir ve bu veri Türkiye'nin en yüksek dağı olan *Ağrı Dağı*'nın mükemmel görünümüne (Şekil 2b) benzemektedir.

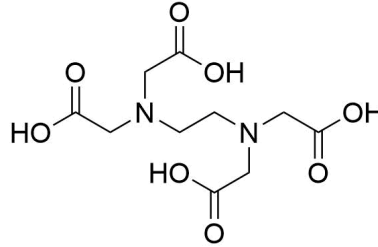


Şekil 2. a) Şekil 1b'de (yatay çizgi) görüldüğü gibi 10 mL atık su örneğinde çalışma elektrotunun potansiyeli -0.50 V'da sabit tutulduktan sonra, 0.1 M H_2SO_4 çözeltisinde akımın bir fonksiyonu olarak çalışma elektrotunun potansiyel taraması ile elde edilen veri. y-ekseni: akım/ μA , x-ekseni: potansiyel/V Ag/AgCl'e karşı, b) Büyük ve küçük Ağrı Dağı'nın görünümü.

Adım 5) *Adım 1*'de hazırlanan numune çözeltisinden başka bir 10 mL'lik çözelti alınmış ve sırasıyla *Adım 2* ve *3*'te açıklanan işlemler uygulanmıştır. Sonrasında, elektrotlar saf suyla durulanmış ve 10 mL 0.1 M H_2SO_4 çözeltisine konulmuştur. Daha sonra, çalışma elektrotunun potansiyeli 14 dakika boyunca +0.05 V'ta sabit tutulmuştur. Beklenen elektrokimyasal reaksiyonların meydana gelmesi için 14 dakikanın yeterli olduğu varsayılmaktadır.

Adım 6) *Adım 5* gerçekleştirildikten sonra, elektrokimyasal hücredeki çözelti, kuru bir katı elde edilene kadar $150^\circ C$ 'de bir fırında kurutma amacıyla bekletilmiştir.

Adım 7) *Adım 6*'da elde edilen katı üzerine 5.0 mL etilendiamintetraasetik asit (EDTA, H_4Y) (Şekil 3) çözeltisi ilave edilmiş ve katıyı tamamen çözmek için çalkalanmıştır. 1 mL EDTA çözeltisinin 3.85 mg/mL $BaCO_3$ 'a eşdeğer olduğu bilinmektedir. Sonra, çözeltinin pH değeri 10.0'a ayarlanmıştır. Fazla EDTA, standart 0.0010 M $Ni(NO_3)_2$ çözeltisi ile titre edilmiş ve dönüm noktasına ulaşıldığında 95.60 mL $Ni(NO_3)_2$ çözeltisinin tüketildiği gözlenmiştir.



Şekil 3. EDTA'nın (H_4Y) kimyasal yapısı.

- H_2S ile doyurulmuş suda, $[H_2S]$ denge derişimi 0.1 M'dir.
- $K_{çç}(NiS) = 4.0 \times 10^{-20}$; $K_{çç}(CuS) = 1.0 \times 10^{-36}$
- $K_{a1}(H_2S) = 9.6 \times 10^{-8}$; $K_{a2}(H_2S) = 1.3 \times 10^{-14}$

Tepkime	E° / V (298 K'de)
$2H_2O(s) + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-(suda)$	-0.83
$Ni^{2+}(suda) + 2e^- \rightarrow Ni(k)$	-0.24
$2H^+(suda) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$	0.00
$Cu^{2+}(suda) + 2e^- \rightarrow Cu(k)$	+0.34
$Ag^+(suda) + e^- \rightarrow Ag(k)$	+0.80
$O_2(g) + 4H^+(suda) + 4e^- \rightarrow 2H_2O(s)$	+1.23

9.1 Aşağıda verilenlerden hangisi Şekil 2a'daki sırasıyla pik 1 ve pik 2 için önerilebilir? Doğru seçeneğin kutusunu cevap kağıdınızda **işaretleyiniz.** 5.0pt

9.2 Aşağıdaki ifadelerden hangisi Şekil 1b'deki birinci aşamada (yatay çizgi) uygulanan potansiyel değerinin -0.5 V yerine -1.2 V olması durumunda beklenir? Doğru seçeneğin kutusunu cevap kağıdınızda **işaretleyiniz.** 5.0pt

9.3 Şekil 2a'da sunulan veri için 298 K'de tarama hızını mV/s cinsinden **hesaplayınız.** 8.0pt

Aşağıdaki hücrenin potansiyeli 0.437 V olarak ölçülmüştür.

$Pt, H_2 (0.92 \text{ bar}) | HCl(1.50 \times 10^{-2} M), AgCl(doygun) | Ag$

9.4 $AgCl(k) + e^- \rightarrow Ag(k) + Cl^-(suda)$ yarı-hücresinin standart elektrot potansiyeli değerini 298 K'de **hesaplayınız.** Not: Tüm hesaplamalarınızı göstermelisiniz. 16.0pt

9.5 Aşağıdaki ifadelerden hangisi yapılan bu analiz için Adım 5'in ana amacıdır? Doğru seçeneğin kutusunu cevap kağıdınızda **işaretleyiniz.** 5.0pt



Q9-4

Turkish (Turkey)

- | | | |
|-----|--|--------|
| 9.6 | Adım 7'deki kompleksleşme ve geri titrasyon tepkimeleri için net iyonik eşitlikleri cevap kağıdınızda yazınız . | 6.0pt |
| 9.7 | Fabrika atık suyundaki Ni^{2+} derişimini mg/L cinsinden hesaplayınız . Not: Tüm hesaplamalarınızı göstermelisiniz. | 25.0pt |
| 9.8 | Adım 5'de elde edilen çözeltiden doygunluğa ulaşana kadar H_2S gazı geçirilerek Ni^{2+} 'nın çökmeye başlaması için gerekli minimum pH değerini hesaplayınız . Eğer soru 9.7'yi çözümleyemediyseniz, bu sorunun çözümünde Ni^{2+} derişimini $20 mg/L$ olarak alınız. Not: Tüm hesaplamalarınızı göstermelisiniz. | 30.0pt |



Ağır Metal İyonlarının Tayini

9.1 (5.0 pt)

- ☐ Pik 1: Ni'nin elektrokimyasal indirgenmesi / Pik 2: Cu'nun elektrokimyasal indirgenmesi
- ☐ Pik 1: Cu'nun elektrokimyasal indirgenmesi / Pik 2: Ni'nin elektrokimyasal indirgenmesi
- ☐ Pik 1: Ni'nin elektrokimyasal indirgenmesi / Pik 2: Cu'nun elektrokimyasal yükseltgenmesi
- ☐ Pik 1: Ni'nin elektrokimyasal yükseltgenmesi / Pik 2: Cu'nun elektrokimyasal yükseltgenmesi
- ☐ Pik 1: Cu'nun elektrokimyasal yükseltgenmesi / Pik 2: Ni'nin elektrokimyasal yükseltgenmesi

9.2 (5.0 pt)

- ☐ NO oluşumu
- ☐ NO₂ oluşumu
- ☐ Azot oluşumu
- ☐ Oksijen oluşumu
- ☐ Hidrojen oluşumu

9.3 (8.0 pt)

Hesaplamanızı gösteriniz:

Tarama hızı = mV/s



9.4 (16.0 pt)

Hesaplamanızı gösteriniz:

Standart elektrot potansiyeli = V

9.5 (5.0 pt)

- ☐ Pt telin Ni-Cu alaşım filmi ile kaplanması
- ☐ Pt telin Ni filmi ile kaplanması
- ☐ Ni-Cu kaplı Pt telden Cu ve Ni'nin çözeltiye elektrokimyasal olarak sıyrılması
- ☐ Ni-Cu kaplı Pt telden Cu'nun çözeltiye elektrokimyasal olarak sıyrılması
- ☐ Ni-Cu kaplı Pt telden Ni'nin çözeltiye elektrokimyasal olarak sıyrılması

9.6 (6.0 pt)

Kompleksleşme:

Geri titrasyon:



9.7 (25.0 pt)

Hesaplamanızı gösteriniz:

Ni²⁺ derişimi: mg/L:



9.8 (30.0 pt)

Hesaplamanızı gösteriniz:

Minimum pH değeri: