



Theoretical Problems

44th International
Chemistry Olympiad
July 26, 2012
United States
of America

Açıklamalar:

- İsminizin ve soyisminizin her sayfada doğru yazılı olduğundan emin olunuz.
- Bu sınavda 8 problem ve Periyodik Tablo bulunmaktadır. Toplam 49 sayfadır.
- Sınav sorularını cevaplamak için 5 saatiniz var. **START** komutu verildiğinde sınava başlayınız.
- Sadece size verilen tükenmez kalem ve hesap makinesini kullanınız.
- Bütün cevaplar ayrılan uygun kutulara yazılmalıdır. Herhangi başka yerlere yazılan cevaplar değerlendirilmeyecektir. Sayfaların arkalarındaki boşlukları karalama için kullanabilirsiniz.
- Hesaplarınızı ayrılan uygun kutulara yazınız. Sadece bütün doğru cevaplarınızı doğru yerlerinde gösterdiğinizde tam puan alacaksınız.
- Sınavı bitirdiğinizde, sınav kağıdınızı size verilen zarfın içine koyunuz. Zarfın ağzını kapatmayınız.
- **STOP** komutu verildiğinde cevaplamaı bırakmalısınız.
- Görevli izin verinceye kadar yerinizden ayrılmayınız.
- Bu sınavın orjinal İngilizce versiyonu açıklayıcı olması amacıyla isterseniz size verilecektir.

Fiziksel Sabitler, Formüller ve Eşitlikler

Avogadro sabiti, $N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Boltzmann sabiti, $k_B = 1.3807 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$

Evrensel gaz sabiti, $R = 8.3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 0.08205 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Işık hızı, $c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

Planck sabiti, $h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

Elektronun kütlesi, $m_e = 9.10938215 \times 10^{-31} \text{ kg}$

Standart basınç, $P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

Atmosferik basınç, $P_{\text{atm}} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ Torr}$

Celsius derecesinin sıfır değeri, 273.15 K

1 nanometre(nm) = 10^{-9} m

1 pikometre (pm) = 10^{-12} m

Çember için eşitlik, $x^2 + y^2 = r^2$

Çemberin alanı, πr^2

Çemberin çevresi, $2\pi r$

Kürenin hacmi, $4\pi r^3/3$

Kürenin alanı, $4\pi r^2$

Difraksiyon için Bragg Eşitliği: $\sin \theta = n\lambda/2d$

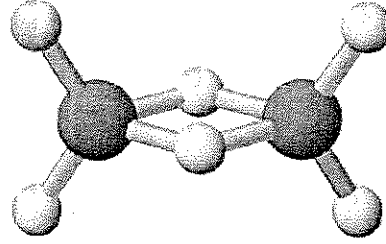
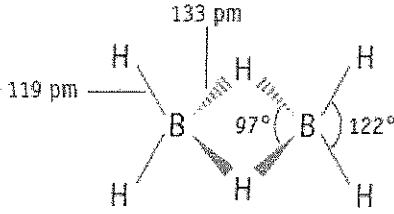
PROBLEM 1

Toplamın %7.5'i ağırlıkta

a-i	a-ii	a-iii	b	c	Problem 1	
4	2	2	2	10	20	%7.5

a. Bor Hidrürler ve Diğer Bor Bileşikleri

Bor hidrür kimyası Alfred Stock (1876-1946) tarafından geliştirilmiştir. 20'den fazla nötral B_xH_y formülüne sahip bor hidrür bileşiği karakterize edilmiştir. En basit bor hidrür bileşiği B_2H_6 , diborandır.



i. Aşağıda verilen bilgileri kullanarak diğer iki bor hidrür, **A** ve **B**, bileşiğinin **molekül** formülünü bulunuz

Madde	Hal (25 °C, 1 bar)	Yüzde Boron kütlesi	Molekül Ağırlığı (g/mol)
A	sıvı	83.1	65.1
B	katı	88.5	122.2

A = _____

B = _____

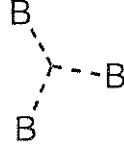
İsim Soyisim:

Kod: **TUR**

ii. 1976 yılında William Lipscomb, “bor hidrür yapılarının açığa çıkardığı kimyasal bağ problemleri çalışmaları” konusundaki araştırmasıyla Nobel ödülünü aldı. Lipscomb, bütün bor hidrürlerde her B atomunun normal 2-elektron bağ ile bir H atomuna (B-H) bağlı olduğunu farkettil. Bunun yanında, bir çok değişik bağ oluşmaktadır, ve boran yapılarını açıklayabilmek için *styx* sayısı diye adlandırılan şemayı geliştirmiştir.

s = moleküldeki B–H–B köprü sayısı

t = moleküldeki 3-merkezli BBB bağ sayısı



y = moleküldeki 2-merkezli B-B bağ sayısı

x = moleküldeki BH₂ grup sayısı

B₂H₆ için *styx* sayısı 2002’dir. Tetraboran, B₄H₁₀, için *styx* sayısı 4012 ise molekül yapısını bulunuz.

İsim Soyisim:

Kod: **TUR**

iii. Bor temelli bir bileşik olan (B_4CCl_6O), borun yanısıra karbon, klor ve oksijen içermektedir. Spektral ölçümler molekülde iki değişik tipte bor atomu bulunduğunu göstermiştir. Düzgün dört yüzlü ve düzlem üçgen geometride olan bu bor atomlarının birbirlerine oranı sırasıyla 1:3'tür. Bu spektruma göre CO grubu üçlü bağ içermektedir. Molekül formülü B_4CCl_6O olan bileşiğin molekül yapısını bulunuz.

Yapı:

İsim Soyisim:

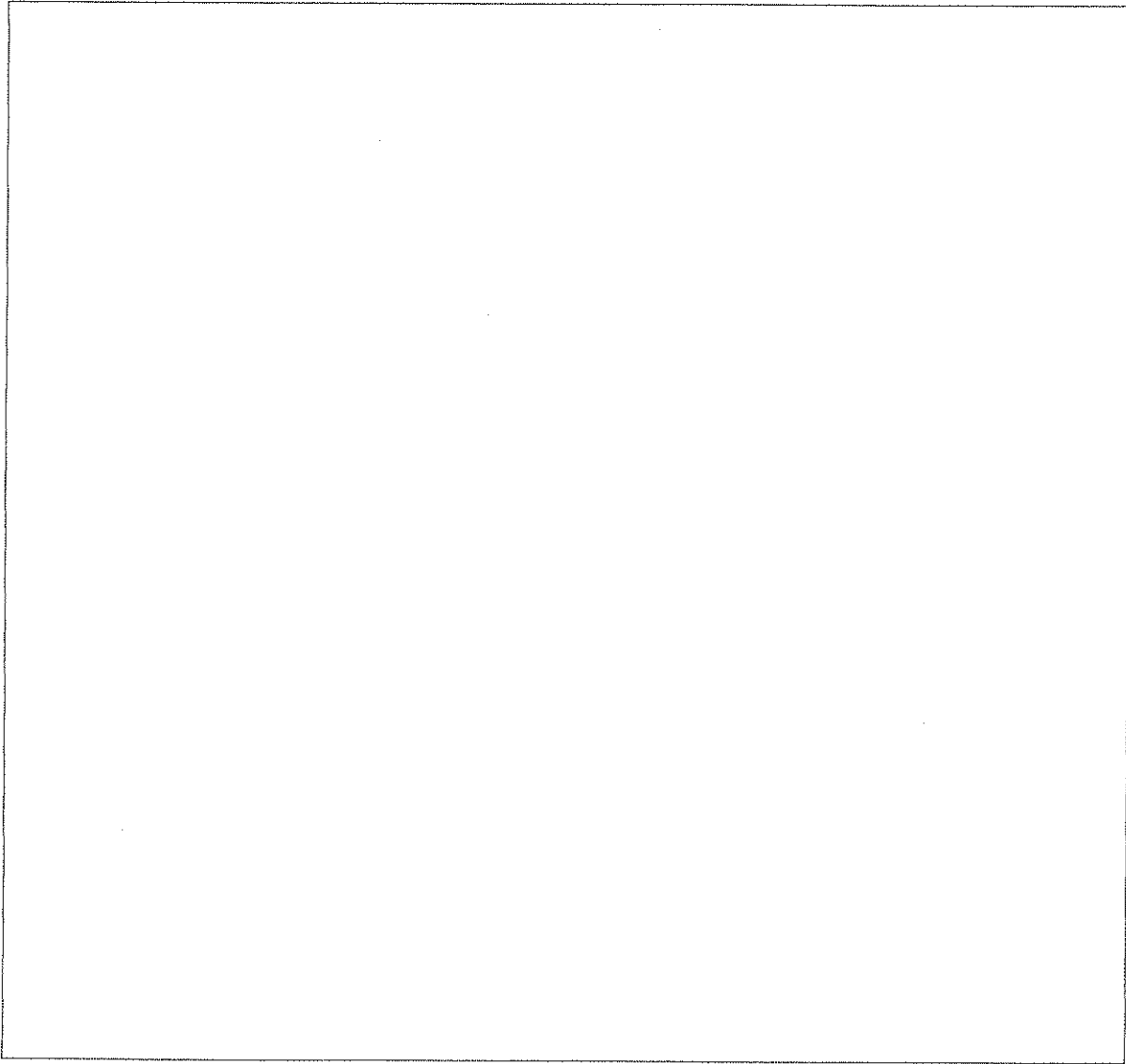
Kod: **TUR**

b. Bor Bileşiklerinin Termokimyası:

Aşağıdaki bilgileri kullanarak $B_2Cl_4(g)$ bileşiğindeki B-B tekli bağı kırılma enerjisini hesaplayınız.

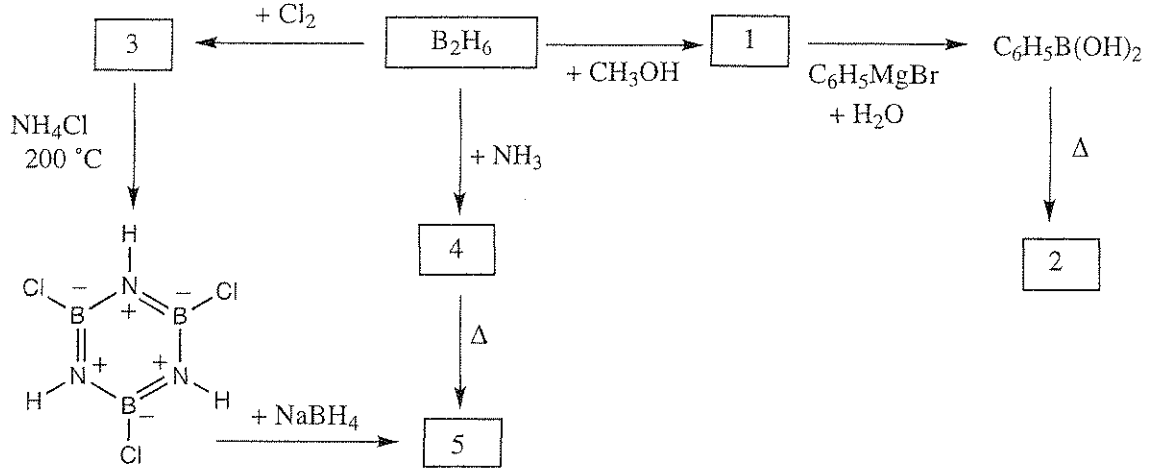
Bağ	Bağ kırılma entalpisi (kJ/mol)
B-Cl	443
Cl-Cl	242

Bileşik	$\Delta_{\text{oluşum}}H^\circ$ (kJ/mol)
$BCl_3(g)$	-403
$B_2Cl_4(g)$	-489



c. Diboran Kimyası

Aşağıdaki şemada numaralar ile gösterilen her bileşiğin yapısını bulunuz. Her numara bor içeren bir bileşiktir.

**NOTLAR:**

- Bileşik 5'in kaynama noktası $55\text{ }^\circ\text{C}$ 'dir.
- Bütün tepkimelerde reaktifler aşırı kullanılmıştır.
- Bileşik 2 için: 25.0 g benzen içinde 0.312 g bileşik 2 çözeltisinin donma noktası azalması $0.205\text{ }^\circ\text{C}$ dir. Benzen için donma noktası azalma sabiti $5.12\text{ }^\circ\text{C/molal}$ 'dir.

İsim Soyisim:

Kod: **TUR**

numara	Bileşğin Molekül Yapısı
1	
2	
3	
4	
5	

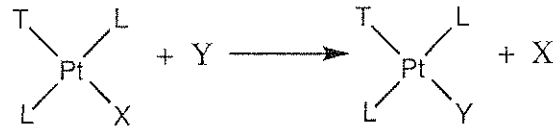
PROBLEM 2

Toplamın %7.8'i ağırlıkta

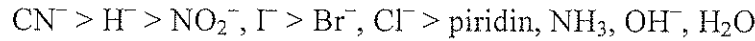
a-i	a-ii	b-i	b-ii	c	Problem 2	%7.8
4	4	6	1	5	20	

Platin (II) Bileşikleri, İzomerleri ve Trans Etkisi

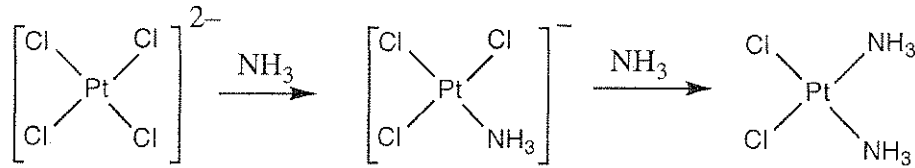
Platin ve diğer 10. grup metalleri kare düzlem kompleksler oluştururlar ve bu bileşiklerin tepkime mekanizmaları yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Örneğin, bu komplekslerin yer değiştirme (substitüsyon) tepkimelerinin stereokimyası koruyarak ilerledikleri bilinmektedir.



Ayrıca, ligand X'in Y ile yer değiştirme tepkimesinin hızı X ligandına trans durumda olan T ligandının doğasına bağlı olduğu da bilinmektedir. Bu durum *trans etkisi* olarak adlandırılır. T ligandı aşağıda listelenen ligandlardan biri olduğu zaman trans pozisyonun yer değiştirme (substitüsyon) tepkimesi hızı soldan sağa doğru azalır.



cis- ve *trans*-Pt(NH₃)₂Cl₂ kompleksinin hazırlanması trans etkisine dayanır. *cis*-isomer genellikle "cisplatin" diye adlandırılır ve kanser kemoterapi ilacıdır, K₂PtCl₄ ile amonyağın tepkimesiyle hazırlanır.



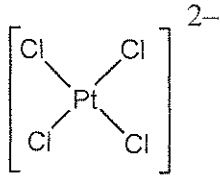
İsim Soyisim:

Kod: **TUR**

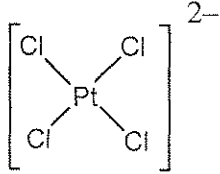
i. $\text{Pt}(\text{py})(\text{NH}_3)\text{BrCl}$ kimyasal formülündeki (py = piridin, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) kare düzlem platin(II) bileşiğinin mümkün olan bütün stereoizomerlerini çiziniz.

ii. PtCl_4^{2-} , NH_3 , ve NO_2^- reaktiflerini kullanarak sulu çözeltide $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)\text{Cl}_2]^-$ kompleksinin her stereoizomerinin hazırlanma tepkimelerinin şemasını yazınız, eğer gerekiyorsa ara ürün oluşumlarını da gösteriniz. Tepkime trans etkisi ile kinetik açıdan kontrol edilmektedir.

cis-izomer:

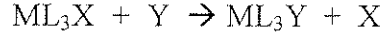


trans-izomer:



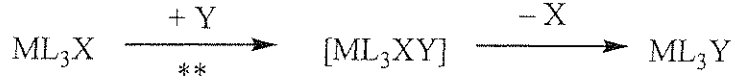
b. Kare Düzlem Komplekslerin Yer Değişirme Tepkimelerinin Kinetik Çalışmaları

Kare düzlem komplekste X ligandının Y ligandı ile yer değiştirmesi

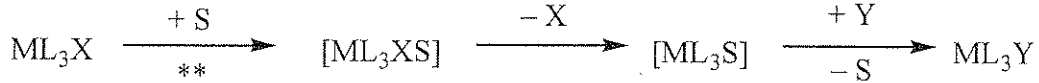


İki değişik yolla olur:

- *Direkt yer değiştirme:* Eklenen Y ligandı merkezdeki metale bağlanır, beş-koordinasyonlu kompleks yapar, sonra hemen hızlıca X ligandını atar ve ML_3Y bileşiğini oluşturur.

** = Hız belirleyen basamak, hız sabiti = k_Y

- *Çözelti-yardımlı yer değiştirme:* Çözelti molekülü, S, merkez metale bağlanıp ML_3XS molekülünü oluşturur, daha sonra ML_3S oluşturmak için X ligandını atar. Y ligandı hızlıca S ile yer değiştirerek ML_3Y yapar.

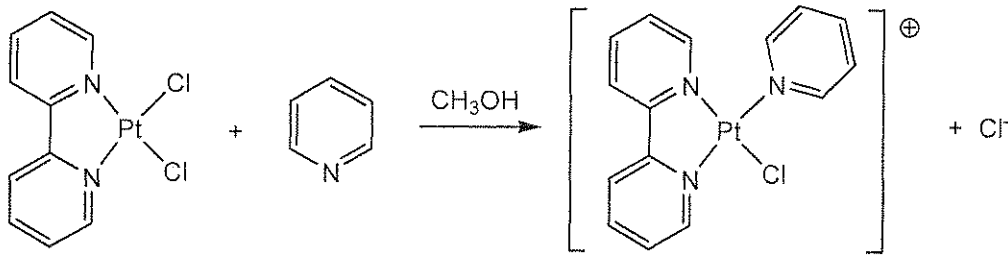
** Hız belirleyen basamak, Hız sabiti = k_S

Yer değiştirme için toplam hız

$$Hız = k_S[ML_3X] + k_Y[Y][ML_3X]$$

eğer $[Y] \gg [ML_3X]$ ise, hız = $k_{obs}[ML_3X]$.

k_S ve k_Y değerleri reaktiflere ve çözeltime bağlıdır. Bu tip tepkimelere örnek olarak, kare düzlem platin(II) ML_2X_2 bileşiğinde Cl^- ligandının piridin (C_5H_5N) ile yer değiştirmesi verilebilir.



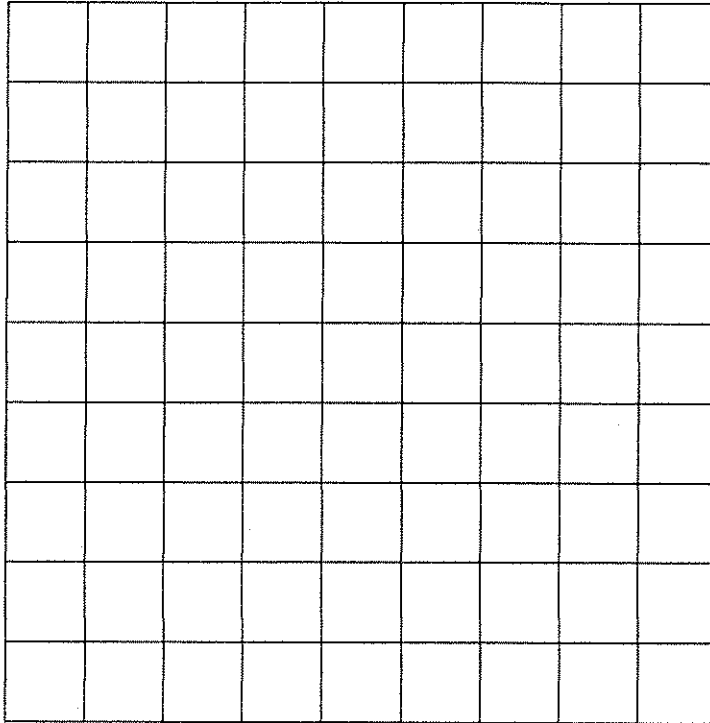
İsim Soyisim: .

Kod: **TUR**

25 °C’de metanol içinde [piridin] >> [platin kompleksi] için verilen değerler:

piridin derişimi (mol/L)	k_{obs} (s ⁻¹)
0.122	7.20×10^{-4}
0.061	3.45×10^{-4}
0.030	1.75×10^{-4}

i. k_s ve k_Y değerlerini hesaplayınız. Her sabit için uygun birimi veriniz. Aşağıya gerekirse grafik çizebilirsiniz.

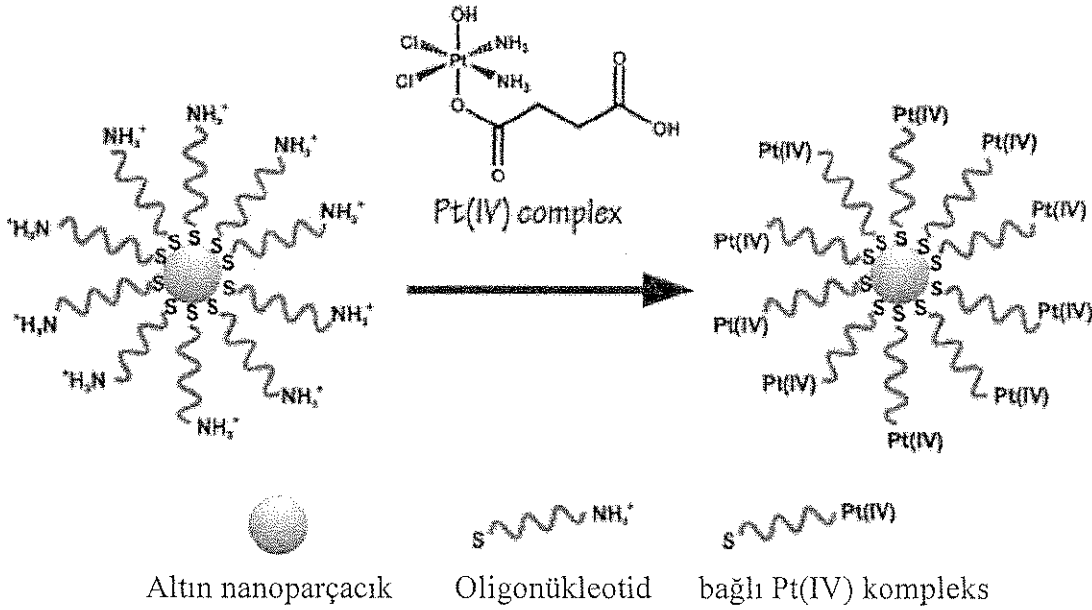


ii. Eğer [piridin] = 0.10 mol/L ise, Aşağıdakilerden hangisi doğrudur? (Doğru cevaplar için yandaki kutulara tik işareti koyunuz.)

<input type="checkbox"/>	En çok piridin bileşiği, çözelti-yardımlı (k_s) yer değiştirme tepkimesi yoluyla elde edilir.
<input type="checkbox"/>	En çok piridin bileşiği direkt (k_y) yer değiştirme tepkimesi yoluyla elde edilir.
<input type="checkbox"/>	Her iki yolla da birbirine yakın miktarda ürün elde edilir.
<input type="checkbox"/>	Her iki yolla elde edilecek ürün miktarı hakkında yorum yapılamaz.

c. Kemoterapi İlacı

MIT'den Profesör Lippard'ın grubu, kanser hücrelerini hedef alan en iyi cisplatin ilacını bulmaya çalışırken platin (IV) kompleksini oligonükleotidler içeren altın nanoparçacıklarına bağladılar.



Bu deneyde çapı 13 nm olan altın nanoparçacıkları kullanılacaktır. Her nanoparçacığa 90 tane oligonükleotid bağlanmıştır, bunların %98'i Pt(IV) kompleksine bağlıdır. 1.0×10^{-6} M'lık Pt içeren Pt(IV) nanoparçacık çözeltisinden 1.0 mL alınarak hücre tedavi kabına aktarılıp deney yapılacağını varsayınız. Bu deney için kullanılacak altın ve platin kütlelerini hesaplayınız. (altının yoğunluğu 19.3 g/cm^3 'tür).

İsim Soyisim:

Kod: **TUR**

Platinin kütlesi

Altının kütlesi

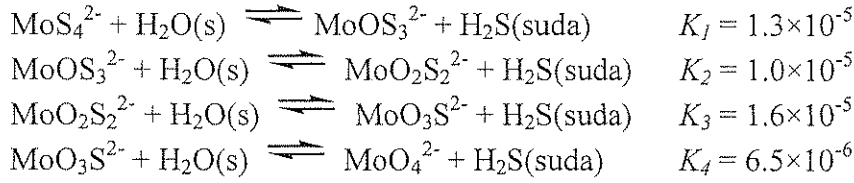
PROBLEM 3

Toplamın %7.5'i ağırlıkta

a	b	c-i	c-ii	Problem 3	
4	12	6	12	34	%7.5

Tiyomolibdat iyonu , molibdat iyonundaki, MoO_4^{2-} , oksijen atomlarının sülfür atomlarıyla yer değiştirmesiyle elde edilir. Doğada tiyomolibdat iyonları Karadenizin derinliklerinde bulunur, biyolojik sülfat indirgemesinin H_2S açığa çıkarmasıyla oluşmuştur. Molibdatın tiyomolibdata dönüşümü sırasında deniz suyundan deniz tabanına geçerek, deniz suyundaki Mo miktarında azalmaya sebep olur.

Seyreltik sulu ortamda molibdat ve tiyomolibdat derişimini kontrol eden denge tepkimeleri aşağıdakilerdir.



a. Eğer dengedeki bir çözelti 1×10^{-7} M MoO_4^{2-} ve 1×10^{-6} M $\text{H}_2\text{S}(\text{suda})$ içeriyorsa MoS_4^{2-} iyonu derişimi ne olur?

İsim Soyisim:

Kod: **TUR**

$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-} ve MoS_4^{2-} içeren çözelti, görünür bölgedeki 395 ve 468 nm aralığında absorpsiyon pikleri vermektedir. Diğer iyonlar ve de H_2S sözü edilen aralıkta gözardı edilecek kadar düşük absorpsiyon vermektedir.

Her iki dalgaboyundaki molar absorptivite değerleri (ϵ) aşağıdaki tabloda gösterilmiştir.

	ϵ 468 nm'de $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	ϵ 395 nm'de $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$
MoS_4^{2-}	11870	120
MoOS_3^{2-}	0	9030
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$	0	3230

b. MoS_4^{2-} , MoOS_3^{2-} ve $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ iyonlarının karışımı olan ve dengede olmayan çözelti herhangi bir başka Mo iyonu içermemektedir. Mo içeren bütün iyonların toplam derişimi $6.0 \times 10^{-6} \text{ M}$ 'dir. 10.0 cm'lik hücre kullanılarak 468 nm'de yapılan ölçüm sonucunda 0.365; 395 nm yapılan ölçümde ise 0.213 absorpsiyon değerleri elde edilmiştir. Bu karışımdaki üç değişik Mo içeren iyonların derişimlerini hesaplayınız.

$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$: _____

MoOS_3^{2-} : _____

MoS_4^{2-} : _____

İsim Soyisim:

Kod: **TUR**

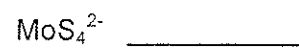
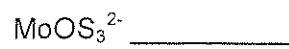
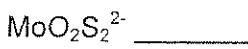
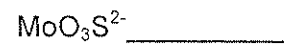
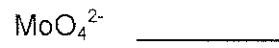
c. Başlangıçta 2.0×10^{-7} M MoS_4^{2-} içeren çözelti kapalı sistemde hidroliz edilmiştir. Dengeye ulaşana kadar H_2S ürünü biriktirilmiştir. H_2S (suda) ve beş Mo içeren iyonun (bunlar, MoO_4^{2-} , $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$, $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-} ve MoS_4^{2-}) derişimlerini hesaplayınız. Bazı özel pH koşullarında H_2S 'in HS^- iyonuna ayrışma olasılığını göz ardı ediniz. (problemi oluşturan altı bağımsız eşitliği yazan bu soru için ayrılan puanın üçte birini, doğru derişimleri bulan, toplam puanın üçte ikisini alacaktır.)

i. Sistemi belirleyen altı bağımsız eşitliği yazınız.

İsim Soyisim:

Kod: **TUR**

ii. Mantıklı yaklaşımları kullanarak yukarıda sorulan altı maddenin derişimini hesaplayınız, cevaplarınızı iki anlamlı sayı ile belirtiniz.



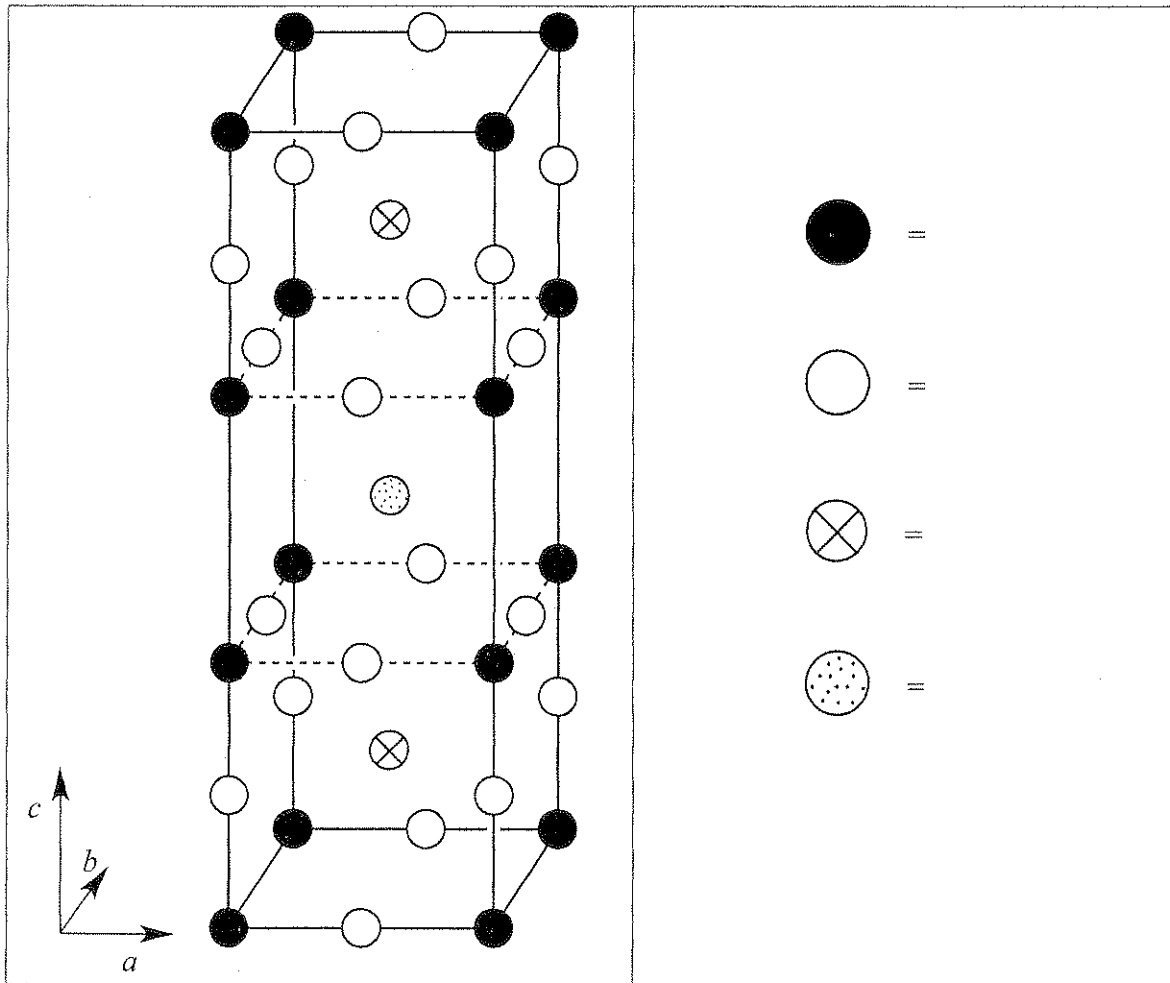
PROBLEM 4

Toplamın %7.8'i ağırlıkta

a	b	c	d-i	d-ii	d-iii	d-iv	e-i	e-ii	Problem 4	
12	14	10	4	2	2	4	4	8	60	%7.8

1980'de daha önce hiç görülmemiş yüksek sıcaklıkta, 90K'de çalışan süperiletkenlik gösteren seramik malzeme keşfedildi. "YBCO" diye adlandırılan bu malzeme itriyum, baryum, bakır ve oksijenden oluşur. Beklenen kompozisyonu $YBa_2Cu_3O_7$ olmasına rağmen gerçek kompozisyonu, $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($0 < \delta < 0.5$) formülüne göre değişir.

a. YBCO'nun ideal kristal yapısının bir birim hücresi aşağıda görülmektedir. Her dairenin hangi elementi gösterdiğini yanına yazınız.



İsim Soyisim:

Kod: **TUR**

Gerçek yapı ortorombik ($a \neq b \neq c$) olmasına rağmen yaklaşık tetragonal yapı da ($a \approx b \approx (c/3)$) görülebilir.

b. $\delta = 0.25$ değerine sahip olan YBCO örneğinin Cu $K\alpha$ radyasyonu ($\lambda = 154.2$ pm) ile X-ray difraksiyonu ölçümü yapılmıştır. Difraksiyon deseninde gözlemlenen en düşük açılı pik $2\theta = 7.450^\circ$ değerindedir. $a = b = (c/3)$ kabul ederek a ve c birim hücre parametrelerini hesaplayınız.

$a =$

$c =$

c. YBCO ($\delta = 0.25$) bileşiğinin yoğunluğunu hesaplayınız. Eğer a ve c değerlerini hesaplayamadıysanız $a = 500$ pm, $c = 1500$ pm alarak hesaplama yapabilirsiniz.

Yoğunluk =

İsim Soyisim:

Kod: **TUR**

d. YBCO bileşiği 1.0 M HCl sulu çözeltisinde çözündüğünde gaz balonlarının oluştuğu görülür (gaz kromatografisi ile oluşan gazın O_2 olduğu tanımlanmıştır). Oluşan gazın tamamen uzaklaşması için 10 dakika beklendikten sonra çözelti aşırı KI çözeltisi ile tepkimeye sokulur ve çözeltinin rengi sarı-kahverengiye döner. Bu çözelti tiosülfat çözeltisi ile nişasta dönüm noktasına kadar titre edilir. Eğer YBCO, Ar atmosferinde 1.0 M KI ve HCl çözeltisine direkt eklenirse çözeltinin rengi sarı-kahverengiye döner ama gaz çıkışı gözlemlenmez.

i. Katı $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ bileşiği sulu HCl içinde gaz çıkışı ile çözündüğünde oluşan tepkimenin denkleştirilmiş net iyonik eşitliğini yazınız.

ii. Yukarıda (i) sözü edilen çözeltinin oksijen uzaklaştırıldıktan sonra aşırı asidik KI çözeltisi ile tepkimesinin denkleştirilmiş net iyonik eşitliğini yazınız.

İsim Soyisim:

Kod: **TUR**

iii. Yukarıda sözü edilen **(ii)** çözeltinin tiosülfat ($S_2O_3^{2-}$) ile titre edilmesi sırasında gerçekleşen tepkimenin denkleştirilmiş net iyonik eşitliğini yazınız.

iv. Ar atmosferinde, sulu HCl içinde aşırı KI içeren çözeltide katı $YBa_2Cu_3O_{7.8}$ bileşiğinin çözünmesi sırasında gerçekleşen tepkimenin denkleştirilmiş net iyonik eşitliğini yazınız.

e. Bilinmeyen δ değerine sahip aynı yapıda iki YBCO bileşiği hazırlanmıştır. İlk örnek 5 mL 1.0 M sulu HCl içinde çözündüğünde O_2 gazı çıkmıştır. Gazın uzaklaşması için kaynatılıp soğutulduktan sonra Ar atmosferinde 10 mL 0.7 M KI çözeltisi eklendikten sonra nişasta dönüm noktasına kadar tiosülfat ile titre edildiğinde 1.542×10^{-4} mol tiosülfat kullanılmıştır. İkinci örnek için, YBCO Ar atmosferinde 1.0 M KI ve 0.7 M HCl içeren çözeltiye direkt eklenmiştir. Tiosülfat ile titrasyonunda 1.696×10^{-4} mol tiosülfat kullanılarak dönüm noktasına ulaşılmıştır.

i. Her bir YBCO örneğindeki Cu mol sayısını hesaplayınız.

ii. Her bir YBCO örneğinin δ değerini hesaplayınız.

$\delta =$

PROBLEM 5

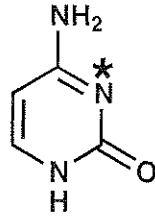
Toplamın %7.0'si ağırlıkta

a-i	a-ii	b	c	d	e	f	Problem 5	
2	4	4	2	12	6	4	34	%7.0

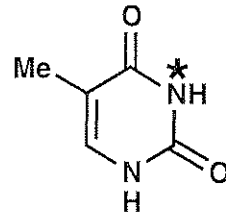
Deoksiribonükleik Asit (DNA), hayat için önemli temel moleküllerden biridir. Bu soruda, DNA'nın molekül yapısının doğal ve sentetik olarak nasıl değiştirildiğini göreceksiniz.

a. DNA yapısındaki pirimidin bazlarından olan sitosin (*cytosine*, C) ve timin (*thymine*, T) moleküllerini düşününüz. Bu bazlardan birinin N-3 olarak numaralandırılmış (* olarak gösterilmiştir) atomu, tek sarmallı DNA'nın alkillenmesinde nükleofilik grup özelliği gösterirken, diğeri göstermemektedir.

i. C veya T bazlarından hangisinin N-3 atomunun daha nükleofil olduğunu, doğru olanı kutu içerisindeki harfini **daire içerisine alarak gösteriniz**.



C



T

(i)

C

T

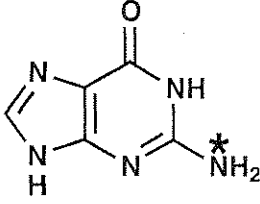
ii. Yukarıdaki cevabınızı doğrulamak için, gösterdiğiniz molekülün, (çizildiği halinden başka) iki tane daha rezonans yapısını **çiziniz**. Bu rezonans yapılarındaki sıfır olmayan formal yükleri göstermeyi de unutmayınız.

(ii)

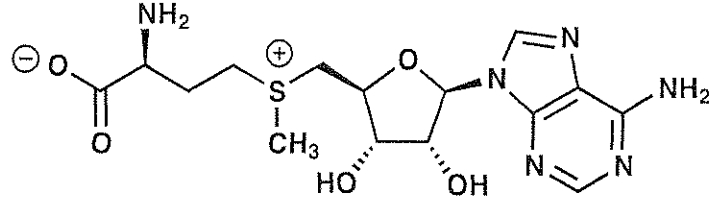
İsim Soyisim:

Kod: **TUR**

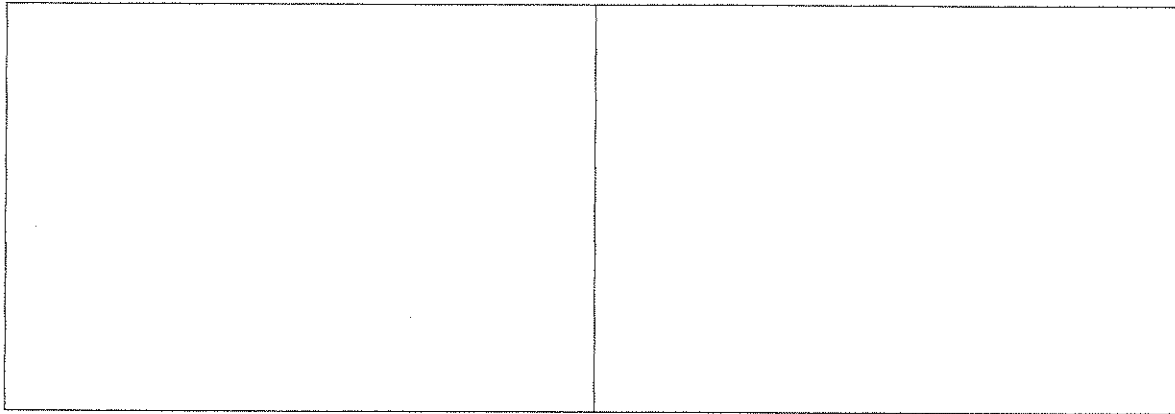
b. DNA'nın doğal modifikasyonlarından biri de guaninin (G), (*) ile gösterilmiş atomunun, S-adenozil metiyonin (*S-adenosyl methionine*, SAM) ile metillenmesidir. Guanin ve SAM'in tepkimeleri sonucu oluşan her iki ürünün de yapılarını çiziniz.



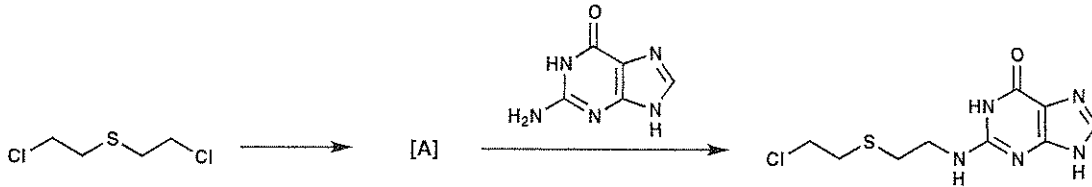
G



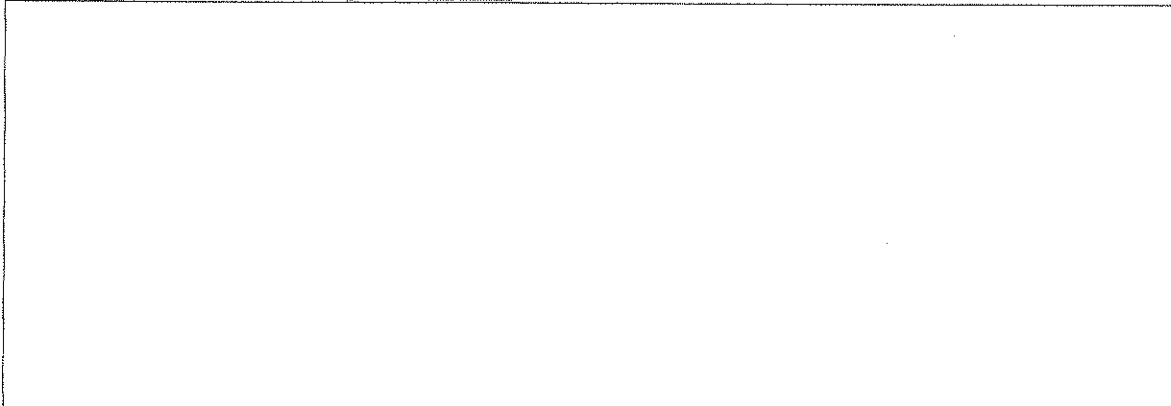
SAM



c. İlk olarak bulunan, sentetik DNA alkilleme agent'larından biri de hardal gazıdır.

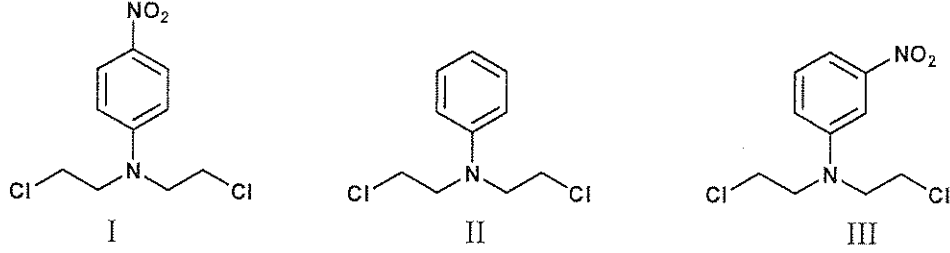


Hardal gazı öncelikle, molekül içi tepkimeye girerek A ara ürününü oluşturur ve ardından DNA'yı doğrudan alkilleyerek yukarıdaki tepkimede görülen nükleik asit türevine dönüşür. A ara ürünün yapısını çiziniz.



d. Azotlu hardal gazı da, c şıkkındaki orijinal sülfürlü hardal gazına benzer şekilde tepkimeye girer. Bu tür bileşiklerin reaktivlikleri azot üzerindeki üçüncü gruba bağlı olarak değiştirilebilir. Azotlu hardal gazının reaktivliği, merkezdeki azot atomunun nükleofilliğinin artması ile birlikte artar. En çok ve en az reaktif azotlu hardal gazı türevlerini her bir i, ii ve iii şıkları için ayrı ayrı bulunuz.

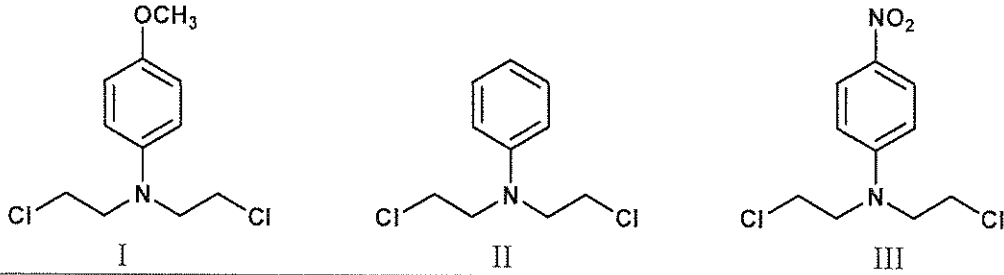
i.



EN ÇOK REAKTİF:

EN AZ REAKTİF:

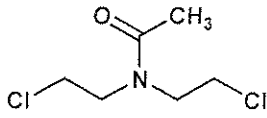
ii.



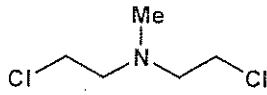
EN ÇOK REAKTİF:

EN AZ REAKTİF:

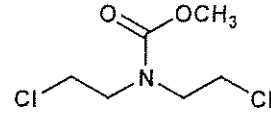
iii.



I



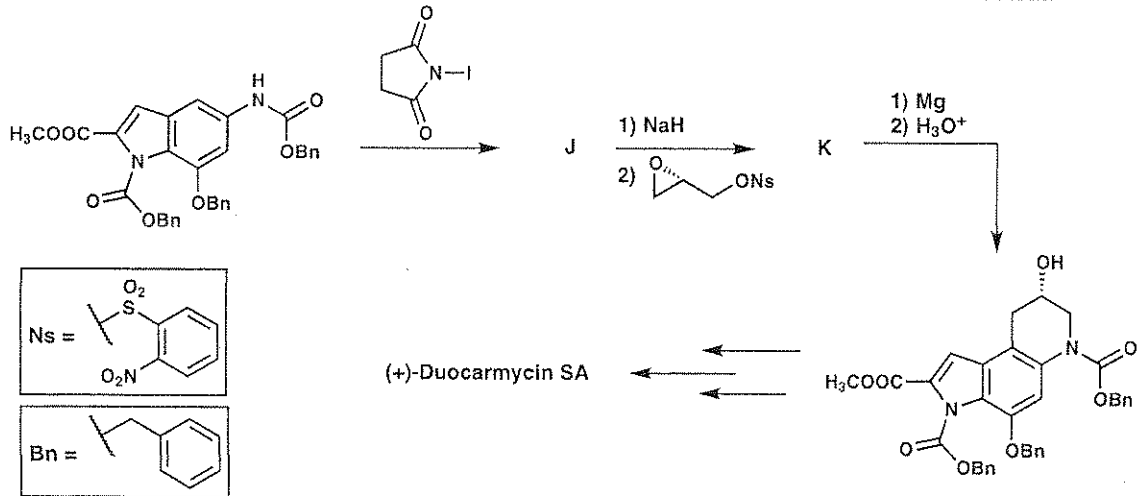
II



III

EN ÇOK REAKTİF:**EN AZ REAKTİF:**

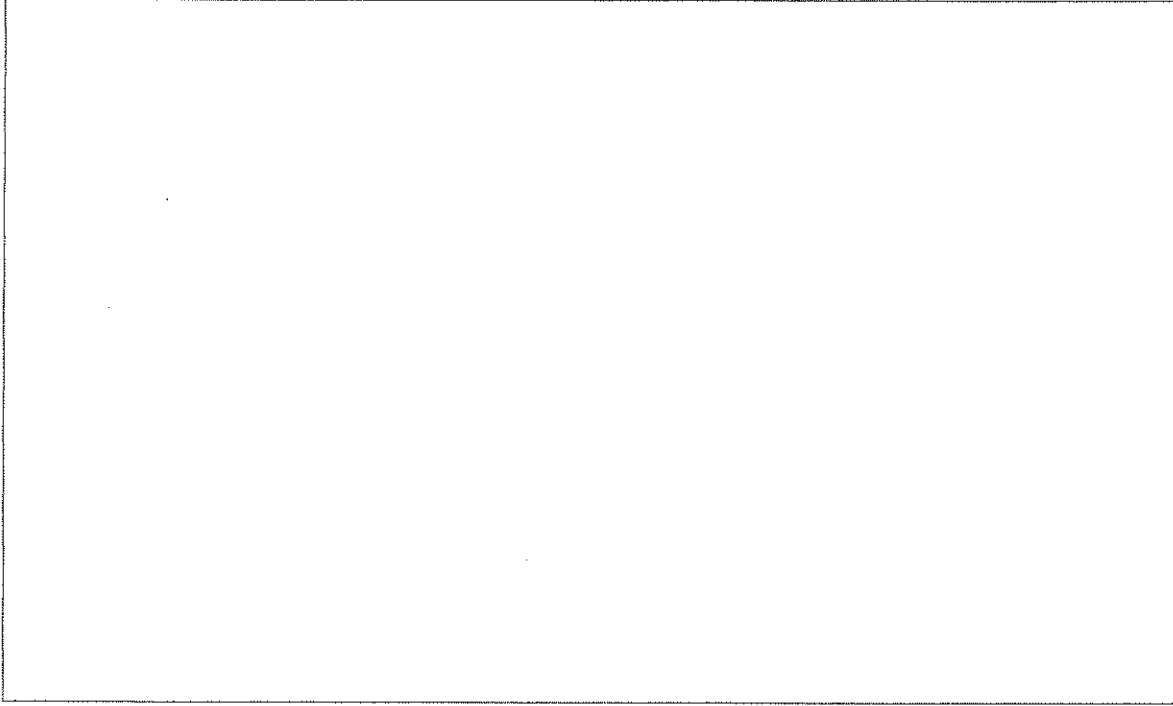
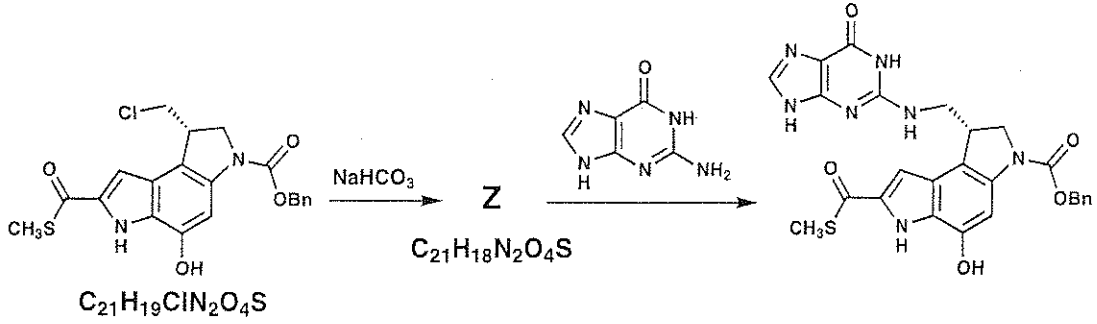
e. Bazı tür doğal bileşikler de DNA alkilleyici olarak davranırlar ve bu sayede anti tümör özellik gösterdiklerinden kanser ilacı olarak kullanılabilme potansiyeline sahiptirler. Bu tür bileşiklerden biri de *duocarmycins*'dir. Bu doğal bileşiğin asimetrik sentezinin bir kısmını aşağıda görebilirsiniz. İzole edilebilir **J** ve **K** bileşiklerinin yapısını ciziniz.

**J****K**

İsim Soyisim:

Kod: **TUR**

f. *Duocarmycins*'inin nasıl bir etki mekanizmasına sahip olduğunu anlamak için bazı benzer küçük moleküller sentezlenmiştir. Bunlardan biri de aşağıda gösterilen tiyoesterdir. Reaktif bir ara ürün olan **Z**'nin yapısını çiziniz.

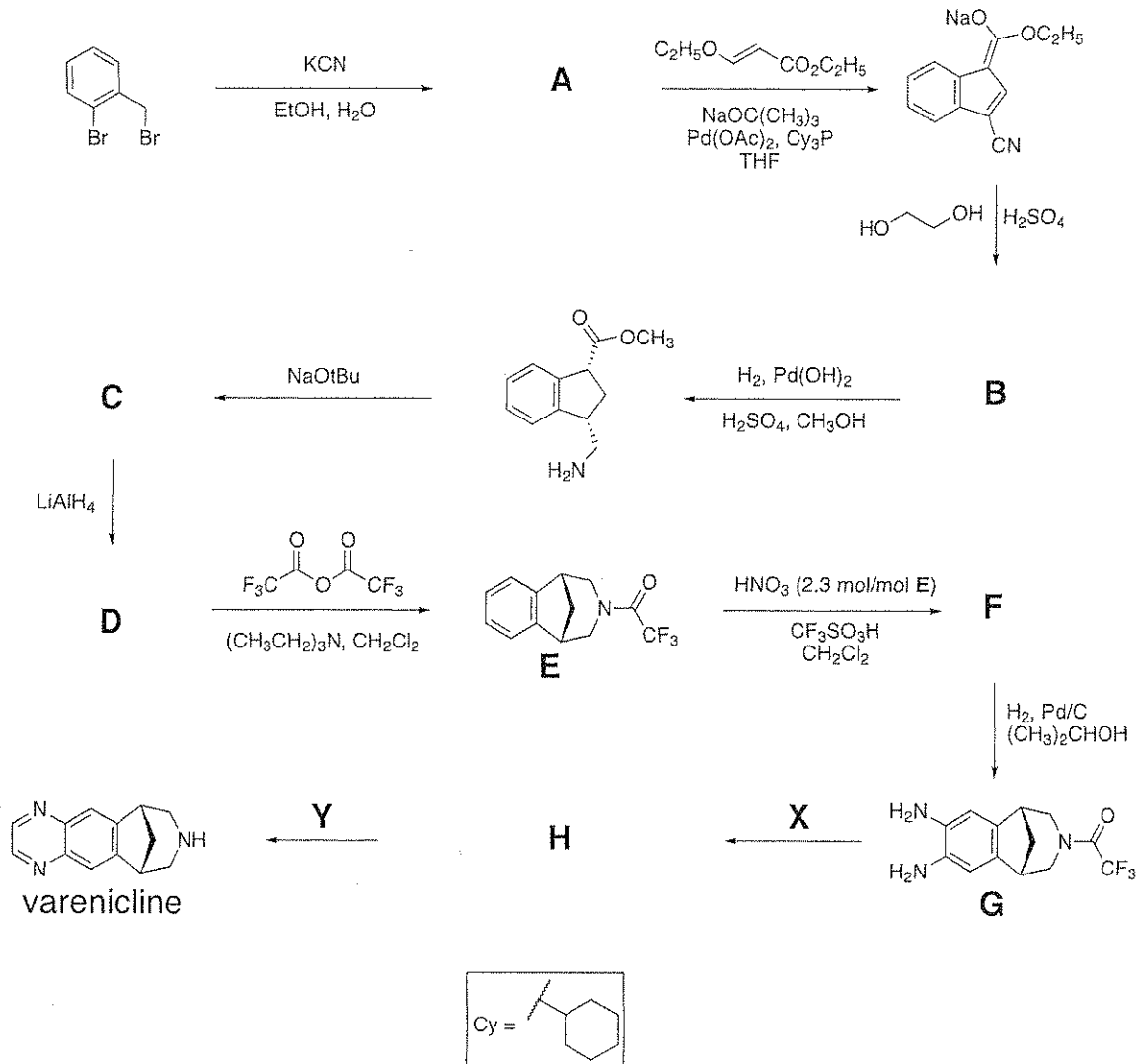


PROBLEM 6

Toplamın %6.6'sı ağırlıkta

a	b	c	d	Problem 6	%6.6
2	4	6	8	20	%6.6

Varenicline, sigara tiryakisi tedavisinde kullanılmak üzere geliştirilmiş bir ilaç olup, sentez basamakları aşağıda gösterilmektedir. **A'dan H'ye** tüm bileşikler nötral ve izole edilebilmektedir.

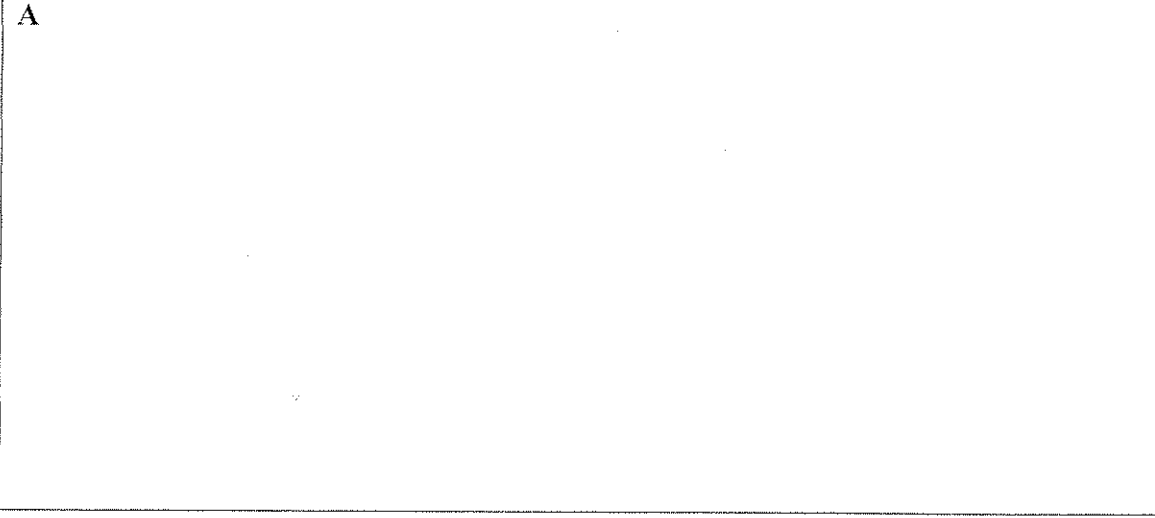


İsim Soyisim:

Kod: **TUR**

a. A bileşigi için bir yapı öneriniz.

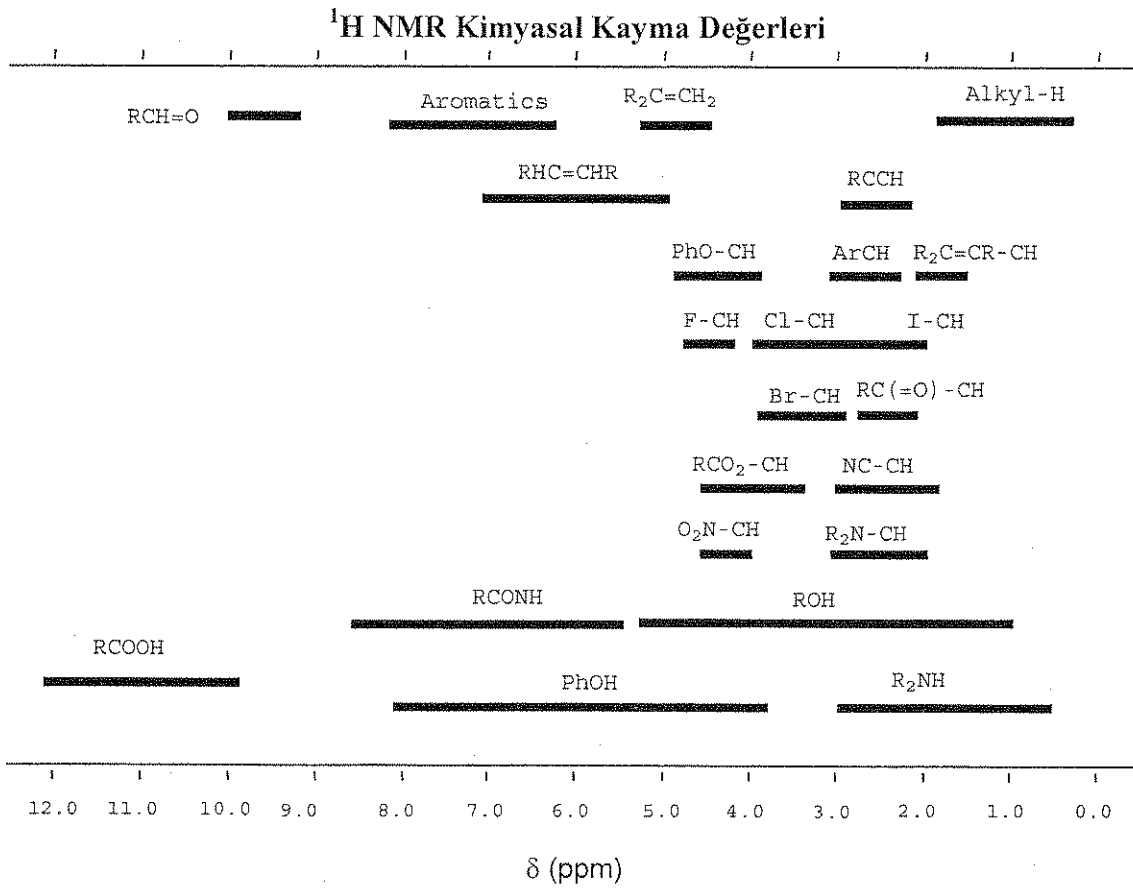
A



İsim Soyisim:

Kod: **TUR**

b. B bileşiği için, aşağıdaki $^1\text{H-NMR}$ verisi ile tutarlı bir yapı öneriniz:
 δ 7.75 (singlet, 1H), 7.74 (dublet, 1H, $J = 7.9$ Hz), 7.50 (dublet, 1H, $J = 7.1$ Hz), 7.22 (multiplet, 2 eşdeğer olmayan H), 4.97 (triplet, 2H, $J = 7.8$ Hz), 4.85 (triplet, 2H, $J = 7.8$ Hz)



İsim Soyisim:

Kod: **TUR**

c. **C**, **D** ve **F** için birer yapı öneriniz.

C	D
F	

d. **G** bileşiğinden *varenicline* sentezlemek için kullanılan **X** ve **Y** reagentlerini bulunuz. Ayrıca izole edilebilir **H** ara ürününün yapısını da çiziniz.

X	Y
H	

PROBLEM 7

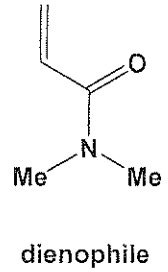
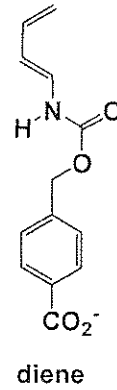
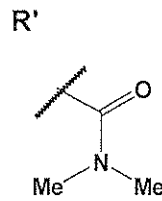
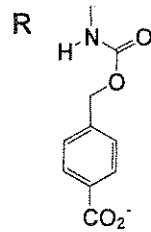
Toplamın %7.5'i ağırlıkta

a	b	c	d	e	f	Problem 7	
9	15	8	6	8	6	52	%7.5

Aşağıda gösterilen iki substrata (dien ve dienofil) bağlanan ve birbirleri arasında Diels-Alder tepkimesi gerçekleştiren bir yapay enzim dizayn edilmiştir.

a. Bu iki molekülün enzimsiz Diels-Alder tepkimesi sonucu toplam sekiz ürün oluşturma olasılığı vardır.

i. Aşağıdaki kutulara, olası ürünlerden birbirinin **regioizomeri** olan **herhangi** iki tanesini çiziniz. Her bir ürünün stereokimyasını göstermek için *wedges* (—) ve *dashes* (.....) gösterimini kullanınız. Tepkimeye girmeyen bağlı gruplar için **R** ve **R'** kısaltmalarını kullanınız.



--	--

İsim Soyisim:

Kod: **TUR**

ii. Aşağıdaki kutulara, olası ürünlerden birbirinin **enantiomeri** olan **herhangi** iki tanesini çiziniz. Her bir ürünün stereokimyasını göstermek için *wedges* (—) ve *dashes* (-----) gösterimini kullanınız. Tepkimeye girmeyen bağlı gruplar için **R** ve **R'** kısaltmalarını kullanınız.

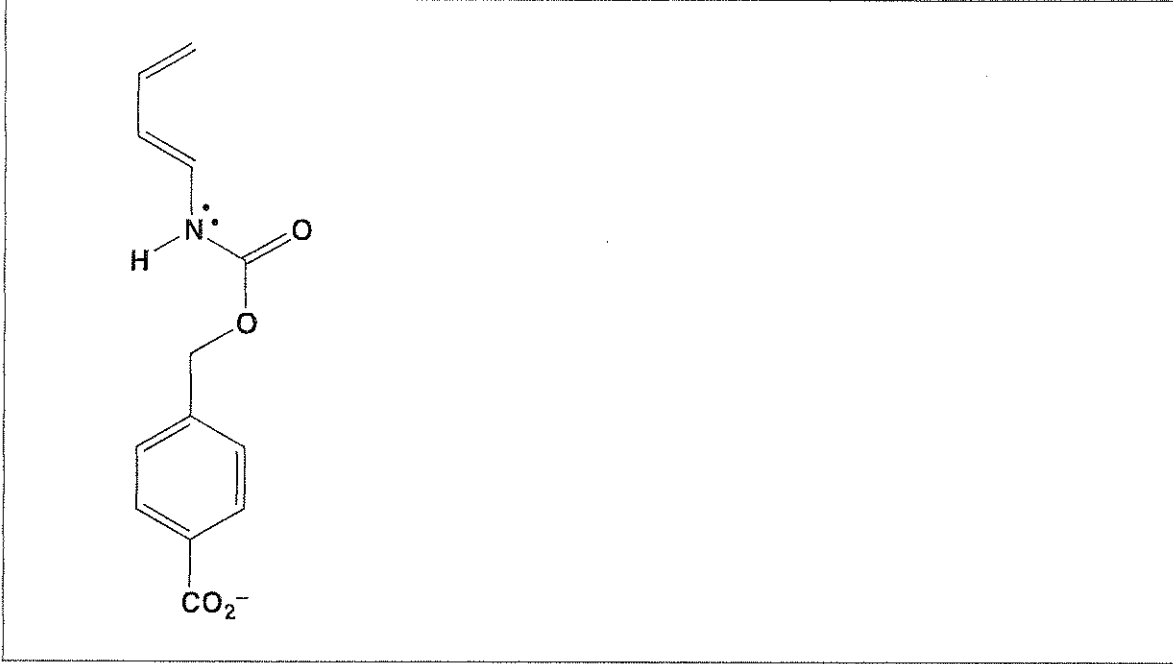
--	--

iii. Aşağıdaki kutulara, olası ürünlerden birbirinin **diastereomeri** olan **herhangi** iki tanesini çiziniz. Her bir ürünün stereokimyasını göstermek için *wedges* (—) ve *dashes* (-----) gösterimini kullanınız. Tepkimeye girmeyen bağlı gruplar için **R** ve **R'** kısaltmalarını kullanınız.

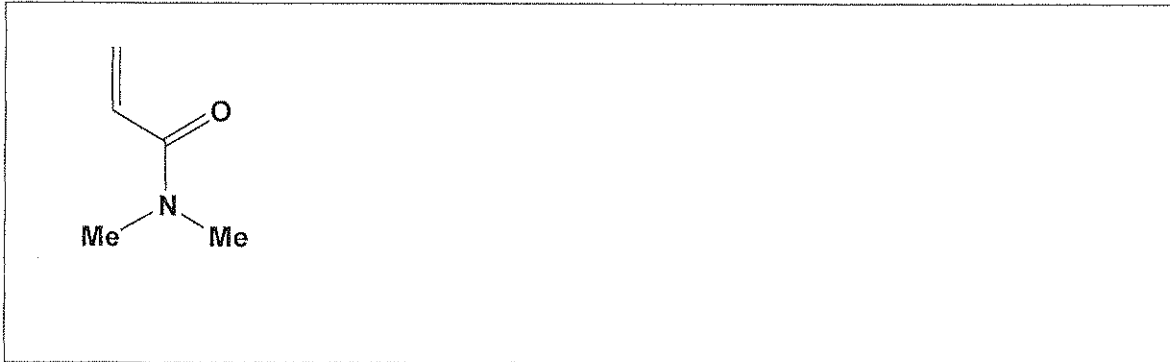
--	--

b. Diels-Alder tepkimesinin hızı ve regioseçiciliği, iki reaktant arasındaki elektronik tamamlayıcılığa (*electronic complementarity*) bağlıdır. a şıkkındaki dien ve dienofilin yapıları aşağıda verilmektedir.

i. Dien molekülündeki, bağlı grup nedeniyle elektron yoğunluğu artmış olan ve bu nedenle elektron verici olarak davranan karbon atomunu daire içerisine alınız. Ayrıca, kutu içerisindeki dien'in bir tane rezonans yapısını, cevabınızı destekleyici olması için çiziniz. Çizdiğiniz rezonans yapısındaki sıfır olmayan tüm formal yükleri gösteriniz.



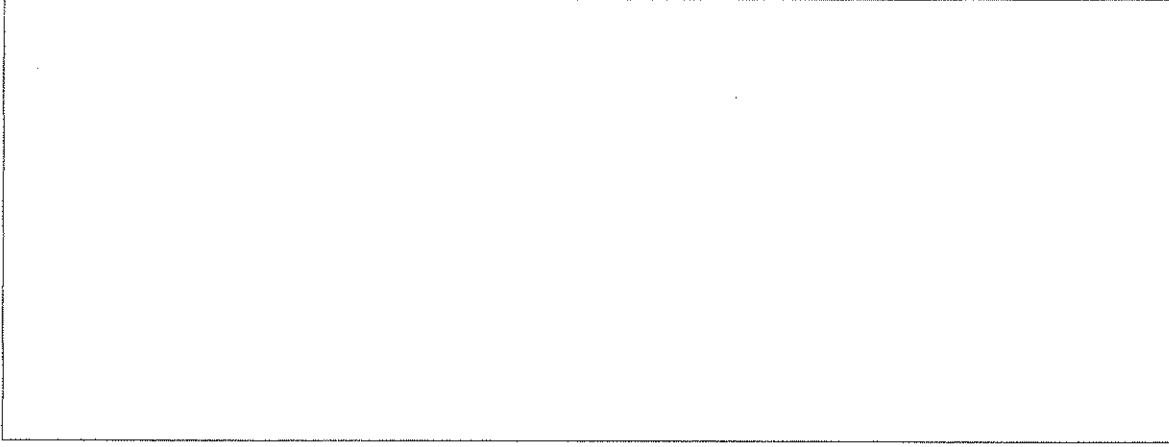
ii. Dienofil molekülündeki, bağlı grup nedeniyle elektron yoğunluğu azalmış olan ve bu nedenle elektron alıcı olarak davranan karbon atomunu halka içerisine alınız. Ayrıca, kutu içerisindeki dienofil'in bir tane rezonans yapısını, cevabınızı destekleyici olması için çiziniz. Çizdiğiniz rezonans yapısında sıfır olmayan tüm formal yükleri gösteriniz.



İsim Soyisim:

Kod: **TUR**

iii. Bir önceki **i** ve **ii** şıklarında bulduklarınıza dayalı olarak, enzim ile katalizlenmeyen Diels-Alder tepkimesi sonucu çıkması beklenen esas regioizomeri çiziniz. Ürünün stereokimyasını belirtmenize gerek yoktur.

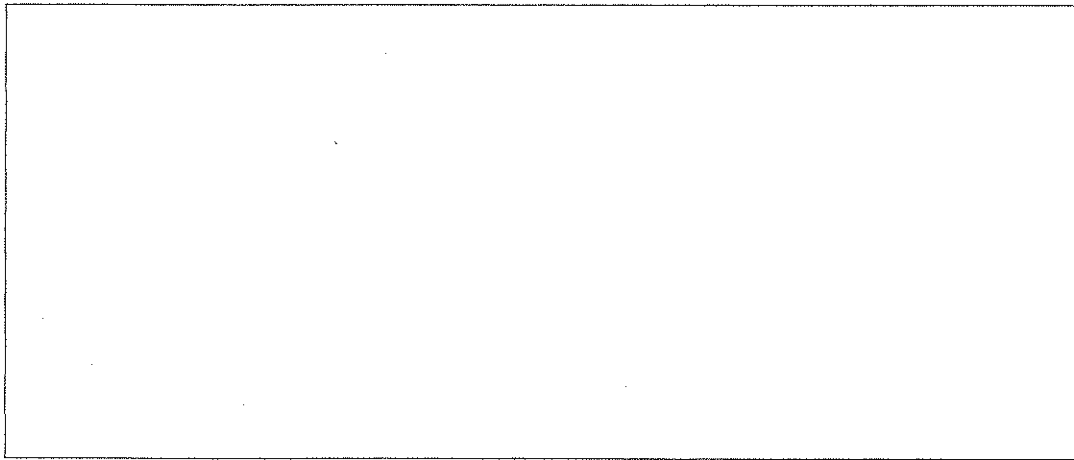
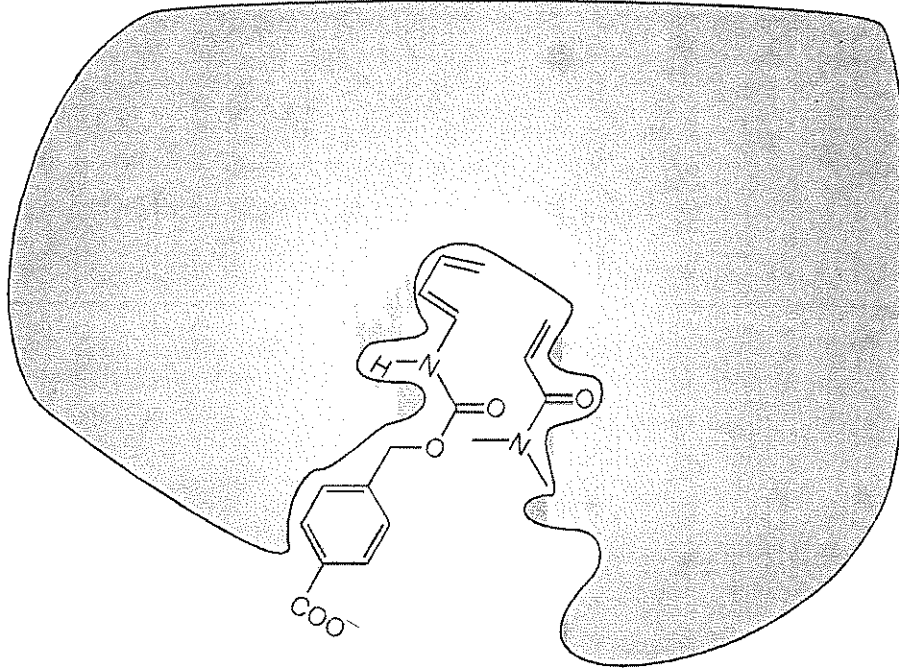


İsim Soyisim:

Kod: **TUR**

c. Aşağıdaki figürde, yapay enzimin aktif bölgesine bağlanan Diels-Alder reaktantlarının, ürün oluşturmadan önceki hallerini görebilirsiniz. Gri alan enzimin ilgili kesitini göstermektedir. Reaktantlar enzimin aktif bölgesine bağlandıklarında, dienofil molekülü, bu kesitin **altında** iken dien molekülü bu kesitin **üzerinde** bulunmaktadır.

Aşağıdaki kutuya, enzim ile katalizlenmiş Diels-Alder tepkimesinin ürününü çiziniz. **R** ve **R'** kısaltmalarını ve ürünün stereokimyasını **a** şıkında yaptığımız gibi gösteriniz.



İsim Soyisim:

Kod: **TUR**

d. Enzimler (yapay veya doğal) hakkındaki aşağıdaki ifadeleri düşününüz. Her bir ifadenin doğru veya yanlış olduğunu bulunuz. Cevabınızı “doğru” veya “yanlış” kelimelerini daire içerisine alarak gösteriniz.

i. Enzimler, tepkimenin ara geçiş haline (*transition state*) ürünlerinden veya reaktantlarından daha iyi/sıkı bağlanır.

Doğru **Yanlış**

ii. Enzimler tepkimenin denge sabitini daha çok ürün oluşturacak şekilde değiştirir.

Doğru **Yanlış**

iii. Enzim ile katalizleme (*Enzymatic catalysis*), tepkimenin aktivasyon entropisini her zaman arttırır (katalizörsüz tepkimeye kıyasla).

Doğru **Yanlış**

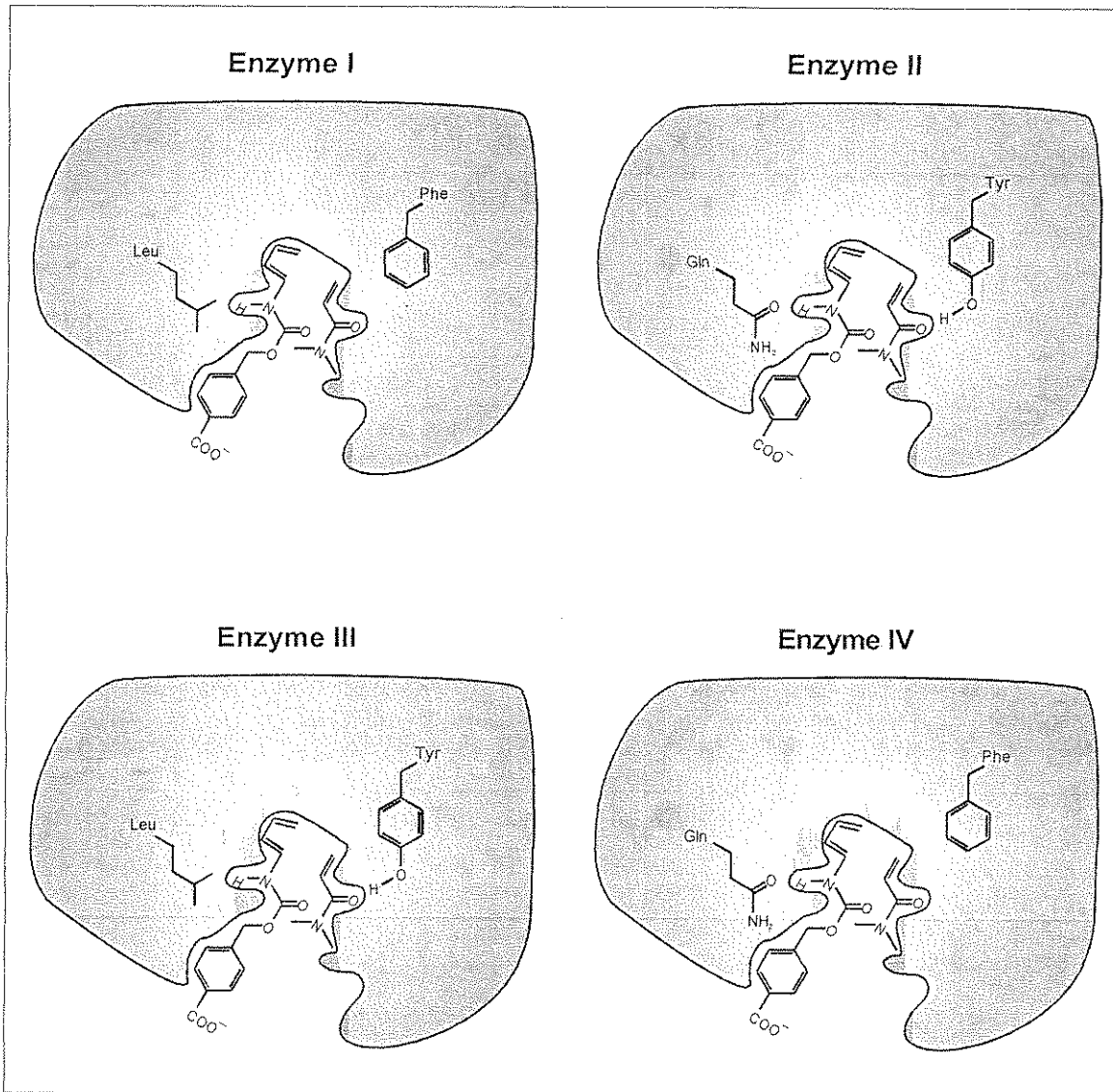
İsim Soyisim:

Kod: **TUR**

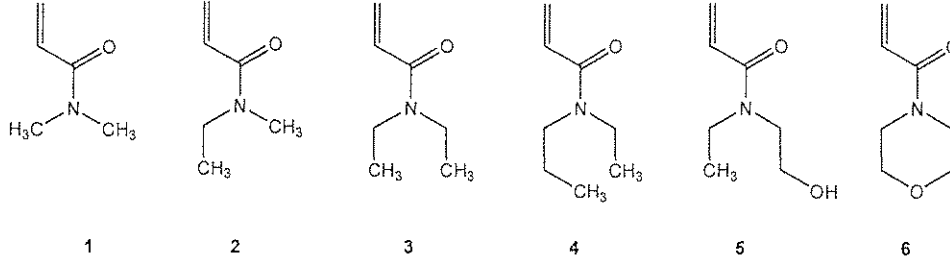
e. Yapay enzimlerin farklı katalitik aktiviteye sahip modifiye halleri/mutantları hazırlanmıştır (Aşağıda gösterilen enzymes I, II, III, ve IV). Her bir enzimde farklılık gösteren iki tane amino asit verilmiştir. Reaktifler enzimin aktif bölgesinde ara geçiş hali (*transition state*) oluştururken, yapıları aşağıda çizilmiş olan enzimin fonksiyonel gruplarının, reaktiflerin uyan kısımları (*matching fragments*) ile yakınlık gösterdiğini varsayınız.

Bu dört enzimden hangisi, katalizörsüz Diels-Alder tepkimesine kıyasla, tepkime hızını oldukça fazla arttıracaktır? Numarasını yazınız.

Enzim numarası:



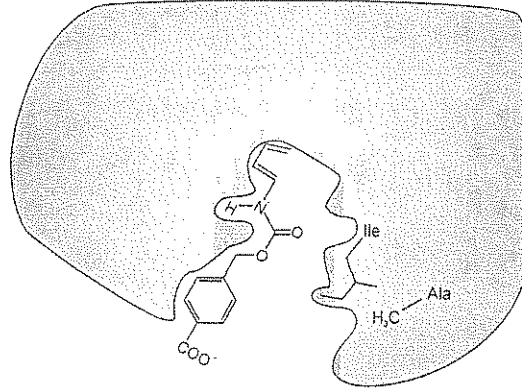
f. Yapay enzim **V** ve **VI**'nın (aşağıya bakınız) substrat seçiciliği **1-6** numaralı dienofiller kullanılarak test edilmiştir.



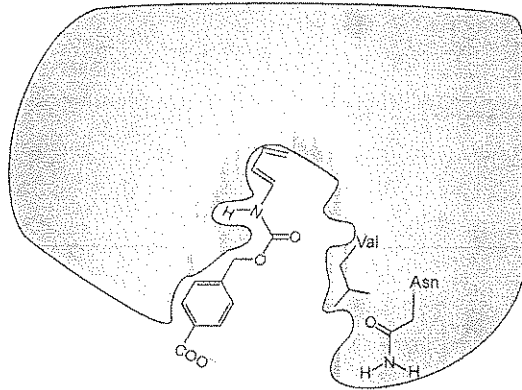
Dienofil-**1**, yapay **enzim V** (aşağıya bakınız) ile en hızlı tepkimeye giren dienofildir/substrattır. Ancak, **enzim VI** ile en hızlı tepkimeye farklı bir dienofil girmektedir. Yukarıda gösterilen altı dienofilden hangisinin, **enzim VI** ile en hızlı tepkimeye girmesi beklenir?

Dienofil numarası:

Enzyme V



Enzyme VI

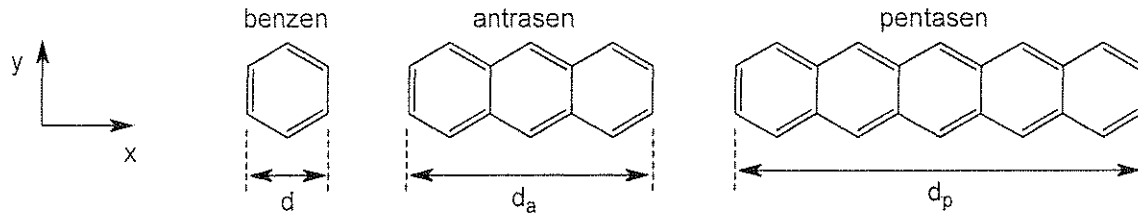


PROBLEM 8

Toplamın %8.3'ü ağırlıkta

a	b-i	b-ii	b-iii	b-iv	b-v	c-i	c-ii	c-iii	Problem 8	
2	3	4	6	4	2	5	8	2	36	%8.3

Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH), ışık saçan organik diyotlarda ve atmosferde bulunmaktadır. Bu soru, doğrusal PAH olarak adlandırılan ve sadece bir benzen halkası kalınlığında olan ve farklı uzunluklardaki hidrokarbonlarla ilgilidir. Spesifik örnek vermek gerekirse, aşağıda yapıları gösterilen benzen, antrasen ve pentasen bunlardan bazılarıdır. Fiziksel ve kimyasal özellikleri, π elektronlarının, molekül üzerinde ne derece delocalize olduğuna göre değişmektedir.



a. Benzen halkasının uzunluğu, $d = 240 \text{ pm}$ 'dir. Bu bilgiyi antrasenin ve pentasenin x eksenindeki uzunluğunu (sırasıyla d_a ve d_p) bulmak için kullanınız.

Antrasen için, $d_a =$

Pentasen için, $d_p =$

b. Konuyu basitleştirmek için, benzenin π elektronlarının bir kare içerisinde hareket ettiklerini varsayınız. Bu durumda, PAH içindeki konjuge elektronlar x - y ekseninde iki boyutlu bir dikdörtgen kutu içerisindeki serbest parçacıklar olarak düşünülebilir.

x ve y eksenlerindeki iki boyutlu bir kutu içerisindeki elektronlar için, kuantize enerji seviyeleri şu denklem ile verilmiştir:

$$E = \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right) \frac{h^2}{8m_e}$$

Bu denklemde, n_x ve n_y enerji seviyelerinin kuantum sayıları (1'den sonsuza kadar değişebilen tam sayılar), h , Planck sabiti, m_e elektronun kütlesi ve L_x ile L_y ise kutunun boyutlarıdır.

Bu soru için PAH'ın π elektronlarını iki boyutlu kutu içerisindeki parçacıklar gibi düşünün. Bu durumda, kuantum sayıları, n_x ve n_y , birbirinden **bağımsızdır**.

i. Bu soruda, benzen için x ve y boyutlarının eşit ve d uzunluğunda olduğunu varsayınız. Doğrusal PAH'ların kuantize enerji seviyeleri için genel bir formül türetiniz. Bu formül, kuantum sayıları, n_x ve n_y , uzunluk, d , içiçe geçmiş benzene halkası (*fused ring*) sayısı, w ve temel sabitler h ile m_e cinsinden olmalıdır.

ii. Aşağıda, pentasen için enerji seviyeleri diyagramını görebilirsiniz. Bu diyagram, π elektronları ile dolu her bir seviyenin (ve bir de En Düşük Dolmamış Enerji Seviyesi, EDDES) enerjilerini ve kuantum sayılarını n_x , n_y , nitel olarak göstermektedir. Zıt spinlere sahip elektronlar aşağı ve yukarı oklarla belirtilmiştir. Her bir seviye kuantum sayıları (n_x ; n_y) ile etiketlenmiştir.

Pentasen:

— (3; 2)
 $\uparrow\downarrow$ (9; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (2; 2)
 $\uparrow\downarrow$ (1; 2)
 $\uparrow\downarrow$ (8; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (7; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (6; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (5; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (4; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (3; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (2; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (1; 1)

Aşağıda, antrasen için enerji seviyeleri diyagramını görebilirsiniz. Bazı enerji seviyelerinin aynı enerjiye sahip olduğuna dikkat ediniz. Enerji seviyeleri diyagramını, antrasen için π elektronları yerine aşağı ve yukarı okları kullanarak (doğru sayıda) doldurunuz. Ayrıca, parantez içerisindeki boşluklar, sizin belirlemeniz gereken kuantum sayıdır, n_x, n_y . Bu boşlukları da doğru/karşılık gelen n_x, n_y değerleri ile dolu ve EDDDES enerji seviyeleri için doldurunuz.

Antrasen:

__ (;)

__ (;) __ (;)

__ (;)

__ (;)

__ (;)

__ (;)

__ (;)

__ (;)

__ (;)

iii. Bu modeli bu sefer benzen için enerji seviyesi diyagramı oluşturmak amacıyla kullanınız ve ilgili enerji seviyelerini elektronlar ile doldurunuz. En düşük dolmamış enerji seviyesine kadarki (EDDES dahil) enerji seviyelerini dahil ediniz. Her bir enerji seviyesine karşılık gelen n_x, n_y değerlerini yazınız. Burada kullanılan kare kutu içindeki parçacık modelinin, bazı diğer enerji modelleri ile aynı enerji seviyeleri verdiğini düşünmeyiniz.

İsim Soyisim:

Kod: **TUR**

iv. PAH'ların reaktiflikleri çoğunlukla, en yüksek dolu enerji seviyesi ile en düşük dolmamış enerji seviyesi (EDDES) arasındaki enerji farkı, ΔE , ile ters orantılıdır. Benzen, antrasen ve pentasen için ΔE 'yi joule cinsinden hesaplayınız. Antrasen ve pentasen için sırasıyla **ii** ve **iii** şıklarındaki sonuçlarınızı kullanınız. Eğer bulamadıysanız, kuantum sayıları olarak en yüksek dolu enerji seviyesi için (2, 2), en düşük dolmamış enerji seviyesi için (3, 2) değerlerini kullanınız. (Bunlar doğru/gerçek değerler olmak zorunda değildir).

Benzen için ΔE

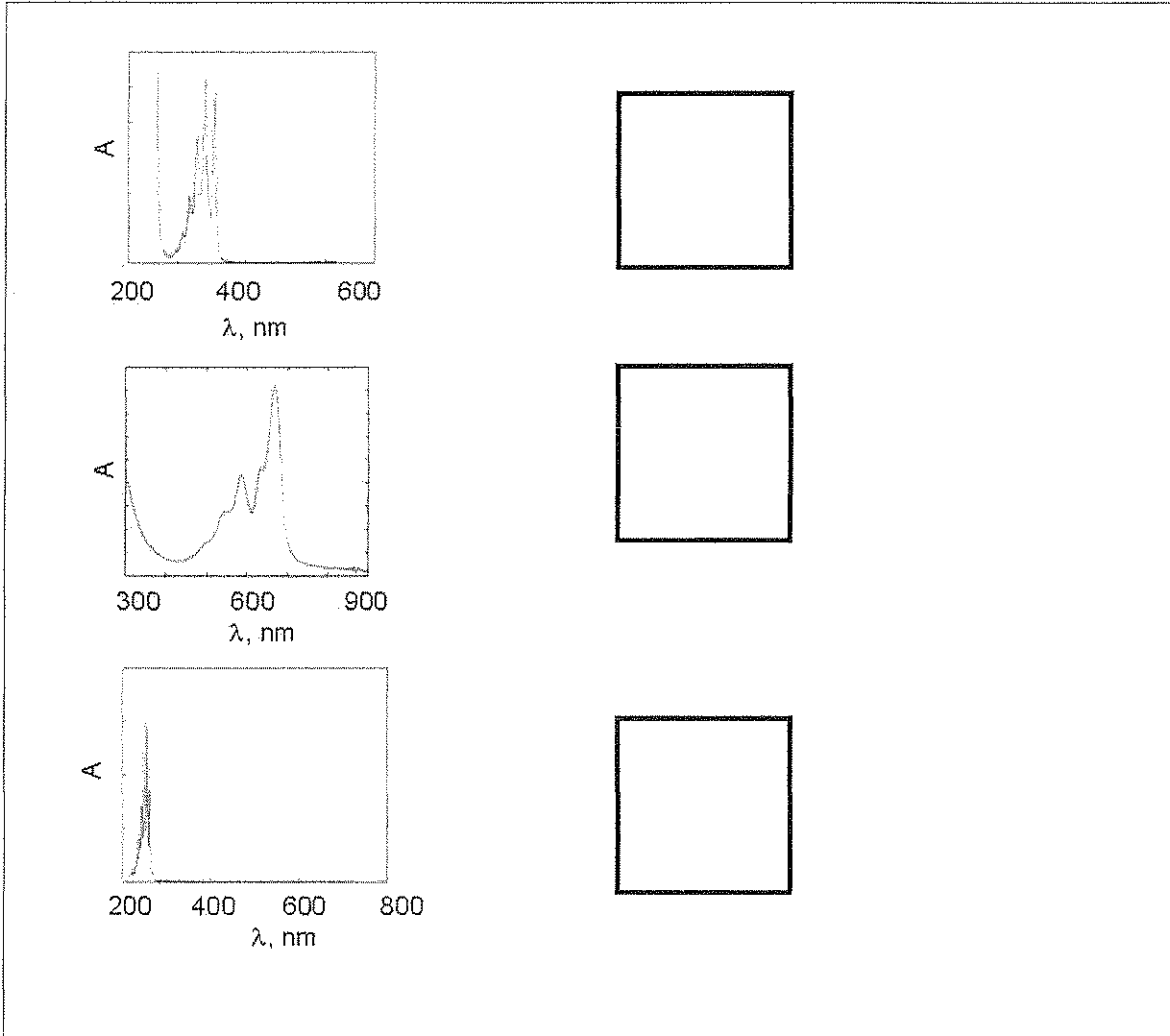
Antrasen için ΔE

Pentasen için ΔE :

Benzen (**B**), antrasen (**A**) ve pentasen (**P**) moleküllerinin reaktivliklerini artan sırada aşağıdaki kutuya soldan sağa kısaltma harflerini kullanarak yazınız.

En az reaktif -----> En çok reaktif

v. Benzen (**B**), antrasen (**A**) ve pentasen (**P**) için elektronik absorplama spektrumları (molar absorplamaya karşı dalga boyu) aşağıda gösterilmektedir. Kutudaki parçacık modelinin nitel çıkarımlarına dayalı olarak, hangi spektrumun hangi moleküle karşılık gelmesi gerektiğini bulunuz ve ilgili molekülün tek harflik kısaltmasını kutulara yazınız.

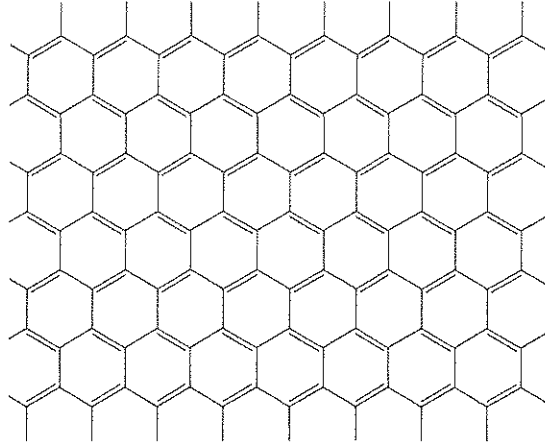


c. Grafen, iki boyutlu bal mumunu andıran yapıya sahip, karbon atomlarından oluşan çarşaf görüntüsünde bir moleküldür. Her iki boyutta sonsuz uzunluğa sahip bir PAH gibi de düşünülebilir. 2010 Nobel Fizik Ödülü bu konuda çığır açıcı çalışmalar yapan Andrei Geim ve Konstantin Novoselov'a verilmiştir.

Düzlemsel boyutları $L_x=25$ nm'ye $L_y=25$ nm olan bir grafen molekülü düşününüz. Bu molekülün bir kısmı aşağıda gösterilmektedir.

İsim Soyisim:

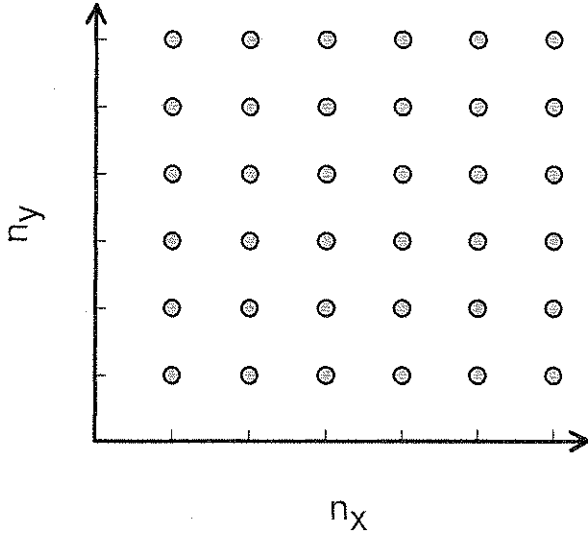
Kod: **TUR**



i. 6 karbondan oluşan bir altıgen biriminin alanı yaklaşık $\sim 52400 \text{ pm}^2$ 'dir. $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$ 'lik bir grafen molekülündeki π elektron sayısını hesaplayınız. Bu soru için kenardaki elektronları ihmal edebilirsiniz (örneğin, yukarıdaki şekilde, tam altıgenlerin kenarlarında kalanlar gibi)

ii. Grafendeki π elektronlarını iki boyutlu kutudaki serbest elektronlar gibi düşünebiliriz.

Çok sayıda elektron içeren sistemlerde, tek bir en yüksek dolu enerji seviyesi yoktur. Bunun yerine, neredeyse birbiriyle eşit enerjiye sahip bir çok seviyeler vardır. Bu seviyelerin üzerlerinde de boş enerji seviyeleri bulunmaktadır. Bu en yüksek dolu enerji seviyeleri, Fermi Seviyesi denen olguyu belirlemektedir. Grafen için Fermi seviyesi, n_x ve n_y kuantum sayılarının bir çok kombinasyonundan oluşmaktadır. 25 nm x 25 nm'lik boyutlara sahip kare grafen molekülü için Fermi seviyesinin enerjisini, en düşük dolu enerji seviyesine göreceli olarak hesaplayınız. En düşük dolu enerji seviyesi sıfırdan farklı bir değere sahiptir ancak bu değer ihmal edilebilecek kadar küçük olduğundan sıfır olarak kabul edilebilir. Soruyu çözmede kolaylık olması için, (n_x, n_y) kuantum sayılarını aşağıda görülen 2 boyutlu grafik üzerindeki noktalar olarak düşünebilirsiniz. Elektron sayısı için **i şıkında** bulduğunuz değeri kullanınız. Eğer bulamadıysanız 1000 değerini alınız (Bu doğru değer anlamına gelmemektedir).



İsim Soyisim:

Kod:

iii. Grafen benzeri moleküllerin iletkenlikleri, en düşük dolmamış ve en yüksek dolu enerji seviyeleri arasındaki enerji farkı ile ters orantılıdır. Önceki sonuçlarınızı ve PAH ve grafenin π elektronlarını da düşünerek, 25 nm x 25 nm'lik boyuttaki bir grafen, 1 m x 1 m'lik boyuttaki (Şimdiye kadar yapılmış en büyük grafen) grafene kıyasla daha az mı, daha çok mu, yoksa eşit iletkenliğe mi sahiptir? Doğru cevabı daire içine alınız.

Daha az	Eşit	Daha çok
---------	------	----------