



TÜBİTAK

**TÜRKİYE BİLİMSEL VE TEKNOLOJİK ARAŞTIRMA KURUMU
BİLİM İNSANI DESTEK PROGRAMLARI BAŞKANLIĞI**

**30. BİLİM OLİMPİYATLARI PROGRAMI
KİMYA - İKİNCİ AŞAMA SINAVI**

2022

18 Aralık 2022 Pazar, 9.30-13.30

ADAYIN ADI SOYADI :
T.C. KİMLİK NO :
OKULU / SINIFI :

SINAVLA İLGİLİ UYARILAR:

- Sınav 8 klasik sorudan oluşmaktadır.
- Sınav süresi toplam 4 saat (240 dakika)'tır.
- Sorular zorluk sırasında DEĞİLDİR. Dolayısıyla yanıtlamaya geçmeden önce bütün soruları gözden geçirmeniz önerilir.
- Sınavda bilimsel hesap makinesi kullanabilirsiniz. Ancak bilgisayar özellikli, programlanabilir, hafıza kartlı vb. hesap makinelerinin kullanılması yasaktır. Buna ilave olarak sınavda hesap makinesi dışında herhangi bir yardımcı materyal ya da karalama kağıdı kullanılması yasaktır. Soru kitapçığındaki boşlukları karalama için kullanabilirsiniz.
- Sınav süresince görevlilerle konuşulması ve soru sorulması, öğrencilerin birbirlerinden kalem, silgi vb. şeyler istemeleri yasaktır.
- Bu sınavda sorulan soruların üçüncü kişiler tarafından kullanılması sonucunda doğacak olan hukuki sorunlardan TÜBİTAK ve Olimpiyat Komitesi sorumlu tutulamaz. Olimpiyat Komitesi, bu tip durumlarda sorular ile ilgili görüş bildirmek zorunda değildir.
- Sınav sırasında kopya çeken, çekmeye teşebbüs eden ve kopya verenlerin kimlikleri sınav tutanağına yazılacak ve bu kişilerin sınavları geçersiz sayılacaktır. Görevliler kopya çekmeye veya vermeye kalkışanları uyarmak zorunda değildir, sorumluluk size aittir.
- Öğrencilerin yanında cep telefonu bulundurması sınav süresince yasaktır.
- Sınav başladıktan sonraki ilk yarım saat içinde sınav salonundan ayrılmak yasaktır.
- Sınav süresince resimli bir kimlik belgesini masanızın üzerinde bulundurunuz.
- Sınav salonundan ayrılmadan önce cevap kağıdınızı ve soru kitapçığını görevlilere teslim etmeyi unutmayınız.
- Sorulardaki, soru şıklarından bazıları zor, bazıları kolay olabilir. Bu yüzden sorunun tamamını okuyarak, bir soruyu tamamen cevapsiz bırakmak yerine, bir sorunun belirli kısımlarını çözmeniz faydanıza olabilir.
- Her soruyu ait olduğu cevap kağıdına çözünüz. Cevap kağıdının arka yüzünü de ait olduğu soru çözümü için kullanabilirsiniz. Bir sorunun cevabını diğer bir sorunun cevap kağıdı üzerinde veya arka yüzünde çözmeyiniz. Her ek kağıt kullanımı için 1000 puan üzerinden -5 ceza puanı uygulanır.
- Soru çözümlerini cevap kağıdı üzerine yazmanız gerekmektedir. Soru kitapçığı üzerinde yapılan çözümler geçerli değildir ve puanlandırılmayacaktır.
- Sorular 1000 üzerinden puanlandırılmış olup, sınav sonuçları 100 puanlık sisteme dönüştürülerek ilan edilecektir.
- Adaylar İkinci Aşama Sınavı sınav sorularına itirazlarını, soru ve soru çözümlerinin yayınlanmasından itibaren 24 saat içerisinde dilekçeyle BİDEB'e bideb2202@tubitak.gov.tr'ye mail atarak ve/veya Komite Başkanlarına yapabilirler.

B a ş a r ı l a r D i l e r i z

1. Fizikokimya-1 (CÜ) (120p)

Fazlar ve Termodinamik

Uluslararası Kimya olimpiyat sınavlarına hazırlanan bir öğrenci, sınavın deneysel kısmına hazırlanmak amacıyla belirli maddenin (X) farklı sıcaklık ve basınç altındaki faz durumlarını ve faz değişimi – hal değişimine bağlı olarak termodinamik değerlerin nasıl değiştiğini gözlemleyeceği bir seri deney yapmaya karar vermiştir. Bu deneyleri doğru yorumlayabilmesi için aşağıda verilen denklemlere ihtiyaç duymaktadır;

$$\Delta G = V\Delta P - S\Delta T$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_{hal\ değişim}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\text{Sabit basınçta katı ve sıvı sistemler için; } \Delta S = nC_{p,m} \ln \frac{T_{son}}{T_{ilk}}$$

Molar ağırlığı 14 g/mol olan X maddesinin α ve β olmak üzere iki farklı **katı fazı** olduğu bilinmektedir. Bu katı fazların yoğunluğu α için 2.80 g/cm³, β için 3.50 g/cm³ olarak ölçülmüştür ve katı fazlar için yoğunluk sıcaklık ve basınç değişimi ile değişmemektedir. 40°C’de $X(\beta) \rightarrow X(\alpha)$ geçişi için standart Gibbs enerjisi değişimi $\Delta G^\circ = -3100$ J/mol ise,

- a. **(22p)** α ve β fazlarının 40°C’de denge halinde olabilmesi için gerekli basıncı hesaplayınız, tüm hesaplarınızı gösteriniz (**Standart basınç = 1 bar, 1 Litre×Bar = 100 joule, 1 cm³ = 0.001 L**).

Düşük basınç altında X maddesinin α fazı daha kararlı konumdadır.

Sistem üzerine yapılan deneyler sonucunda α veya sıvı fazların buhar fazı ile dengede olduğu bazı sıcaklıklarda α veya sıvı fazların üzerindeki buhar basınçları aşağıdaki gibi tablolastırılmıştır.

Faz	Sıcaklık, T, K	Buhar basıncı, P, mmHg
α	269.15	3.291
α	271.15	3.891
Sıvı	275.15	5.289
Sıvı	277.15	6.099

TABLODAKİ VERİLERİ KULLANARAK:

- b. **(16p)** α fazı için molar erime entalpisini hesaplayınız, tüm hesaplarınızı gösteriniz.
- c. **(30p)** α – sıvı – buhar fazlarının aynı anda dengede bulunacağı sıcaklığı hesaplayınız, tüm hesaplarınızı gösteriniz (*eğer önceki şıklarda hesaplanamadı ise, $\Delta H_{\text{süblimleşme}} = 50$ kJ/mol, $\Delta H_{\text{buharlaşma}} = 44$ kJ/mol değerlerini kullanınız.*).

α fazı 5 bar basınç altında ve 30 °C’de **sıvı faz** ($d_{\text{sıvı}} = 3.11$ g/cm³) ile denge halindedir. Sıvı – katı faz dengesinin bulunduğu sıcaklık – basınç ikilisi, aşağıda verilen denklem ile bulunabilmektedir.

$$P_2 - P_1 = \frac{\Delta H_{\text{erime}}}{V_{m,\text{sıvı}} - V_{m,\text{katı}}} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$P_1 - T_1$, $P_2 - T_2$, katı – sıvı dengesinin gözlemlendiği farklı sıcaklık – basınç ikilileridir. V_m molar hacmi ifade etmektedir. X maddesinin bulunduğu sistem 5 bar ve 30 °C sıcaklığa getirildikten sonra,

(I) Sıcaklık sabit tutularak sistemin basıncı 10000 bara yükseltilmiştir. Sistemin basıncı yükseltildikten sonra, sistem bir müddet termodinamik olarak kararlı hale gelmesi için bekletilmiştir.

(II) Termodinamik olarak kararlı hale gelen sistemin basıncı sabit tutularak sıcaklığı -10 °C'ye kadar soğutulmuştur ve bu sıcaklıkta sistemin tamamen α fazında olduğu gözlemlenmiştir.

Sistemde **1 mol** X maddesi bulunduğu göz önüne alarak (Faz değişim entalpilerinin sıcaklık ve basınç değişimleri ile **değişmediğini** farz edin, Sıvı fazın yoğunluğu sıcaklık ile değişmemektedir, $C_{p,m}(X(\alpha)) = 39.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $C_{p,m}(X(\text{sıvı})) = 78.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, ΔH_{erime} için **c şıkında** verilen değerleri kullanabilirsiniz).

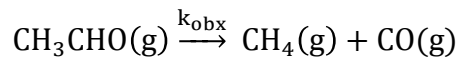
- d. **(22p)** (I) no'lu işlemten sonra α fazı ve sıvı faz için Gibbs enerjisi değişimini **Joule cinsinden** hesaplayınız. (II) no'lu soğutma işlemi sırasında sistemde gerçekleşen entropi değişimini hesaplayınız. Tüm işlemlerinizi gösteriniz.

Sistem, bir müddet sonra 300 °C ve 3 bar basınca getirilmiştir. Bu koşullarda **1 mol** X maddesinin tamamen gaz fazına dönüştüğü gözlemlenmiştir. Sistem, 1 bar dış basınca karşı $P_{\text{son}} = P_{\text{dış}}$ olacak şekilde TERSİNMEZ bir süreçle genişletirilmiştir. Sistemin bu işlemler sürecinde herhangi bir faz değişimine uğramadığını göz önüne alarak ve ideal gaz davranışı gösterdiğini farzederek;

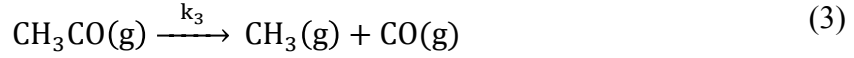
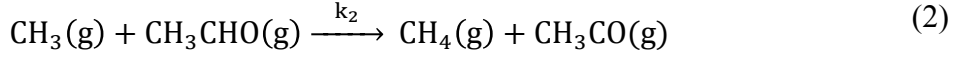
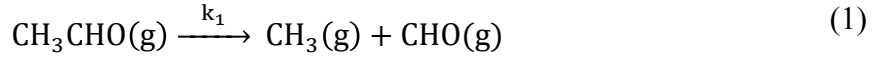
- e. **(15p)** Süreç TERSİNMEZ ve ADYABATİK olarak gerçekleşirse sistemde gerçekleşen ısı değişimi (q), iş (w), entalpi değişimi (ΔH) ve iç enerji değişimini (ΔU) hesaplayınız. Tüm hesaplarınızı gösteriniz. ($C_{v,m}(X(g)) = 5/2 R$, $C_{p,m}(X(g)) = 7/2 R$)
- f. **(15p)** Süreç TERSİNMEZ ve İZOTERMAL olarak gerçekleşirse sistemde gerçekleşen ısı değişimi (q), iş (w), entalpi değişimi (ΔH) ve iç enerji değişimini (ΔU) hesaplayınız. Tüm hesaplarınızı gösteriniz.

2. Fizikokimya-2 (SK) (100p)

Asetaldehitin (CH_3CHO) termal bozunma tepkimesinin mekanizmasının zincir tepkime mekanizmasına uyumlu olduğu bilinmektedir.



Aşağıda basamakları verilen zincir tepkimesinde (1) başlangıç basamağı, (2-3) üreme basamakları, ve (4) sonlanma basamağıdır.



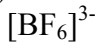
- a. Bu tepkimenin hız yasasını ($\frac{d[\text{CH}_4]}{dt}$ için) sadece hız sabitleri ve CH_3CHO cinsinden belirleyiniz. **(30p)**
- b. Eğer sonlanma basamağı (4) $2\text{CH}_3\text{CO(g)} \xrightarrow{k_4} \text{CH}_3\text{COCOCH}_3\text{(g)}$ tepkimesi ise hız yasasını $\frac{d[\text{CO}]}{dt}$ için belirleyiniz. **(25p)**
- c. a şıkkındaki hız yasasına göre görünen aktivasyon enerjisini (E_g) tanımlayınız ve basamakların aktivasyon enerjileri cinsinden ifadesini bulunuz. **(20p)**
- d. a şıkkındaki görünen hız sabiti Arrhenious denkleminde $300 \text{ K} \leq T \leq 500 \text{ K}$ arasında uymakta olup frekans faktörü $A_g = 3.67 \times 10^{11} \text{ M}^{-1/2} \text{ s}^{-1}$ ve görünen aktivasyon enerjisini $E_g = 199.00 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Eğer asetaldehitin ilk derişimi 2 M ise 400 K 'de yarı ömrü ne olabilir? **(25p)**

3. Anorganik Kimya 1 (ETE) (100p)

1. Aşağıdaki kısa soruları cevaplandırınız.

i) X elementi XCl_3 , X_2O_5 , Ca_3X_2 formülüne sahip bileşikler oluştururken XCl_5 bileşimini oluşturamaz. X hangi element olabilir? **(6p)**.

ii) Bor aşağıdaki anyonlardan hangilerini oluşturabilir? **(6p)**. (Not: Her bir yanlış cevap için, bir doğru cevabın puanı kadar puan kırılacaktır. **AK 1(ETE)** sorusundan alınan toplam puan negatif olamaz).

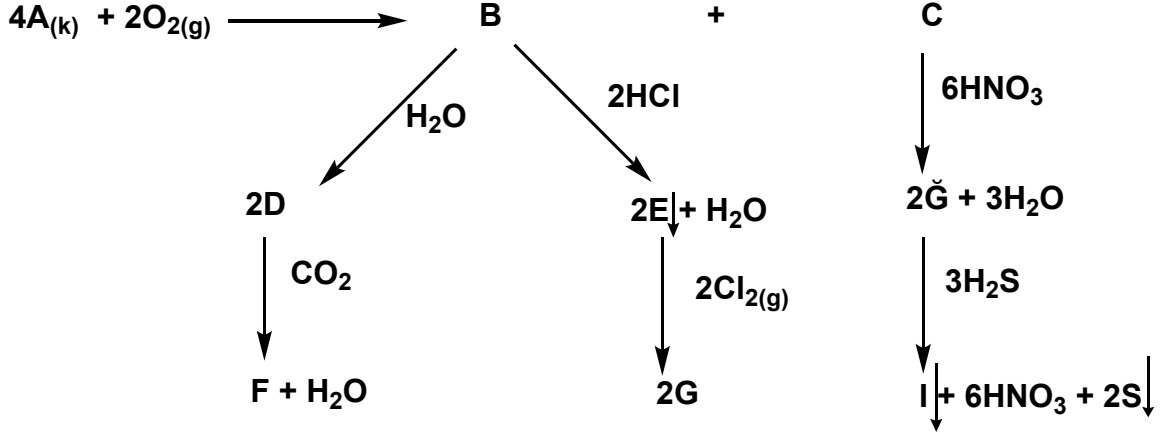


iii) $(\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4)^{2-}$ molekülünün açık yapısını çizin ve hangi bor atomlarının oktetini tamamladığını gösteriniz. **(10p)**.

(iv) Mg_3N_2 , NCl_3 , PCl_5 , BBr_3 bileşiklerinin hidroliz reaksiyonlarını yazınız. Hangisinin hidrolizi sonucu oluşan ürünlerin hepsi baziktir? **(10p)**.

2. A, gümüşümsü parlak renkte, yumuşak, +1 ve +3 oksidasyon basamağına sahip zehirli bir metaldir. ACl bileşiği yüksek erime noktasına sahipken, ACl₃ bileşiğinin erime noktası oldukça düşüktür.

A elementini belirledikten sonra aşağıdaki reaksiyonları tamamlayarak B-I bileşiklerini bulunuz. (36p).



3. Rutenyum komplekslerinin biyoalgılama, biyogörüntüleme ve özellikle fotodinamik terapide (PDT) kullanılıyor olması kimyagerlerin büyük ilgisini çekmektedir. 2018 yılında Aksakal ve arkadaşları tarafından *New Journal Chemistry* dergisinde yayınlanan çalışmada; yeni rutenyum kompleksi sentezlenmiş ve kanser hastalığı için alternatif bir tedavi yöntemi olan PDT’de kullanılabilirliği *in vitro* ortamda gösterilmiştir.

i) Meldrum asidi ile o-fenilendiaminin reaksiyonundan çıkarak ve aşağıda verilen reaksiyon şartlarını takip ederek 1-3 bileşiklerinin yapılarını belirleyiniz (12p).

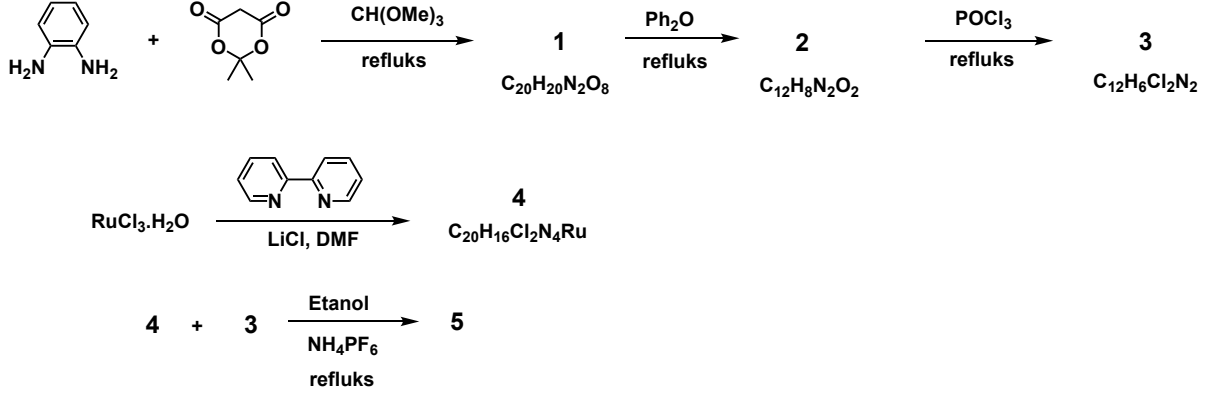
İpuçları:

- 1 numaralı molekül üç halkalı yapıya sahiptir ve halkalar birbirine kaynaşık değildir.
- 3 numaralı molekül, kaynaşık üç halkalı hetero aromatik bir moleküldür.

ii) RuCl₃·H₂O (1 mol) ile 2,2’-bipiridin (2 mol) LiCl varlığında gerçekleştirilen reaksiyonundan 4 bileşiği elde edilmiştir. 4 Bileşiğinin yapısını çiziniz (8p).

iii) 3 ve 4 Bileşikleri 1:1 mol oranında, etanol içerisinde 12 saat geri soğutucu altında ısıtılmış ve daha sonra soğutulan reaksiyon ortamına, katı NH₄PF₆ eklenmiştir. Reaksiyon karışımının dietil eter ile yıkanmasının ardından, rutenyum kompleksinin PF₆ tuzu (5) elde

edilmiştir. (MA=807 g/mol). Verilen sentez yöntemini ve molekül kütlelerini kullanarak, elde edilen rutenyum kompleksinin (5) yapısını çiziniz (12p).



4. Anorganik Kimya 2 (AKB) (150p)

1) Tümü monomerik olan bor tri halojenürlerden bor triflorür, dibor trioksitin kalsiyum florür ile sülfirik asidin aşırısındaki reaksiyonundan elde edilir (i). Elde edilen bor triflorür, suyun aşırısı ile hidroliz olarak borik asit ve sulu tetrafloroborik asidi verir (ii). Saf tetrafloroborik asit (HBF₄) izole edilemez ancak Et₂O solüsyonunda ticari olarak mevcuttur. Tetrafloroborik asit, borik asidin hidrojen florür ile reaksiyonundan da elde edilebilir (iii). Diğer trihalojenürler (BX₃) ise su ile hızlıca reaksiyon vermektedir (iv).

a) i-iv ile belirtilen reaksiyonları yazınız. (16p)

Bor triflorürün alkali metal florürler (MF) ile susuz HF varlığındaki reaksiyonu, M[BF₄] tuzlarının oluşumuna yol açar. B-F bağ uzunluğu BF₃'te 130 pm iken elde edilen [BF₄]⁻ de 145 pm'e kadar uzar.

b) Bağ uzunluğundaki bu değişimin nedenini belirtiniz. (6p)

c) BF₃ ve [BF₄]⁻ için hibrit şeması çizerek hibrit türlerini belirleyiniz. (16p)

Bor'un ayrıca B₂X₄ yapısında halojenürleri de bulunmaktadır. Borun, flor veya klor ile yaptığı B₂X₄ yapısındaki halojenürlerden biri hem katı halde hem de gaz fazında düzlemsel iken, diğeri katı halde düzlemsel, gaz fazında ise stagger (çapraz) konformasyonundadır.

d) Hangi B₂X₄ yapısı katı ve gaz fazında farklı geometridir, neden? (6p)

Borun bir başka bileşiği olan bor trihidrür, karbon monoksit ile katılma bileşiğinde hem elektron akseptör hem de zayıf elektron donör olarak davranmaktadır.

e) CO için molekül orbital diyagramı çiziniz, HOMO ve LUMO orbitallerini belirtiniz. (22p)

f) OC.BH₃ yapısında, BH₃ **elektron alıcısı** olarak davrandığında BH₃ ve CO' nun hangi dolu veya boş orbitalleri kullanılır. Orbital örtüşmelerini **çizerek gösteriniz. (8p)**

g) OC.BH₃ yapısında, BH₃ **zayıf elektron vericisi** olarak davrandığında BH₃ ve CO' nun hangi dolu veya boş orbitalleri kullanılır. Orbital örtüşmelerini **çizerek gösteriniz. (8p)**

2) Alüminyum oksit, α - Al₂O₃ (korundum) ve γ -Al₂O₃ (boksit) olarak oluşur. Boksit, alüminyumun ekstrakte edildiği, hidratlanmış bir oksittir. Korundum ise doğal olarak oluşan mineralidir, elmadan daha serttir ve endüstriyel olarak bir aşındırıcı olarak kullanılır. Al₂O₃ amfoter özellik gösterir, hidronyum (*i*) ve hidroksit iyonuyla reaksiyona girebilir (*ii*).

a) *i* ve *ii* tepkimelerini **yazınız. (14p)**

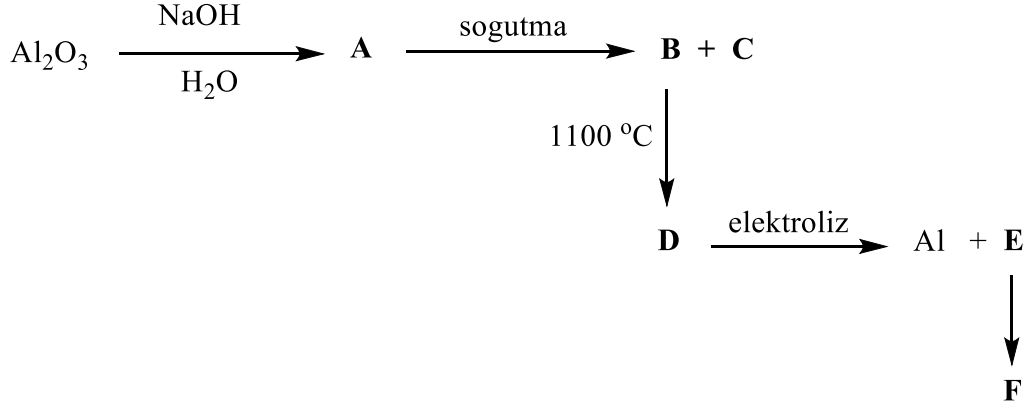
i tepkimesinde elde edilen kompleks katyondaki metal iyonunun yük / yarıçap oranı büyüktür. Dolayısıyla kompleks katyon asit gibi davranmaktadır. Metal katyonunun oksijenden elektron çekmesi sonucunda yapıdan H⁺ ayrılmaktadır.

b) Buna göre *i* tepkimesinden elde edilen kompleks katyonun su ile reaksiyonunu **yazınız. (8p)**

Korundum da bulunan eser miktardaki metaller, karakteristik renklere sahip değerli taşların oluşumuna yol açar. Örneğin yakut krom (III) varlığı nedeniyle kırmızı, safir titanyum(IV) nedeniyle mavi iken demir(III) safsızlıkları ise oryantal topazın sarı olmasına neden olur. Yakutun kristal yapısında Al³⁺ iyonu altı O²⁻ iyonu ile çevrilidir. Al³⁺ un ve Cr³⁺ ün büyüklükleri kristal örgüde bu iki iyonun yer değiştirmelerine uygundur. Bu yüzden yakutta Al³⁺ iyonlarının %1'i Cr³⁺ ile yer değiştirmiştir.

c) Cr³⁺ için kristal alan yarılmasını **gösteriniz. Renkliliğe neden olan hangi geçiştir. (14p)**

Alüminyum edesinde, boksit cevheri önce Bayer Prosesi ile saf alüminyum okside dönüştürülür. Bunun için cevher, sıcak konsantre sodyum hidroksit çözeltisi ile reaksiyona girerek **A** çözeltisini verir. Bu çözelti soğutulur hedeflenen **B** ürününün çökmesi sağlanır (bu sırada **C** de ele geçer). **B**'nin yaklaşık 1100 - 1200°C sıcaklığa ısıtılmasıyla saf halde **D** elde edilir. Bayer yönteminden elde edilen saf **D** bundan sonra başka bir alüminyum bileşiği olan erimiş kriyolit (Na₃AlF₆) çözeltisi içinde elektroliz edilir. Elektroliz işlemi ile alüminyum metalinin yanı sıra **E** gazı elde edilir. Oluşan gaz grafit anot ile reaksiyona girerek bir başka gazı oluşturur (**F**).



d) A, B, C, D, E ve F' yi belirleyiniz. (24p)

e) Elektroliz işleminde katot ve anotta gerçekleşen yarı tepkimeleri yazınız. (8p)

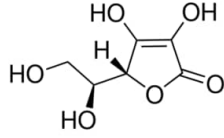
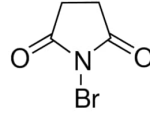
5. Analitik Kimya-1 (YD) (100p)

ASKORBİK ASİT

C vitamini olarak da bilinen L-askorbik asit (H_2A), 2e^- ve 2H^+ vererek dehidro-L-askorbik asite (D) yükseltgenir. Bu yükseltgenme işlemi genelde yarı geri dönüşümlüdür (yarı tersinir). Bir yükseltgenme indirgenme tepkimesi için standart elektrot potansiyeli (E^0) galvanik hücredeki tüm türlerin birim aktivitede (aktivite =1) olduğu konumu tanımlarken, E^0 pH 7.0 ortamındaki formal potansiyeli tanımlar. Örneğin H_2A nötral ortamda (pH=7.0'de) standart hidrojene elektroduna (SHE) karşı +0.058 V'luk bir E^0 'a sahipken, H_2A 'nın redoks titrasyonunda kullanılan 2,6-diklorofenolindofenol ($\text{DCPP}_{\text{yük}}$) 2e^- ve 2H^+ 'lu indirgenme (DCPP_{ind}) potansiyeli $E^0 = 0.220\text{ V}$ dur.

- $\text{D} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{A} + \text{H}_2\text{O}$ için E^0 değerini hesaplayınız. Not: D bir asit ya da baz değildir bu nedenle formal derişimi molar derişime eşit kabul ediniz. (14p)
- H_2A 'nın $\text{DCPP}_{\text{yük}}$ ile pH:7.0'deki redoks titrasyonunun eşdeğerlik noktası potansiyelini hesaplayınız. (14p)

H_2A zayıf bir diasittir ve sulu çözeltide 4.17 ve 11.80 olmak üzere iki pKa değerine sahiptir. H_2A tayini için genelde iyodimetrik/iyodometrik titrasyonla doğrudan ya da dolaylı ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ile geri titrasyon) titrasyon kullanılmaktadır. Bunun yanında N-bromo süksinimid'in (NBS) de titrant olarak kullanıldığı tayin yöntemleri de mevcuttur. Bu tayin yönteminde askorbik asitle birlikte ortama KI eklenir ve ayarlı NBS ile titre edilir, NBS ile KI tepkimesi sonucu I_2 ve HBr açığa çıkar ve açığa çıkan I_2 ise askorbik asitle tepkimeye girer, askorbik asit tükendiğinde ortamdaki I_2 serbest kalır ve titrasyon sonlandırılır.

L-Askorbik asit (H_2A)

N-bromosüksinimid (NBS)

- c) Titrasyonda gerçekleşen tüm tepkimeleri adım adım ve sonunda net tepkimeyi ($H_2A + NBS$) moleküllerle birlikte yazınız. **(10p)**.

Bu bilgiler ışığında aşağıdaki işlemler yapılıyor

- i) Bilinmeyen derişimde H_2A ve $NaHA$ karışımı içeren 100.0 mL'lik bir çözeltinin pH'ı 4.0 olarak ölçülüyor.

- ii) Yukarıdaki çözeltinin bileşimini belirlemek amacıyla i'deki çözeltinin 30.0 mL'sine 27.84 mL % 4.0 (m/v)'lük KI ve %10.0'luk(m/v) 2.16 mL CH_3COOH ($pK_a:4.76$) ilave ediliyor. Uygun indikatör eklendikten sonra 0.20 M NBS ile titre ediliyor ve 22.50 mL titrant harcanıyor.

- d) Hangi indikatörün kullanıldığını ve titrasyon sonundaki renk değişimini yazınız. **(8p)**.

- e) Verilen bilgilere göre çözeltideki H_2A ve $NaHA$ derişimini bulunuz? **(10p)**.

- f) i'deki çözeltinin 50.0 mL'sinin ve ii'deki çözeltinin indikatör eklenmeden önceki kısmı 0.20 M NaOH ile titre edilirse elde edilen titrasyon eğrileri nasıl olurdu çizerek gösteriniz. (Titrasyon eğrilerini tahmini olarak K_a değerlerini dikkate alarak çizin ve eşdeğerlik hacimlerini hesaplayarak eğride gösteriniz) **(10p)**.

- g) ii'deki çözeltinin de indikatör eklenmeden önceki kısmı için başlangıç pH'ını hesaplayınız? Gerekli tepkimeyi yazarak denge sabitini hesaplayınız. **(16p)**.

- h) pH'ın 5.0 olması için i'deki çözeltinin 50.0 mL'sine eklenmesi gereken 0.08 M CH_3COONa 'nın hacmi kaç mL olmalıdır? Gerekli tepkimeyi yazarak denge sabitini hesaplayınız **(18p)**.

Not: e şıkkında H_2A ve $NaHA$ derişimlerini bulamadıysanız f, g ve h şıkkında H_2A ve $NaHA$ 'yı sırasıyla 0.10 ve 0.07 M alabilirsiniz.

6. Analitik Kimya-2 (İŞ) (100 puan)

(a) Elektrokimyasal hücreler genellikle iki yarı-hücresinin uygun bir şekilde bir araya getirilmesiyle elde edilir. 25°C'lik bir sıcaklıkta bir gümüş çubuğun daldırıldığı 0.1 M Ag^+ çözeltisi ile bir bakır çubuğun daldırıldığı 0.1 M Cu^{2+} çözeltisi tuz köprüsü ve iletken bir tel ile birbirine bağlanarak elektrokimyasal bir hücre elde edilmektedir.

$\text{Ag}^+ (\text{suda}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} (\text{k})$ reaksiyonunun standart elektrot potansiyeli (E°) = 0.800 V

$\text{Cu}^{2+} (\text{suda}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu} (\text{k})$ reaksiyonunun standart elektrot potansiyeli (E°) = 0.340 V

(i) Net hücre reaksiyonunu yazınız. (5p)

(ii) Hücresinin şematik gösterimini yazınız. (5p)

(iii) Hücresinin potansiyelini bulunuz. (10p)

(iv) Denge anındaki hücre potansiyelini bulunuz. (5p)

(v) Net hücre reaksiyonunun denge sabitini bulunuz. (15p)

(vi) Hücrede 15 dakika süresince 9.65 amperlik bir akım oluştuktan sonra hücre potansiyeli ne olur? (20p)

(b) Bazen tek bir yarı-hücrede elektrokimyasal hücredeki gibi redoks reaksiyonu gerçekleşebilmektedir. Örneğin, bakır bir çubuk daldırılmış Cu^{2+} çözeltisinden ibaret bir yarı-hücrede $\text{Cu} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Cu}^+$ şeklinde bir redoks reaksiyonu mümkündür.

(i) Söz konusu hücredeki anodik ve katodik reaksiyonları yazınız. (5p)

(ii) Hücre potansiyelinin pozitif yönde artması için hangisi ya da hangileri yapılmalıdır? Doğru cevap (5p) yanlış cevap (-3p) olup, ceza puanı sadece bu soruya (AK2-İŞ) yansıtacaktır.

A) Cu^+ konsantrasyonu artırılmalı

B) Cu^{2+} konsantrasyonu artırılmalı

C) Bakır çubuğun yüzey alanı büyütülmeli

(iii) Redoks reaksiyonunun denge sabitinin 6.024×10^{-7} ve $\text{Cu}^{2+} (\text{suda}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu} (\text{k})$ reaksiyonu için standart elektrot potansiyelinin 0.340 V olduğu bilinmektedir.

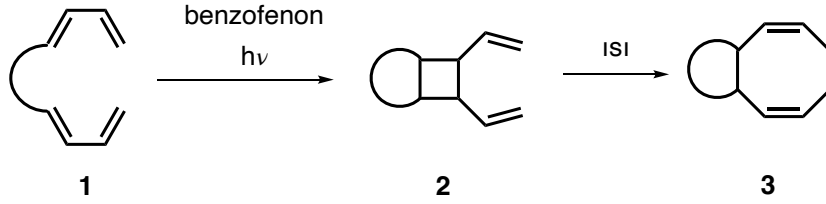
$\text{Cu}^+ (\text{suda}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu} (\text{k})$ reaksiyonunun 25°C'deki standart elektrot potansiyelini bulunuz. (30p)

7. Organik Kimya 1 (YET) (130p)

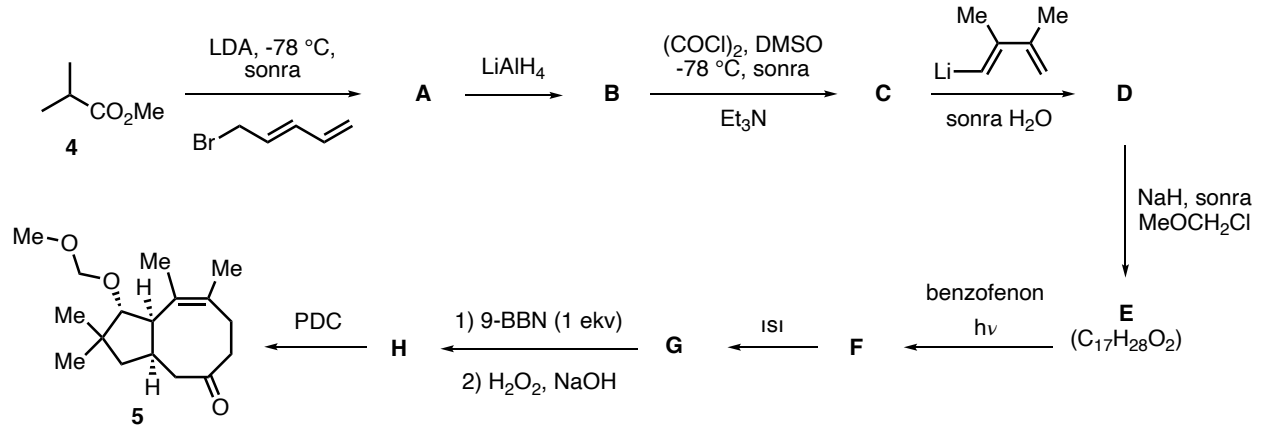
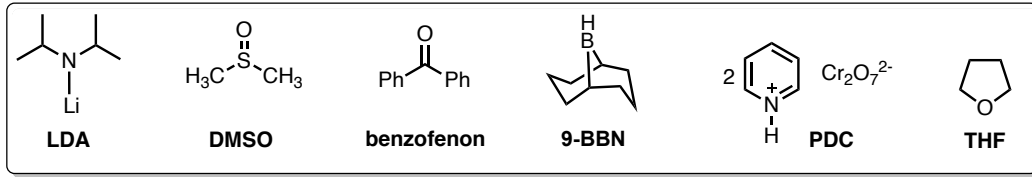
Anti-bakteriyel ve anti-tümör özelliklere sahip **koriolin** doğal ürünü 1969 yılında izole edilmiştir. Bu doğal ürünün total sentezlerinden biri Stanford Üniversitesi'nden Paul Wender ve araştırma grubu tarafından tamamlanmış olup 1987 yılında yayımlanmıştır. Bu sentezin ayrıntıları aşağıdaki şemalarda verilmektedir.

Notlar:

- 1) Yapısı aşağıda gösterilen **1** numaralı bileşiğin çözeltisine uygun bir dalga boyundaki ışıkla benzofenon varlığında ışıma yapıldığında **2** numaralı bileşik elde edilmektedir. Bu bileşik ise ısıtıldığında Cope yeniden düzenlenmesi adlı bir tepkime sonucu **3** numaralı bileşiği oluşturmaktadır. Bu yapıların çiziminde kullanılan yarım daire şeklindeki yay, ilgili karbonları ikiden fazla atomla birbirine bağlayan bir zinciri temsil etmektedir.

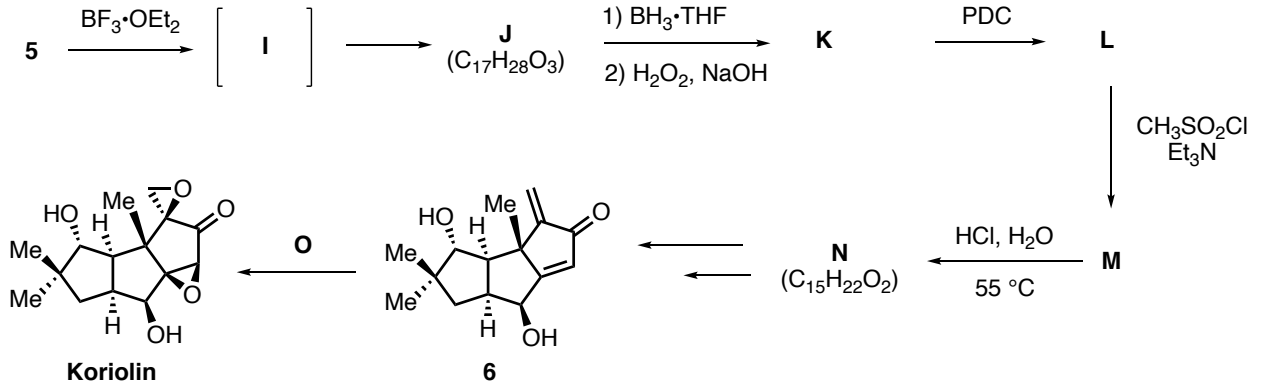


- 2) **I** ara ürününün yapısında bir karbokatyon bulunmakta olup, **J** bileşiği trisiklik (üç halkalı) bir yapıya sahiptir.
- 3) **M** bileşiğinin yapısında bir adet alken bulunmaktadır.



- Yukarıda verilen bilgiler ışığında **A-H** bileşiklerinin yapılarını stereokimyayı göz önüne almadan çiziniz. (40p)
- G** bileşiğinin **H** bileşiğine dönüşümü için 9-BBN kullanıldığında, **H** bileşiği yüksek bir verim ve seçicilikle elde edilmiştir. Aynı dönüşüm için 1 ekv. 9-BBN yerine 0.33 ekv. BH_3 kullanılsaydı, **H** bileşiğinin yanında oluşma ihtimali en yüksek olan yan ürünün yapısını

stereokimyayı göz önüne almadan **çiziniz**. (8p) (Not: Bu yan ürün, **H** bileşiğinin bir stereoisomeri değildir).



- c) Yukarıdaki şemada gösterildiği üzere, **5** bileşiği $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ile muamele edildiğinde **I** ara ürünü üzerinden **J** bileşiğini oluşturmaktadır. Buna göre **I** ara ürünü ile **J** bileşiğinin yapılarını stereokimyayı göz önüne almadan **çiziniz**. (14p)
- d) Yukarıda şemada gösterilen **K-N** bileşiklerinin yapılarını stereokimyayı göz önüne almadan **çiziniz**. (20p)
- e) Sentezin son basamağında **6** bileşiği **koriolin** doğal ürününe dönüştürülmüştür. Bu dönüşüm için gerekli koşul(lar) (**O**) için aşağıdakilerden hangisi/hangileri uygundur? (8p) (Not: Her bir yanlış cevap için, bir doğru cevabın puanı kadar puan kırılacaktır. Bu şıktan alınan toplam puan negatif olamaz).
- (i) $\text{H}_2\text{O}_2, \text{H}_3\text{O}^+$
 - (ii) *meta*-Kloroperbenzoik asit
 - (iii) H_2CrO_4
 - (iv) $\text{H}_2\text{O}_2, \text{OH}^-$
 - (v) Soğuk sulu KMnO_4 çözeltisi, OH^-
- f) **Koriolin** doğal ürününün soruda çizildiği enantiomerinde bulunan bütün kiralite (asimetrik karbon) merkezlerinin konfigürasyonlarını, Cahn-Ingold-Prelog kurallarını uygulayarak (*R*) veya (*S*) olarak **belirleyiniz**. (40p) (Not: Her bir yanlış cevap için, bir doğru cevabın puanı kadar puan kırılacaktır. Bu şıktan alınan toplam puan negatif olamaz).

8. Organik Kimya 2 (AD) (200p)

a) Bir Dizi Karbonil Kimyası

Labdan Oksosan: Bir Deniz Altı Bitkisi Doğal Ürünü

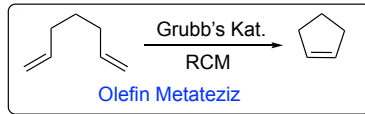
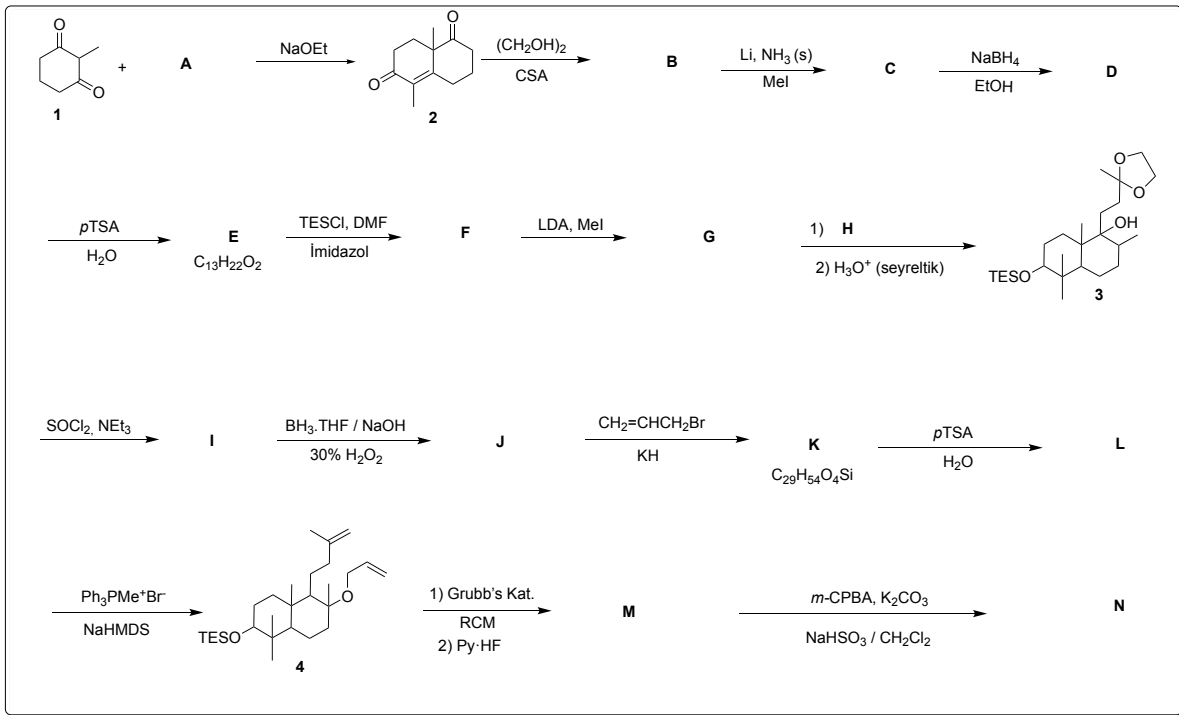
Deniz organizmaları, önemli biyolojik aktivitelere sahip, çeşitli ikincil metabolitler içerir. Laurencia türlerinin (bir çeşit deniz altı bitkisi) kırmızı alglerinin, farklı halkalara ve halojenli türevlere sahip 700'den fazla bileşik içerdiği bilinmektedir. Yunanistan açıklarında yetişen *Laurencia obtusa* bitkisinden izole edilmiş halojenli labdanlar, dekaline (dekalin: naftalinin doymuş hali) kaynaşmış sekiz üyeli bir eter ve bir epoksit halkasına sahip bromlu bir moleküldür. Yapıda 7 asimetrik merkez vardır. Bu doğal bileşiğin brom atomu yerine

hidroksil grubu içeren türevinin total sentezi çok yakın zamanda yapılmıştır. (Hagiwara ve grubu, *Natural Product Communications*; <https://doi.org/10.1177/1934578X209128>). Senteze ait tepkime şeması aşağıda yer almaktadır.

i) Tepkime adımlarında boş bırakılan A-N moleküllerinin yapısını çiziniz. (Her bir doğru cevap 6, toplam 84p).

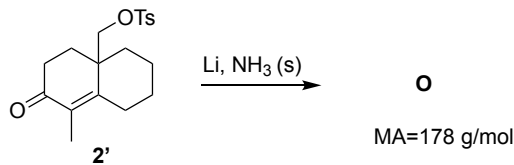
İpuçları:

- Dien 4'ün M'ye dönüşümü, Halka Kapanma Metateziz (RCM) tepkimesini içermektedir ve bu tepkimeye ait bir örnek tepkime şeması altında yer almaktadır.
- I endosiklik bir alkendir.
- H güçlü bir baz ve aynı zamanda güçlü bir nükleofildir. İlgili tepkime adımıyla ilgiliye dahil olmaktadır.

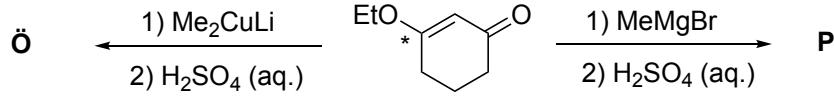


ii) Yukarıdaki tepkime şemasındaki 2 molekülü ile aynı iskelet sahip bir tosilat türevi 2' bileşiğine, (MeI ilavesi hariç), B'nin C'ye dönüştürüldüğü tepkime şartları uygulandığında, MA=178 g/mol olan trisiklik (üç halkalı) bir moleküle dönüşüyor. O'nun açık yapısını çiziniz. (12p).

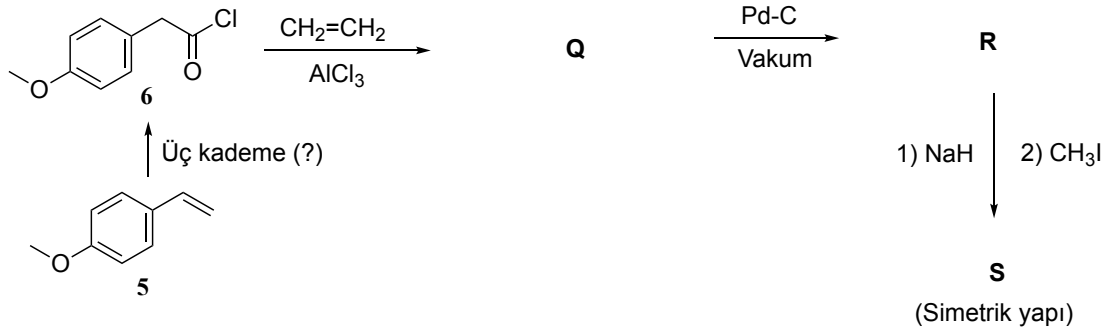
İpucu: Trisiklik O yapısında dört üyeli halka yoktur.



iii) Gilman reaktifi (R_2CuLi) ile Grignard reaktifinin ($RMgX$) konjuge enonlar ile tepkimeleri genellikle farklı elektrofilik merkezler üzerinden yürür ve bu regioselektivite (bölge seçiciliği) çoğu kaynakta HSAB (Sert /Yumuşak Asit/Baz) teorisi ile açıklanır. İşaretli (*) karbon içeren aşağıdaki molekülün farklı şartlar altındaki tepkimesinden, sadece işaretli karbonun yerinin farklı olduğu aynı yapıda **Ö** ve **P** ürünleri oluşuyor. Ürünlerde oksijen atomunun kütlece %14.5 olduğu bilindiğine göre, işaretli karbonun yerini göstererek, **Ö** ve **P** yapılarını çiziniz. (**İşaretli* karbonun doğru konumlandığı her bir doğru cevap 10, toplam 20p**).



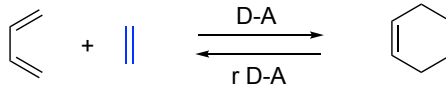
iv) Açıl halojenürler, organik sentezlerde yaygın olarak kullanılan bir başka karbonil grubu bileşiklerdir. Stiren türevi **5** molekülünden çıkarak **6** molekülünü en fazla üç kademedeki sentezlemek için kullanılacak reaktifleri, tepkime sırasını da dikkate alarak yazınız. Tepkime şemasında boş bırakılan **Q-S** yapılarını çiziniz. (**Her bir doğru cevap 6, toplam 24p**).



İpucu: S simetrik yapıdadır. Diğer bir ifadeyle yapıda 6 farklı karbon atomu, 4 farklı hidrojen atomu vardır.

b) Diels-Alder ve retro-Diels Alder Tepkimeleri

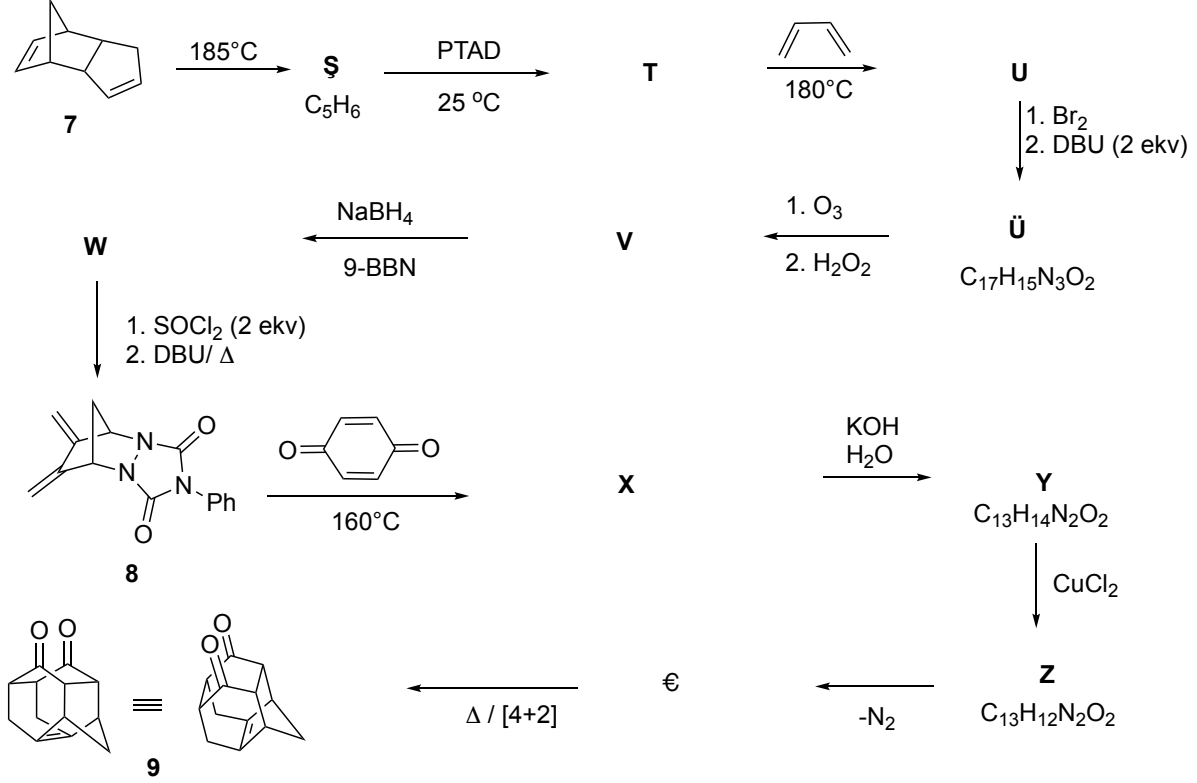
Diels-Alder (D-A) tepkimesi en basit örneği ile aşağıda gösterildiği gibi, konjuge bir dien ile bir alkenin veya alkinin (dienofil) (4+2) katılması sonucu altılı halkaların sentezine imkan sağlayan bir tepkimedir. Bu tepkimenin tersi ise *retro*-Diels-Alder (rD-A) tepkimesi olarak adlandırılır. DA tepkimesi sentetik organik kimyada önemli bir yer tutar. Tepkimenin önemi, keşfinden sonraki yıllarda daha da iyi anlaşılmış ve tepkimenin mucidi bilim insanları Otto Diels and Kurt Alder 1950 yılında Nobel ödülüne layık görülmüştür.



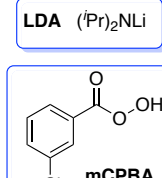
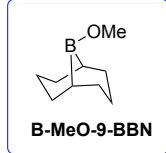
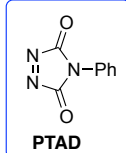
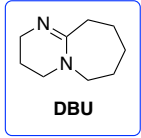
Bir olimpiyat öğrencisi hayalindeki kafes molekülün sentezi için aşağıdaki şemada verilen tepkime adımlarını takip ediyor. Tepkime şemasında boş bırakılan yapıları çiziniz (**Her bir doğru cevap 6, toplam 60p**).

İpuçları:

- Tepkime adımları 3 kez D-A, 2 kez rD-A adımı içermektedir.
- 9-BBN (9-metoksi-9-borabisiklo[3.3.1]nonan); normalde NaBH_4 'ün indirgeyemediği işlevsel grupların aktivasyonunu sağlayarak indirgemeye olanak sağlayan bir aktivatör olarak tepkimede rol almıştır.
- Y'**den **Z**'nin oluştuğu basamakta Cu^{2+} , Cu^0 'a indirgenmektedir.

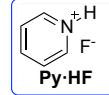
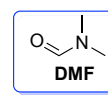
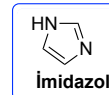


Organik Kimya 2 sorusunda geçen kısaltmalar:



CSA = Kamförsülfonikasıit (RSO_3H)

*p*TSA = p-Toluenesulfonik asit (ArSO_3H)
TESCI = Trietilsilil klorür (Et_3SiCl)



SINAV BİTTİ
CEVAPLARINIZI KONTROL EDİNİZ