

IChO 2026

Teorik sorular ve çözümler · Taşkent, Özbekistan · 9 teori sorusu, tam çözümleriyle

eulersolve.org/icho/2026/

Soru 1: Zamanda bir yolculuk: Avicenna'nın sırları

T1. Zamanda bir yolculuk: Avicenna'nın sırları

7%

1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	Σ
3	4	3	4	7	4	25



Bir kimyager kendini 11. yüzyılda buldu ve burada ünlü hekim Avicenna ile tanıştı. Avicenna'nın laboratuvarında mavi bir iksir ve sarı, gizemli bir taş keşfetti. Bunları 2026 yılına geri getirdi. Bileşimlerini ortaya çıkarmaya kararlı olan kimyager, araştırmasına başladı.

Bölüm 1. Mavi iksir

Kimyager ilk olarak, Avicenna'nın laboratuvarında gördüğü ve iksirin hazırlanmasında kullanılmış olabilecek yalnızca dört bitkinin adlarını ve bu bitkilerden özütlenebilen bileşikler listeyen bir tablo hazırladı.

Bitkiler	Özütlenebilen bileşikler		
Zingiber	1 ($C_{11}H_{14}O_3$)	2 ($C_{10}H_{18}O$)	3 ($C_{10}H_{18}O$)
Hypericum	4 ($C_6H_{12}O$)	5 ($C_{10}H_{12}O_2$)	6 ($C_{10}H_{18}O$)
Chamomilla	7 ($C_{14}H_{16}$)	8 ($C_{15}H_{24}$)	3 ($C_{10}H_{18}O$)
Artemisia	9 ($C_{10}H_{16}O$)	10 ($C_{10}H_{18}O$)	3 ($C_{10}H_{18}O$)

Plants	Compounds that can be extracted		
Zingiber			
	1 ($C_{11}H_{14}O_3$)	2 ($C_{10}H_{18}O$)	3 ($C_{10}H_{18}O$)
Hypericum			
	4 ($C_6H_{12}O$)	5 ($C_{10}H_{12}O_2$)	6 ($C_{10}H_{18}O$)
Chamomilla			
	7 ($C_{14}H_{16}$)	8 ($C_{15}H_{24}$)	3 ($C_{10}H_{18}O$)

Artemisia			
	9 (C ₁₀ H ₁₆ O)	10 (C ₁₀ H ₁₈ O)	3 (C ₁₀ H ₁₈ O)

Kromatografi kullanarak iksirin dört farklı maddeden (**X**, **Y**, **Z** ve **W**) oluştuğunu belirledi.

Kimyager daha sonra **X**'in asidik ortamda izomerleşerek **Y**'ye dönüştüğünü ve **Y**'nin bir simetri düzlemine sahip olduğunu keşfetti.

1.1 **X** ve **Y**'yi belirleyiniz. — 3.0 puan

Kromatografi ayrıca iksire mavi rengini veren maddenin **Z** olduğunu ortaya koydu. **Z**, birbirine dik iki simetri düzlemine sahip, iyi bilinen **A** maddesinin bir türevidir. **A**, ısıtıldığında, birbirine dik üç simetri düzlemine sahip aromatik **B** bileşiğine izomerleşir. **Z** maddesi klorlandığında, kütle spektrumunda sırasıyla m/z 218 ve 220'de, şiddet oranları 3:1 olan bir pik çifti gözlenir.

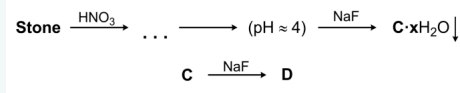
1.2 **Z**'yi belirleyiniz ve **A** ve **B** maddelerinin yapılarını çiziniz. — 4.0 puan

Kimyager iksirden **W**'yi özütledi. **W**, sulu bir Fe^{3+} çözeltisine eklendiğinde karakteristik bir renk değişimi gözlemlendi. **W**'nin kütle spektrometrik analizi, **M** moleküler iyon olmak üzere, şiddet oranının $[\text{M}]^+ : [\text{M} + 1]^+ = 9 : 1$ olduğunu ortaya koydu. Karbonun yalnızca ^{12}C ve ^{13}C 'ten oluştuğunu, ^{12}C 'nin doğal izotop bolluğunun 98.9% olduğunu ve diğer tüm elementlerin tek izotoplu olduğunu varsayınız.

1.3 Kütle spektrumu verilerinden karbon atomlarının sayısını (n) belirleyiniz ve **W**'yi tanımlayınız. Hesaplamalarınızı gösteriniz. — 3.0 puan

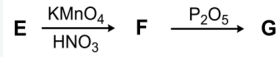
Bölüm 2. Gizemli taş

Avicenna, kimyagere **taşın** stokiyometrik bir bileşik olduğunu söylemişti. Kimyager taşı seyreltik nitrik asitte çözdü. Ardından çözeltinin pH'ını ~4'e ayarladı ve NaF ekledi. Bunun sonucunda, kütlece 39.16% su içeren **C** · $x\text{H}_2\text{O}$ çökeltisi oluştu. Susuz **C**, aşırı miktarda NaF ile tepkimeye girerek kütlece 32.85% sodyum ve 12.85% **Q** metal içeren ve **Q**'nun endüstriyel üretiminde kullanılan **D** bileşiğini oluşturur.



1.4 **Q** metalini ve **C** · $x\text{H}_2\text{O}$ ve **D** bileşiklerini belirleyiniz. — 4.0 puan

Avicenna, kimyagere **taşı** bir kömür yatağında bulunduğunu söyledi. **Taş**, yüksek simetriye sahip bir **F** asidinin anyonunu içerir. **F**'nin P_2O_5 ile tepkimesi, kütlece 49.98% oksijen içeren ve üç katlı bir simetri eksenine sahip olan ikili **G** bileşiğini verir. **F**, **E** bileşiğinin asidik çözeltide potasyum permanganat ile yükseltgenmesiyle hazırlanabilir. **E**, kütlece 11.18% hidrojen içerir ve altı katlı bir simetri eksenine sahiptir.



1.5 **E**, **F** ve **G**'nin yapılarını çiziniz. — 7.0 puan

Kimyager daha sonra **taşı** açık havada termogravimetrik olarak analiz etti. 10.00 g'lık bir örnek yaklaşık 100 °C'de kütle kaybetmeye başladı ve 200 °C'de kütlesi 5.75 g'a düşerek sabit kaldı. 400 °C'de ikinci bir kütle azalması gözlemlendi; geriye kalan **H** bileşiğinin 1.50 g'lık son kütlesi daha yüksek sıcaklıklarda sabit kaldı.

Elementlerin Periyodik Tablosu

1																	18
1 H 1.008																	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.30											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 238.03	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -			

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **1.1:** **X = 6**, linalool; **Y = 3**, 1,8-sineol (ökaliptol).
- **1.2:** **Z = 7**, kamazulen; **A** azulendir; **B** naftalindir.
- **1.3:** $n = \boxed{10}$; **W = 5**, öjenol.
- **1.4:** **Q** alüminyumdur; $\mathbf{C} \cdot x\mathbf{H}_2\mathbf{O} = \boxed{\mathbf{AlF}_3 \cdot 3\mathbf{H}_2\mathbf{O}}$, dolayısıyla $x = 3$; **D** kriyolitir, $\boxed{\mathbf{Na}_3\mathbf{AlF}_6}$.
- **1.5:** **E** heksametilbenzendir, $\mathbf{C}_{12}\mathbf{H}_{18}$; **F** mellitik asittir, $\mathbf{C}_6(\mathbf{COOH})_6$; **G** mellitik trianhidrittir, $\mathbf{C}_{12}\mathbf{O}_9$.
- **1.6:** **Taş** mellitir, $\boxed{\mathbf{Al}_2[\mathbf{C}_6(\mathbf{COO})_6] \cdot 16\mathbf{H}_2\mathbf{O}}$; **H** alüminyum oksittir, $\boxed{\mathbf{Al}_2\mathbf{O}_3}$.

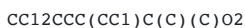
Çözüm

1.1

X, 6 bileşiği olan linalooldür; diğer adıyla 3,7-dimetilokta-1,6-dien-3-ol:



Y, 3 bileşiği olan 1,8-sineoldür; ökaliptol olarak da adlandırılır:



Linalool, asit katalizli yeniden düzenlenme ve halkalaşma geçirerek 1,8-sineole dönüşebilir. Net dönüşümde molekül formülü korunur:

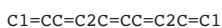


Açık zincirli dien alkol, doymuş bisiklik bir etere dönüşür: iki çift bağın yerini iki halka alır.

1,8-sineolde bir ayna düzlemi, oksijen içeren köprüyü ve iki köprübaşı karbonunu içerir ve eşdeğer iki karbon köprüsünü birbirine dönüştürür. Bu, simetri ipucunu karşılar. Verilen çizimde linaloolün konfigürasyonu belirtilmediğinden, SMILES gösterimi belirli bir enantiyomer tanımlamaz.

1.2

Aranan ana bileşik **A**, **azulen**, $C_{10}H_8$ 'dir:



Yapısı, yedi üyeli bir halkayla kaynaşmış beş üyeli bir halkadan oluşur ve delokalize aromatik bir 10π -elektron sistemine sahiptir. Yapıyı çizmek için bu iki halkayı bir kenarı ortak olacak şekilde gösteriniz ve beş çift bağı geçerli bir Kekulé düzeninde yerleştiriniz.

Azulenin birbirine dik iki ayna düzlemi vardır: molekül düzlemi ve buna dik olup her iki halkayı da iki eş parçaya bölen bir düzlem.

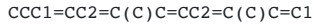
Azulen ısıtıldığında **B**, naftalin, $C_{10}H_8$ 'e izomerleşir:

c1ccc2ccccc2c1



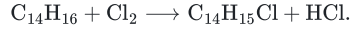
Naftalin, kaynaşmış iki altı üyeli aromatik halkadan oluşur. Molekül düzlemi ile bu düzleme dik olan ve molekülün uzun ve kısa eksenlerinden geçen iki düzlem, birbirine dik üç ayna düzlemini oluşturur.

Dolayısıyla mavi bileşen **Z, 7 bileşiği olan kamazulen**, diğer adıyla 7-etil-1,4-dimetilazulen, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}$ 'dır:



Klorlama verileri bu tanımlamayı bağımsız olarak doğrular. Aralarında iki kütle birimi fark bulunan ve şiddetleri yaklaşık 3 : 1 oranında olan bir moleküler iyon çifti, ^{35}Cl ve ^{37}Cl 'den kaynaklanır ve **tek bir klor atomu** için karakteristiktir.

Yer değiştirme yoluyla monoklorlama şu sonucu verir:



İki klor izotopoloğunun nominal kütleleri şöyledir:

$$14(12) + 15(1) + 35 = 218,$$

$$14(12) + 15(1) + 37 = 220.$$

Bunlar tam olarak belirtilen piklerdir. Kütleleri, klorun hangi konuma yerleştiğinin bilinmesini gerektirmeden klorlanmış bileşiğin formülünü belirler.

1.3

Şöyle tanımlayalım:

$$p = P(^{12}\text{C}) = 0.989, \quad q = P(^{13}\text{C}) = 0.011.$$

n karbon atomu içeren bir molekülün hiç ^{13}C atomu içermeme ve tam olarak bir ^{13}C atomu içermesi olasılıkları şöyledir:

$$P_0 = p^n, \quad P_1 = npq^{n-1}.$$

Dolayısıyla,

$$\frac{I(M+1)}{I(M)} = \frac{P_1}{P_0} = n \frac{q}{p} = \frac{1}{9}.$$

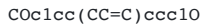
Buradan

$$n = \frac{0.989}{9(0.011)} = 9.9899 \approx \boxed{10}.$$

Tam sayıdan küçük sapma, verilen bolluk ve şiddet oranının yuvarlanmış olmasından kaynaklanır.

Sulu demir(III) ile oluşan karakteristik renk, renkli demir–fenolat komplekslerinin oluşumu yoluyla bir **fenolik grubun** varlığını gösterir. **1** ve **5** bileşikleri fenolik hidroksil grupları içerir, ancak yalnızca **5** on karbon atomu içerir.

Dolayısıyla **W, 5 bileşiği olan öjenol**, diğer adıyla 2-metoksi-4-(prop-2-en-1-il)fenol, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$ 'dir:



1.4

D bileşiği bir sodyum–metal florürdür. Florun kütlece yüzdesi şöyledir:

$$w_{\text{F}} = 100.00 - 32.85 - 12.85 = 54.30\%.$$

100.00 g **D** için,

$$n_{\text{Na}} = \frac{32.85 \text{ g}}{22.99 \text{ g mol}^{-1}} = 1.4289 \text{ mol},$$

$$n_{\text{F}} = \frac{54.30 \text{ g}}{19.00 \text{ g mol}^{-1}} = 2.8579 \text{ mol}.$$

Dolayısıyla $\text{Na} : \text{F} = 1 : 2$ 'dir. Buna göre, bir metal atomu ile yazılan formül $\text{Na}_a\text{QF}_{2a}$ olur ve metalin yükseltgenme basamağı $+a$ 'dır. Metalin atomik molar kütlesi şu bağıntıyı sağlamalıdır:

$$\frac{M_{\text{Q}}}{a} = \frac{12.85}{32.85}(2.99) = 8.993 \text{ g mol}^{-1}.$$

$a = 3$ için bu bağıntı $M_{\text{Q}} = 26.98 \text{ g mol}^{-1}$ verir ve böylece metalin **alüminyum** olduğu belirlenir.

Dolayısıyla **Q alüminyumdur**, Al, SMILES gösterimi [Al]; **D ise kriyolit**, sodyum heksofluoroalüminat, Na_3AlF_6 .

Molar kütlesi şöyledir:

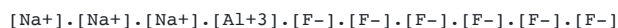
$$M_{\text{D}} = 3(22.99) + 26.98 + 6(19.00) = 209.95 \text{ g mol}^{-1}.$$

Hesaplanan yüzdelere şöyledir:

$$w_{\text{Na}} = \frac{68.97}{209.95}(100\%) = 32.85\%, \quad w_{\text{Al}} = \frac{26.98}{209.95}(100\%) = 12.85\%.$$

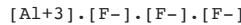
Kriyolit, alüminyum üretiminde erimiş elektrolit ortamı olarak kullanılır; bu da endüstriyel kullanıma ilişkin ipucuyla uyumludur.

İyonik bileşimini gösteren SMILES ifadesi şöyledir:



Kriyolit, oktahedral $[\text{AlF}_6]^{3-}$ birimleri içerir. İyonların birbirine bağlanmadan verildiği SMILES gösterimi bileşimi ve yükleri belirtir; bu koordinasyon geometrisini veya kristal örgüyü göstermez.

C alüminyum florürdür, AlF_3 :



$$M_{\text{AlF}_3} = 26.98 + 3(19.00) = 83.98 \text{ g mol}^{-1},$$

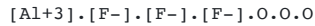
olduğundan, hidratın su kesrinden şu bağıntı elde edilir:

$$\frac{18.016x}{83.98 + 18.016x} = 0.3916.$$

Dolayısıyla,

$$x = \frac{0.3916(83.98)}{0.6084(18.016)} = 3.0003 \approx \boxed{3}.$$

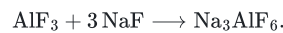
Çökelti **alüminyum florür trihidrattır**, $\text{AlF}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$:



İlgili denkleştirilmiş tepkimeler şöyledir:

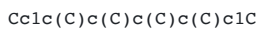


ve



1.5

E heksametilbenzendir, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}$:

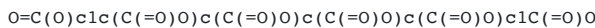


E'yi çizmek için benzen halkasının her karbonuna bir metil grubu yerleştiriniz. Altı eşdeğer süstitüent, süstitüsyon düzenine halka düzlemine dik bir eksen etrafında gerekli altı katlı simetriyi kazandırır.

Hidrojenin kütlece yüzdesi şöyledir:

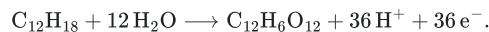
$$w_{\text{H}} = \frac{18(1.008)}{12(12.01) + 18(1.008)} (100\%) = 11.1818\% \approx 11.18\%.$$

Benzililik konumdaki altı metil grubunun tümünün karboksil gruplarına yükseltgenmesiyle **F**, **mellitik asit**, diğer adıyla benzenheksakarboksilik asit, $\text{C}_6(\text{COOH})_6$ oluşur:

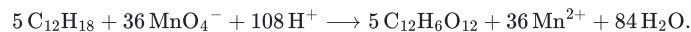


F'yi çizmek için **E**'deki her metil grubunu $-\text{COOH}$ ile değiştiriniz.

Her metil karbonu altı elektronluk bir yükseltgenme geçirir; böylece **E** molekülü başına 36 elektron verilir. Denkleştirilmiş yükseltgenme yarı tepkimesi şöyledir:



Bu yarı tepkime, asidik ortamda permanganatın indirgenmesiyle birleştirildiğinde şu tepkime elde edilir:

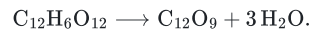


Üç komşu karboksil grubu çiftinin dehidrasyonu **G**, **mellitik trianhidrit**, C_{12}O_9 'u verir:

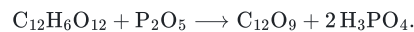


G'yi çizmek için merkezdeki benzen halkasını koruyunuz ve 1, 2, 3, 4 ve 5, 6 konumlarındaki karboksil çiftlerinden halkalı anhidritler oluşturunuz. Her çift, $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ bağlantısını içeren ve benzen halkasının bir kenarına kaynaşmış beş üyeli bir halkaya dönüşür. 120° 'lik dönme, üç anhidrit halkasını birbirine dönüştürür ve merkezdeki halkaya dik üç katlı bir eksen ortaya çıkarır.

Biçimsel olarak **F**, üç su molekülü kaybeder:



Bu su moleküllerinin su çekici madde tarafından alınması da hesaba katıldığında net denklem şöyledir:



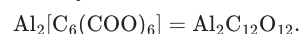
G'nin oksijen yüzdesi şöyledir:

$$w_{\text{O}} = \frac{9(16.00)}{12(12.01) + 9(16.00)} (100\%) = 49.9792\% \approx 49.98\%.$$

Böylece hem element bileşimi hem de simetri verilenlerle uyumludur.

1.6

Mellitik asit altı proton verebilen bir asittir. Tüm protonlarını kaybetmiş anyonunun yükü 6— olduğundan, alüminyum(III) ile yük dengesi şu susuz tuzu verir:



Molar kütlesi şöyledir:

$$M_{\text{susuz}} = 2(26.98) + 12(12.01) + 12(16.00) = 390.08 \text{ g mol}^{-1}.$$

İlk kütle kaybı dehidrasyondur:

$$\begin{aligned} m_{\text{su}} &= 10.00 - 5.75 = 4.25 \text{ g}, \\ n_{\text{su}} &= \frac{4.25}{18.016} = 0.2359 \text{ mol}. \end{aligned}$$

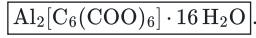
Susuz tuzun madde miktarı şöyledir:

$$n_{\text{tuz}} = \frac{5.75}{390.08} = 0.0147406 \text{ mol.}$$

Dolayısıyla formül birimi başına su molekülü sayısı şöyledir:

$$x = \frac{0.235901}{0.0147406} = 16.0036 \approx \boxed{16}.$$

Buna göre taş, alüminyum mellitat heksadekahidrat olan **mellittir**:

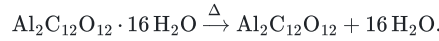


Formül biriminin bileşimini gösteren SMILES ifadesi şöyledir:

[Al+3].[Al+3].O=C([O-])C1C(=O)[O-]C(C(=O)[O-])C(C(=O)[O-])C1C(=O)[O-].O.O.O.O.O.O.O.O.O.O.O.O.O.O.O.O.O

Bu gösterim iki alüminyum iyonunu, mellitat anyonunu ve on altı su molekülünü verir; bunların katı hâldeki koordinasyonunu tanımlamaz.

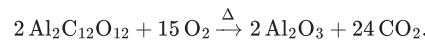
Dehidrasyon denklemi şöyledir:



Havada organik anyon yükseltgenir ve geriye **H, alüminyum oksit**, Al_2O_3 kalır:

[Al+3].[Al+3].[O-2].[O-2].[O-2]

Denkleştirilmiş yükseltgenme tepkimesi şöyledir:



Dolayısıyla

$$M_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2(26.98) + 3(16.00) = 101.96 \text{ g mol}^{-1}.$$

$$M_{\text{taş}} = 390.08 + 16(18.016) = 678.336 \text{ g mol}^{-1},$$

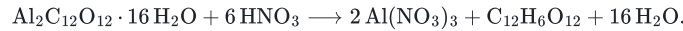
kullanılarak, 10.00 g örnekten elde edilmesi beklenen iki kalıntı kütlesi şöyle bulunur:

$$m_{\text{susuz}} = 10.00 \frac{390.08}{678.336} = 5.7505 \text{ g} \approx 5.75 \text{ g},$$

$$m_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 10.00 \frac{101.96}{678.336} = 1.5031 \text{ g} \approx 1.50 \text{ g}.$$

Her ikisi de ölçülen platolarla uyumludur. İkinci kütle kaybı **net** bir kayıptır: karbondioksit çıkarken havadan oksijen alınır.

Daha önce nitrik asitte gerçekleşen çözünme de bu formülle tutarlıdır:



Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

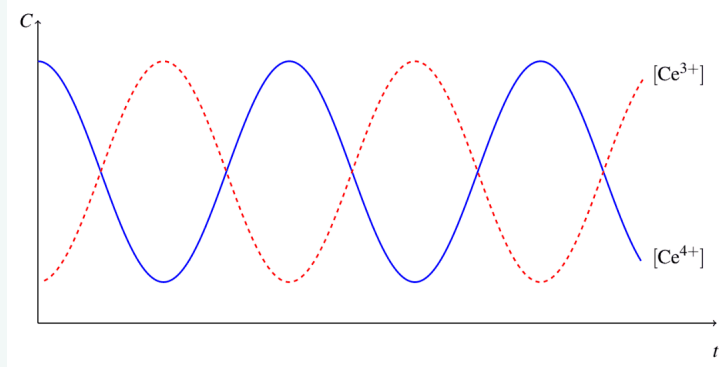
Soru 2: Belousov-Zhabotinsky tepkimesinin kinetiği

T2. Belousov-Zhabotinsky tepkimesinin kinetiği

6%

2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	Σ
2	11	4	2	9	4	3	35

KBrO_3 , $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ (malonik asit, –MA), $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ ve H_2SO_4 kimyasalları karıştırıldığında, Ce türlerinin derişimi, C , salınım yapar ve çözeltinin rengi sarı (Ce^{4+} nedeniyle) ile renksiz (Ce^{3+} nedeniyle) arasında gidip gelir. Aşağıda şematik bir gösterim verilmiştir:



2.1 — 2.0 puan

Belousov-Zhabotinsky tepkimesinin (BZ tepkimesi) toplam denkleştirilmiş tepkime denklemini **yazınız**. Not: Bu tepkimede MA, CO_2 'ye yükseltgenir; BrO_3^- , Br^- 'ye indirgenir ve Ce(IV) katalizördür.

BZ tepkimesinin mekanizması aşağıda gösterilmiştir (BMA – $\text{CHBr}(\text{COOH})_2$):

Process A	$\begin{cases} (1) \text{HBrO}_2 + \text{BrO}_3^- + \text{H}^+ \xrightarrow{k_1} 2\text{BrO}_2 + \text{H}_2\text{O} \\ (2) \text{BrO}_2 + \text{Ce}^{3+} + \text{H}^+ \xrightarrow{k_2} \text{HBrO}_2 + \text{Ce}^{4+} \\ (3) 2\text{HBrO}_2 \xrightarrow{k_3} \text{BrO}_3^- + \text{HBrO} + \text{H}^+ \end{cases}$
Process B	$\begin{cases} (4) \text{HBrO}_2 + \text{Br}^- + \text{H}^+ \xrightarrow{k_4} 2\text{HBrO} \\ (5) \text{BrO}_3^- + \text{Br}^- + 2\text{H}^+ \xrightarrow{k_5} \text{HBrO} + \text{HBrO}_2 \\ (6) \text{HBrO} + \text{MA} \xrightarrow{k_6} \text{BMA} + \text{H}_2\text{O} \end{cases}$
Process C	$(7) \text{Ce}^{4+} + \text{BMA} \xrightarrow{k_7} \text{Ce}^{3+} + \text{Br}^- + \text{other products}$

$k_1 = 1.0 \times 10^4 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$
$k_2 = 6.2 \times 10^4 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$
$k_3 = 4.0 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$k_4 = 2.0 \times 10^9 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$
$k_5 = 2.1 \text{ M}^{-3} \text{ s}^{-1}$
$k_6 = 8.2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$k_7 = 1.0 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

BZ tepkimesinde **C süreci** sürekli gerçekleşirken **A ve B süreçleri** dönüşümlü olarak gerçekleşir.

Şunları varsayınız:

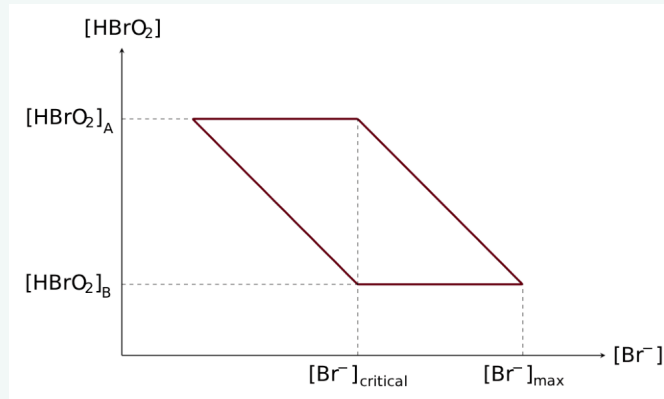
- **A süreci** gerçekleşirken çözelti sarıdır ve **B süreci** pratikte gerçekleşmez;
- **B süreci** gerçekleşirken çözelti renksizdir ve **A süreci** pratikte gerçekleşmez;
- $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0.06 \text{ M}$, $[\text{MA}]_0 = 0.1 \text{ M}$, $[\text{H}^+]_0 = 0.8 \text{ M}$, $[\text{Ce}^{4+}]_0 = 0.001 \text{ M}$;
- reaktanların derişimleri (Ce^{4+} hariç) ve pH, BZ tepkimesi boyunca sabit tutulur.

2.2 — 11.0 puan

Kararlı hâl yaklaşımını kullanarak **A ve B süreçlerinde** HBrO_2 'nin kararlı molar derişimlerini, $[\text{HBrO}_2]_A$ ve $[\text{HBrO}_2]_B$, **hesaplayınız**.

$[\text{HBrO}_2]_A$ ve $[\text{HBrO}_2]_B$ 'yi hesaplamadıysanız, sonraki hesaplamalar için $[\text{HBrO}_2]_A = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$ ve $[\text{HBrO}_2]_B = 1 \times 10^{-10} \text{ M}$ değerlerini kullanabilirsiniz.

BZ tepkimesi sırasında HBrO_2 ve Br^- derişimleri birbirleriyle sıkı bir ilişki içinde salınım yapar; bu durum, $[\text{HBrO}_2]$ 'nin $[\text{Br}^-]$ 'ye karşı çizildiği faz portresinde şematik olarak gösterilmiştir:



Burada $[\text{Br}^-]_{\max}$, Br^- 'nin en yüksek derişimi; $[\text{Br}^-]_{\text{critical}}$ ise süreçler arasında **A'dan B'ye** veya **B'den A'ya** geçişin gerçekleştiği kritik derişimdir. **A sürecinden B sürecine** geçilebilmesi için (4) numaralı elementer basamağın tepkime hızı, (1) numaralı elementer basamağın tepkime hızını aşmalıdır; ters yöndeki geçiş için de bunun tersi geçerlidir.

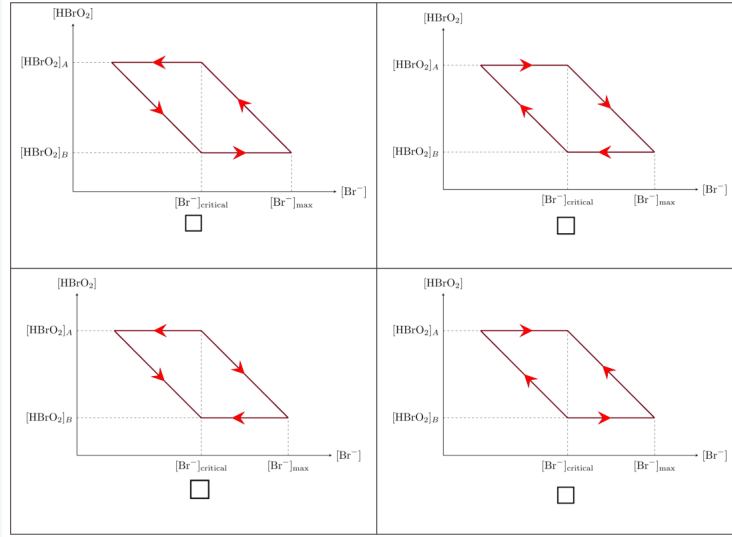
2.3 — 4.0 puan

$[\text{Br}^-]_{\text{critical}}$ 'i **hesaplayınız**.

$[\text{Br}^-]_{\text{critical}}$ 'i hesaplamadıysanız, sonraki hesaplamalar için $[\text{Br}^-]_{\text{critical}} = 1 \times 10^{-7} \text{ M}$ değerini kullanınız.

2.4 — 2.0 puan

$[\text{HBrO}_2]$ 'nin $[\text{Br}^-]$ 'ye karşı çizildiği faz portresinde, $[\text{HBrO}_2]$ ve $[\text{Br}^-]$ derişimleri zamanla **hangi yönde** değişir? Doğru kutuyu **işaretleyiniz**.



Sistem, $[\text{HBrO}_2]$ 'nin $[\text{Br}^-]$ 'ye karşı çizildiği faz portresini sabit bir hızla dolaşmaz; yani $[\text{Br}^-]$ derişimi, $[\text{Br}^-]_{\text{max}} = 7.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ 'dan $[\text{Br}^-]_{\text{critical}}$ 'e yavaşça azalır, ardından neredeyse anında yeniden $[\text{Br}^-]_{\text{max}}$ 'a ulaşır.

2.5 — 9.0 puan

Verilere dayanarak BZ tepkimesinin salınım periyodunu, τ , saniye cinsinden **hesaplayınız**.

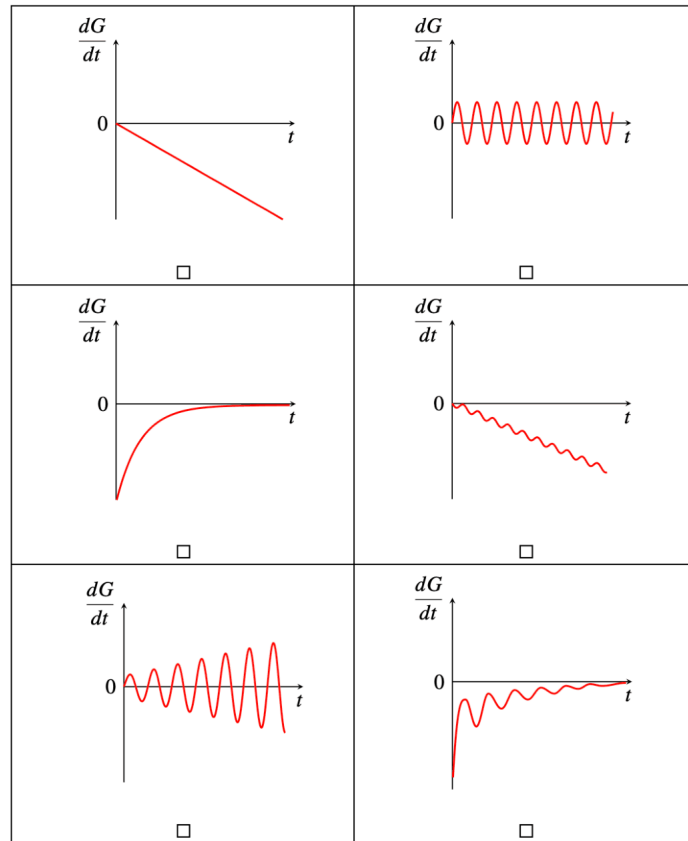
2.6 — 4.0 puan

BZ tepkimesinin gerçekleştiği **açık** bir sisteme aşağıdaki (1-4) işlemleri uygulanırsa etkileri ne olur? Her durum için (a-e) kutularından yalnızca birini **işaretleyiniz**.

- | | |
|--|---|
| 1. A süreci sırasında az miktarda Ce^{4+} eklenmesi. | [a] A sürecini uzatır |
| 2. B süreci sırasında az miktarda Ag^+ eklenmesi. | [b] B sürecini uzatır |
| 3. B süreci sırasında az miktarda Br^- eklenmesi. | [c] A süreci, B sürecine geçer |
| 4. Sürekli Br^- eklenmesi. | [d] B süreci, A sürecine geçer |
| | [e] salınımlar durur |

2.7 — 3.0 puan

Hangi grafik, salınımlı bir tepkimenin gerçekleştiği **kapalı** bir sistemin Gibbs enerjisinin değişim hızını $\left(\frac{dG}{dt}\right)$ nitel olarak gösterir? Doğru kutuyu **işaretleyiniz**.



Cevaplar

- **2.1:** $3 \text{CH}_2(\text{COOH})_2 + 4 \text{BrO}_3^- \longrightarrow 9 \text{CO}_2 + 4 \text{Br}^- + 6 \text{H}_2\text{O}$.
- **2.2:** $[\text{HBrO}_2]_{\text{A}} = \boxed{6.0 \times 10^{-6} \text{ M}}$; $[\text{HBrO}_2]_{\text{B}} = \boxed{5.0 \times 10^{-11} \text{ M}}$.
- **2.3:** $[\text{Br}^-]_{\text{critical}} = \boxed{3.0 \times 10^{-7} \text{ M}}$.
- **2.4:** 2.4 için cevap kâğıdındaki şeklin **sağ üst diyagramı: saat yönünde** dolaşım.
- **2.5:** $\tau \approx \boxed{48 \text{ s}}$.
- **2.6:** Beklenen seçenekler: aşağıda açıklandığı üzere, pertürbasyonun yeterince güçlü olması koşuluyla **1–c; 2–d; 3–b; 4–e**.
- **2.7:** 2.7 için cevap kâğıdındaki şeklin **sağ alt grafiği: dG/dt , sıfırın altında sönümlü salınımlar** yapar ve sıfıra yaklaşır.

Çözüm

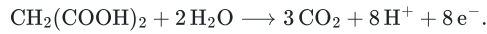
Aşağıda kullanılan türlerin adları ve SMILES gösterimleri şöyledir.

Tür	Adı	SMILES
$\text{CH}_2(\text{COOH})_2$, MA	Malonik asit	<chem>O=C(O)CC(=O)O</chem>
$\text{CHBr}(\text{COOH})_2$, BMA	Bromomalonik asit	<chem>O=C(O)C(Br)C(=O)O</chem>
BrO_3^-	Bromat iyonu	<chem>[O-][Br](=O)=O</chem>
Br^-	Bromür iyonu	<chem>[Br-]</chem>
HBrO_2	Bromöz asit	<chem>O[Br]=O</chem>
HBrO	Hipobromöz asit	<chem>OBr</chem>
$\text{BrO}_2^\bullet$	Brom dioksit radikali	<chem>O=[Br]=O</chem>
CO_2	Karbon dioksit	<chem>O=C=O</chem>
H_2O	Su	<chem>O</chem>
H^+	Hidrojen iyonu (proton)	<chem>[H+]</chem>
Ce^{4+}	Seryum(IV) iyonu	<chem>[Ce+4]</chem>
Ce^{3+}	Seryum(III) iyonu	<chem>[Ce+3]</chem>
Ag^+	Gümüş(I) iyonu	<chem>[Ag+]</chem>
AgBr	Gümüş bromür	<chem>[Ag+] . [Br-]</chem>

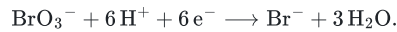
Gümüş bromürün SMILES gösterimi, katının kristal örgüsünü değil, onu oluşturan iyonları belirtir. İyonik SMILES gösterimleri solvasyonu göstermez.

2.1

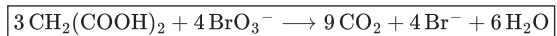
Bir malonik asit molekülünün üç karbon dioksit molekülüne tamamen yükseltgenmesiyle sekiz elektron açığa çıkar:



Bromatın bromüre indirgenmesinde altı elektron tüketilir:



Yükseltgenme yarı tepkimesini 3 ile, indirgenme yarı tepkimesini ise 4 ile çarpınız. 24 elektron, 24 hidrojen iyonu ve her iki tarafta ortak bulunan su sadeleştirildiğinde şu denklem elde edilir:



Seryum, yükseltgenme basamakları arasında döngüsel olarak dönüşür ve yeniden oluşur; bu nedenle net denklemde yer almaz.

2.2

Şu tanımları yapalım:

$$\begin{aligned} x &= [\text{HBrO}_2], & r &= [\text{BrO}_2^\bullet], & b &= [\text{Br}^-], \\ a &= [\text{BrO}_3^-] = 0.06 \text{ M}, & h &= [\text{H}^+] = 0.8 \text{ M}. \end{aligned}$$

v_i , i numaralı elementer basamağın tepkime hızını gösterebilir; stokiometrik çarpanlar türlerin madde denkliklerine ayrıca dâhil edilsin.

A süreci için,

$$v_1 = k_1 x a h, \quad v_2 = k_2 r [\text{Ce}^{3+}] h, \quad v_3 = k_3 x^2.$$

Brom dioksit radikale kararlı hâl yaklaşımı uygulandığında şu sonuç elde edilir:

$$\frac{dr}{dt} = 2v_1 - v_2 \simeq 0 \quad \Longrightarrow \quad v_2 = 2v_1.$$

Bromöz asidin madde denkliği şöyledir:

$$\frac{dx}{dt} = -v_1 + v_2 - 2v_3 \simeq 0.$$

v_3 'ün önündeki 2 çarpanı zorunludur: (3) numaralı basamağın her gerçekleşmesinde iki bromöz asit molekülü tüketilir. $v_2 = 2v_1$ yerine yazıldığında,

$$k_1 x a h - 2k_3 x^2 = 0.$$

Dolayısıyla, etkin A sürecine karşılık gelen sıfırdan farklı kararlı derişim şöyledir:

$$x_A = \frac{k_1 a h}{2k_3}.$$

Sayısal olarak,

$$x_A = \frac{(1.0 \times 10^4 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1})(0.06 \text{ M})(0.8 \text{ M})}{2(4.0 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1})} = \boxed{6.0 \times 10^{-6} \text{ M}}.$$

B sürecinde, (5) numaralı basamak bromöz asit üretir, (4) numaralı basamak ise onu tüketir:

$$v_4 = k_4 x b h, \quad v_5 = k_5 a b h^2.$$

Böylece,

$$\frac{dx}{dt} = v_5 - v_4 \simeq 0,$$

ve sıfırdan farklı b ve h çarpanları sadeleştirildiğinde,

$$x_B = \frac{k_5 a h}{k_4}.$$

Buradan,

$$x_B = \frac{(2.1 \text{ M}^{-3}\text{s}^{-1})(0.06 \text{ M})(0.8 \text{ M})}{2.0 \times 10^9 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}} = 5.04 \times 10^{-11} \text{ M} \approx \boxed{5.0 \times 10^{-11} \text{ M}}.$$

2.3

Geçiş eşiğinde (1) ve (4) numaralı basamakların hızları eşittir:

$$k_1 x a h = k_4 x b_{\text{critical}} h.$$

x ve h sadeleştirildiğinde şu sonuç elde edilir:

$$b_{\text{critical}} = \frac{k_1 a}{k_4} = \frac{1.0 \times 10^4}{2.0 \times 10^9} (0.06 \text{ M}) = \boxed{3.0 \times 10^{-7} \text{ M}}.$$

Bu derişimin altında (1) numaralı basamak baskındır ve A sürecini destekler. Üzerinde ise (4) numaralı basamak baskındır ve B sürecini destekler.

2.4

A süreci sırasında çözelti kayda değer miktarda seryum(IV) içerir; bu nedenle C süreci bromür üretir. Sistem B sürecine geçene kadar bromür derişimi üst dal boyunca artar.

B süreci sırasında bromöz asit derişimi düşük kalırken bromür tüketilir. Bromür derişimi geçiş eşiğine düşüp A süreci yeniden başlayana kadar sistem alt dal boyunca sola doğru ilerler.

Dolayısıyla oklar şu yönleri göstermelidir:

- üst yatay kenar boyunca sağa;
- sağdaki eğik kenar boyunca aşağıya ve sağa;
- alt yatay kenar boyunca sola;
- soldaki eğik kenar boyunca yukarıya ve sola.

Bu, **2.4 için cevap kâğıdındaki şeklin sağ üst diyagramında** gösterilen **saat yönünde dolaşımdır**.

2.5

Periyodu esas olarak B süreci sırasında bromür derişiminin yavaşça azalması belirler. Ardından en yüksek derişime dönüşün ihmal edilebilir bir sürede gerçekleştiği kabul edilir.

B sırasında bromürün tam madde denkliği şöyledir:

$$\frac{db}{dt} = -v_4 - v_5 + v_7.$$

Soruda öngörülen yaklaşımda, renksiz B evresinde çok az seryum(IV) bulunur; dolayısıyla

$$v_7 = k_7 [\text{Ce}^{4+}] [\text{BMA}]$$

bu yavaş evre boyunca ihmal edilir. Kararlı hâl hesabından $v_4 = v_5$ elde edilir. Bu nedenle,

$$\frac{db}{dt} \simeq -2v_5 = -2k_5 a h^2 b.$$

Hem (4) hem de (5) numaralı basamak bromür tüketir; 2 çarpanı buradan gelir.

Etkin birinci dereceden azalma sabiti şöyledir:

$$k_{\text{eff}} = 2k_5 a h^2 = 2(2.1 \text{ M}^{-3}\text{s}^{-1})(0.06 \text{ M})(0.8 \text{ M})^2 = 0.16128 \text{ s}^{-1}.$$

İntegrasyonla şu ifade elde edilir:

$$b(t) = b_{\text{max}} e^{-k_{\text{eff}} t}.$$

$b(\tau) = b_{\text{critical}}$ alınırsa,

$$\tau \simeq \frac{1}{k_{\text{eff}}} \ln \left(\frac{b_{\text{max}}}{b_{\text{critical}}} \right).$$

Böylece,

$$\tau = \frac{\ln\left(\frac{7.0 \times 10^{-4}}{3.0 \times 10^{-7}}\right)}{0.16128 \text{ s}^{-1}} = 48.0844 \text{ s} \approx \boxed{48 \text{ s}}.$$

2.6

1. A süreci sırasında seryum(IV) eklenmesi: (c).

$[\text{Ce}^{4+}]$ 'nin artırılması C sürecini ve dolayısıyla bromür üretimini hızlandırır. Bu, bromür derişimini kritik derişimin üzerine çıkarırsa (4) numaralı basamağın hızı (1) numaralı basamağın hızını aşar ve **A süreci B sürecine geçer**.

2. B süreci sırasında gümüş(I) eklenmesi: (d).

Gümüş(I), bromürü çöktürerek ortamdaki uzaklaştırır:



Bromür derişimi kritik derişimin altına düşerse (1) numaralı basamak baskın hâle gelir ve **B süreci A sürecine geçer**.

3. B süreci sırasında bromür eklenmesi: (b).

Bromür derişimi geçiş eşiğinin daha da üzerine çıkar. Bromürün tüketilerek derişiminin bu eşiğe düşmesi için daha fazla zaman gerekir; dolayısıyla bu ekleme **B sürecini uzatır**.

4. Sürekli bromür eklenmesi: (e).

Yeterli miktarda sürekli bromür beslemesi, bromür derişimini kritik derişimin üzerinde tutarak B sürecini sürdürür ve dönüşümlü geçişleri önler. **Salınımlar durur**.

2.7

Sabit sıcaklık ve basınçta kendiliğinden tepkime veren kapalı bir sistem için,

$$\frac{dG}{dt} \leq 0.$$

Gibbs enerjisinin kendisi azalmaya devam ederken derişimler salınım yapabilir ve Gibbs enerjisinin azalma hızı değişebilir. Dengeye yaklaşıldıkça,

$$\frac{dG}{dt} \rightarrow 0.$$

Dolayısıyla beklenen grafik, dG/dt 'de sıfırın altında kalan ve eğri sıfıra yaklaştıkça küçülen salınımlar gösterir: **2.7 için cevap kâğıdındaki şeklin sağ alt grafiği**.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 3: Retiküler Kimyaya Giriş

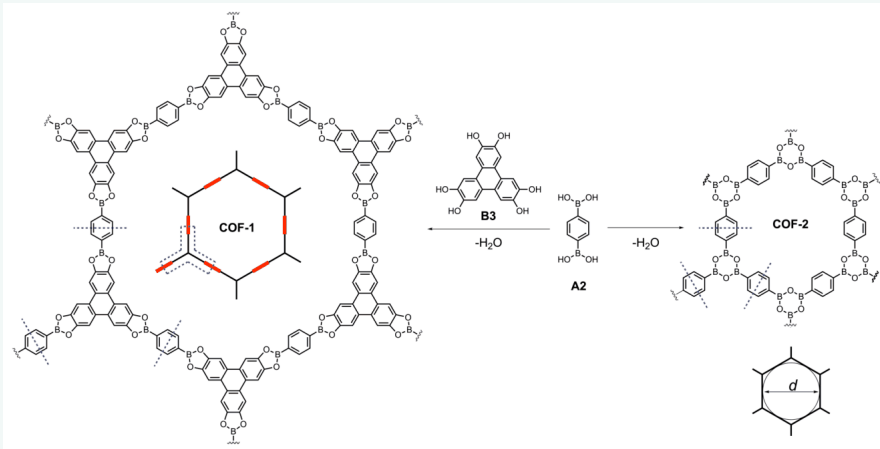
T3. Retiküler Kimyaya Giriş

7%

3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	Σ
2	3	23	12	6	12	5	63

Kovalent organik kafesler (COF'lar), organik öncüller arasındaki tepkimelerle kovalent bağlar oluşturarak iki veya üç boyutlu yapılar meydana getiren ve böylece gözenekli, kristal malzemeler veren bir polimer sınıfıdır. Boronat ester ve boroksin halkalarıyla oluşan, bal peteği tipindeki iki boyutlu COF'lara ait iki örnek aşağıdaki şekilde gösterilmiştir (tekrar birimleri kesikli çizgilerle belirtilmiştir).

Tüm COF topolojisi şekillerinde siyah ve kırmızı kalın çizgiler farklı yapı taşlarını temsil eder.



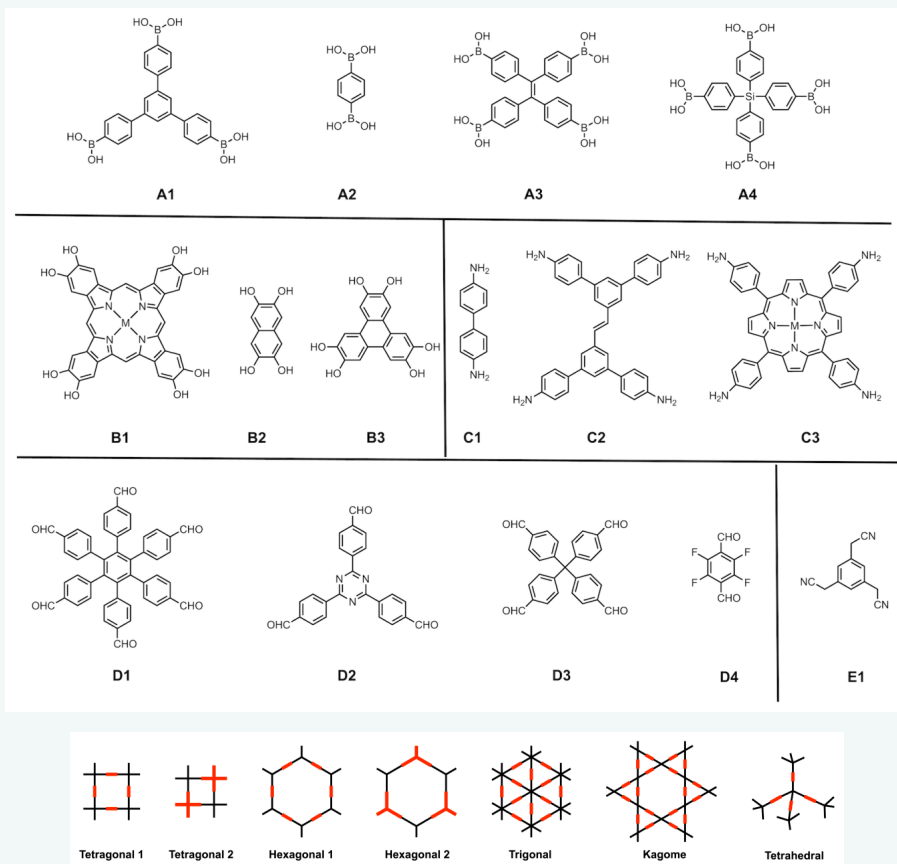
3.1 COF-1'in basit formülünü belirleyiniz ve COF-1'deki karbonun kütlece yüzdesini (% , virgülden sonra iki basamakla) hesaplayınız. **2.0 puan**

3.2 Aşağıdaki varsayımları kullanarak COF-2'nin bal peteğinin iç çapını, d , Å cinsinden hesaplayınız: **3.0 puan**

- C—C/C=C (arenler) = 1.39 Å
- C—B = 1.56 Å

- B–O = 1.38 Å
- Bir altıgenin içine çizilen teğet çemberin çapının, d , $d = \sqrt{3}a$ bağıntısıyla verildiğine dikkat ediniz; burada a , altıgenin kenar uzunluğudur.
- Bağlayıcıların genişliğini ihmal ediniz.

Aşağıda gösterilen yapılar iki ve üç boyutlu COF'lar oluşturabilir. Bu soru için yalnızca kondenzasyon tepkimeleri yoluyla boronat esterleri, iminler ve C=C bağları içeren COF'ların oluşumunu dikkate alınız. **A–E**, farklı fonksiyonel gruplara sahip bileşik sınıflarını temsil etmektedir.

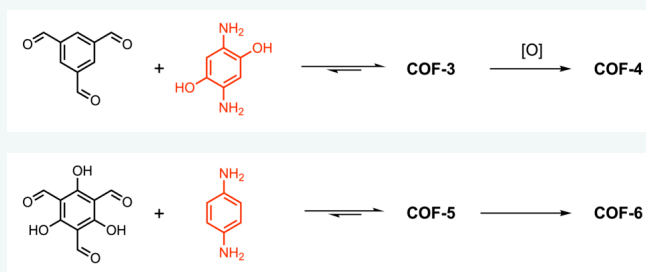


Tetragonal, *Tetragonal*; **Hexagonal**, *Hekzagonal*; **Trigonal**, *Trigonal*; **Kagome**, *Kagome*; **Tetrahedral**, *Tetrahedral* anlamına gelir.

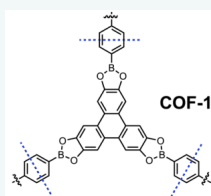
3.3 Tablodaki tüm hücreleri, yukarıda gösterilen topolojileri veren yeni monomer kombinasyonu örnekleriyle veya o topolojiyi sağlayan başka bir kombinasyon bulunmadığından eminseniz “XXX” ile doldurunuz. Hem kombinasyonlar hem de “XXX” girdileri puanlandırılacaktır. Yanlış cevaplar (hem kombinasyonlar hem de “XXX” girdileri) puan kaybına neden olacaktır. Boş bırakılan tablo hücreleri puanlandırılmayacaktır. **23.0 puan**

Tetragonal 1	Tetragonal 2	Hekzagonal 1	Hekzagonal 2	Trigonal	Kagome	Tetrahedral
■	■	A2 + B3	E1 + D2	■	C2 + D4	■

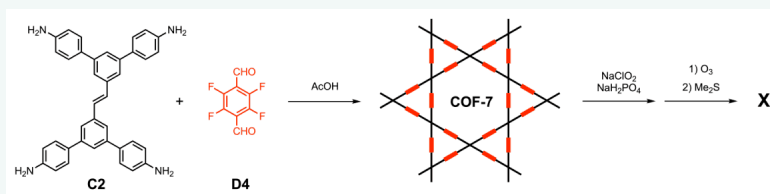
İmin esaslı COF'lar kolayca sentezlenebilmekle birlikte, kuvvetli asidik ve bazik koşullarda hidrolize de duyarlıdır. Aldehit veya amin monomerlerine hidroksi gruplarının eklenmesi bu sorunu giderebilir. **COF-3**'ün IR spektrumu imin fonksiyonel grubuna karşılık gelen gerilme bantları içerirken **COF-4**'ünki içermemiştir. **COF-4**, farklı bir tür C=N bağı içerir ve element analizi, **COF-3**'e göre tek değişimin tekrar birimi başına ilave altı hidrojen atomunun kaybı olduğunu ortaya koymuştur. **COF-5**, IR spektrumunda imin gerilme bantları bulunmayan **COF-6**'ya tersinmez biçimde izomerleşir.



3.4 **COF 3–6**'nın tekrar birimlerini çiziniz. Aşağıda **COF-1** için gösterildiği gibi, her tekrar biriminin sınırlarını kesikli çizgiyle belirtiniz. **12.0 puan**

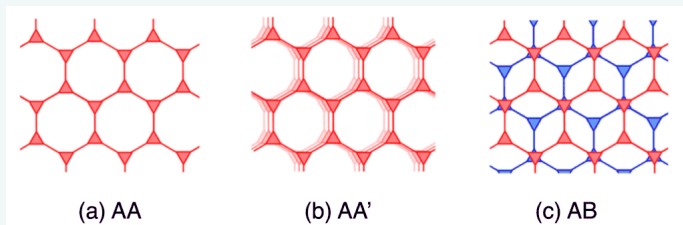


Makrohalkalı **X**, **COF-7 (C2 + D4)**'ün sentez sonrası modifikasyonunu izleyen parçalanmayla sentezlenmiştir.



3.5 Makrohalkalı **X**'in en küçük tekrar birimini çiziniz. **6.0 puan**

π - π etkileşimleri, COF tabakalarının farklı istiflenme biçimleri oluşturmaya yol açar; bunlardan bazıları aşağıda gösterilmiştir.

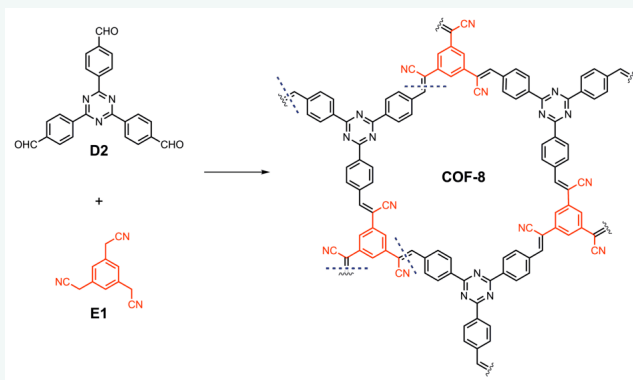


İstiflenme geometrisine bağlı olarak etkileşim enerjisi aşağıda gösterildiği gibi farklılık gösterebilir.

$E / \text{kJ mol}^{-1}$	

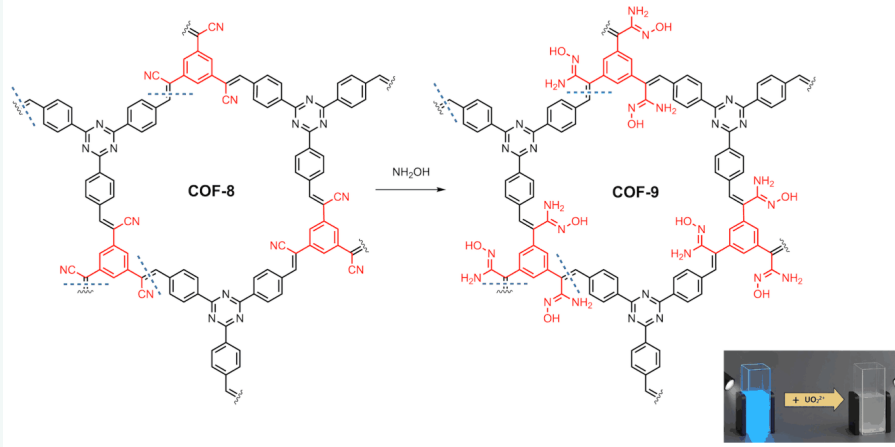
Etkileşim geometrisi	$E / \text{kJ mol}^{-1}$	$E / \text{kJ mol}^{-1}$
benzen ($X = \text{CH}$) – benzen (b-b)	-7.9	-12.6
benzen-triazin ($X = \text{N}$) (b-t)	-49.8	-55.6
triazin-triazin (t-t)	-6.7	-16.7

(**E1 + D2**)'den sentezlenen **COF-8**, olağanüstü kararlılığıyla dikkat çeker. İki tabakalı bir **COF-8** yapısının hafifçe kaydırılmış **AA'** biçiminde, bir tekrar birimine ait iki tabaka arasındaki π - π istiflenme etkileşim enerjisi $-67.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ 'dir.



3.6 **AA**, **AB** ve **AB'** düzenlenmeleri için **COF-8**'in bir tekrar birimine ait iki tabaka arasındaki π - π istiflenme enerjisini hesaplayınız. π - π istiflenmesinin yalnızca aromatik birimler arasında gerçekleştiğini varsayınız. **12.0 puan**

COF-8'den elde edilen **COF-9**, UO_2^{2+} iyonlarını absorplar ve floresansını kaybeder. Bir deneyde, 5.000 mg **COF-9**'un 19.90 mg dm^{-3} derişimindeki UO_2^{2+} çözeltisinde (200.0 mL) oluşturduğu süspansiyon, dengeye ulaşıldıktan sonra süzölmüştür. Son UO_2^{2+} derişimi 9.225 mg dm^{-3} olmuştur.



3.7 COF-9'un belirli bir sıcaklıktaki denge absorpsiyon kapasitesini (q_e) mg g^{-1} cinsinden hesaplayınız. Gözenek başına absorplanan UO_2^{2+} iyonu sayısını belirtiniz. Uranyumun tamamının UO_2^{2+} iyonları hâlinde bulunduğunu varsayınız. **5.0 puan**

Elementlerin Periyodik Tablosu

1																		18																			
1 H 1.008		2																2 He 4.003																			
3 Li 6.94		4 Be 9.01																5 B 10.81		6 C 12.01		7 N 14.01		8 O 16.00		9 F 19.00		10 Ne 20.18									
11 Na 22.99		12 Mg 24.30																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 -			
</																																					

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 3.1:** Basit formül $\text{C}_9\text{H}_4\text{BO}_2$; karbonun kütlece yüzdesi 69.77% .
- 3.2:** $d = 15.00 \text{ Å}$.
- 3.3:** İki boş satırı aşağıdaki gibi doldurunuz:

Tetragonal 1	Tetragonal 2	Hekzagonal 1	Hekzagonal 2	Trigonal	Kagome	Tetrahedral
A2 + B1	XXX	A1 + B2	A1 + B3	C1 + D1	A3 + B2	A4 + B2
C3 + D4	XXX	C1 + D2	XXX	XXX	XXX	C1 + D3

- 3.4:** COF-3: hidroksi sübtitüe imin kafesi; COF-4: benzobisoksazol kafesi; COF-5: enol-imin kafesi; COF-6: β -ketoenamin kafesi. Bunların kesin bağlanma düzenleri, SMILES parçaları ve tekrar sınırları aşağıda verilmiştir.
- 3.5:** En küçük tekrar birimi, amit bağlarıyla birleşmiş bir **3,5-bis(4-aminofenil)benzaldehit türevi birim** ve bir **tetraflorotereftaloil birimi** içerir. Formülü $\text{C}_{27}\text{H}_{14}\text{F}_4\text{N}_2\text{O}_3$, bağlanma noktalarını gösteren SMILES gösterimi ise $[\text{*}:1]\text{Nc1ccc(cc1)-c1cc(C=O)cc(c1)-c1ccc(cc1)NC(=O)c1c(F)c(F)c(c(F)c1F)C(=O)[\text{*}:2]$ şeklindedir.
- 3.6:** Tekrar birimi çifti başına $E_{\text{AA}} = -38.3$, $E_{\text{AB}} = -49.8$, $E_{\text{AB}'} = -55.6 \text{ kJ mol}^{-1}$.

- 3.7: $q_e = 427.0 \text{ mg g}^{-1}$; gözenek başına yaklaşık bir UO_2^{2+} iyonu.

Çözüm

Aşağıdaki yapısal SMILES gösterimlerinde [*], kafesin geri kalanına bağlanmayı belirtir. Bunlar sonlu yapısal parçalarlardır: sıradan SMILES gösterimi tek başına sonsuz periyodik bir kafesi veya onun kesikli tekrar sınırlarını tanımlamaz. Kondenzasyonlarda ayrılan suyun SMILES gösterimi O'dur.

3.1 — COF-1'in bileşimi

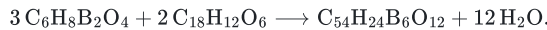
Monomerler şunlardır:

- **A2, benzen-1,4-diboronik asit**, $\text{C}_6\text{H}_8\text{B}_2\text{O}_4$: OB(O)c1ccc(B(O)O)cc1.
- **B3, trifenilen-2,3,6,7,10,11-heksol**, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_6$: Oc1cc2c(cc1O)c1cc(O)c(O)cc1c1cc(O)c(O)cc21.

Her B3 molekülü üç katekol grubu içerirken A2 iki boronik asit grubu içerir. Dolayısıyla stokiyometrik oranları şöyledir:

$$n(\text{A2}) : n(\text{B3}) = 3 : 2.$$

Her halkalı boronat esterinin oluşumunda iki su molekülü ayrılır. Dolayısıyla bu tür altı bağlantı şu sonucu verir:



Buradaki ürün formülü, tek başına bir molekülü değil, kafesin bileşimini belirtir. Alt indislerin altıya bölünmesiyle şu elde edilir:



Verilen atom kütleleri kullanıldığında,

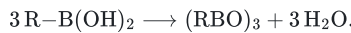
$$M = 9(12.01) + 4(1.008) + 10.81 + 2(16.00) = 154.932 \text{ g mol}^{-1}.$$

Buna göre,

$$w_C = \frac{9(12.01)}{154.932} \times 100\% = \boxed{69.77\%}.$$

3.2 — COF-2'nin iç çapı

COF-2, süstitüe halkası [*]B1OB([*])OB([*])O1 ile gösterilebilen **boroksin düğümleri** içerir. Bunların oluşumu aşağıdaki denkleştirilmiş kondenzasyon tepkimesine göre gerçekleşir:



Boroksin halkası çizimdeki gibi düzgün bir altıgen olarak ele alındığında, merkezinden bor atomuna olan uzaklık kenar uzunluğuna, yani 1.38 Å'e eşittir. Düzgün bir benzen halkasında karşılıklı karbon atomları arasındaki uzaklık, kenar uzunluğunun iki katıdır.

Dolayısıyla iki komşu boroksin merkezi arasındaki uzaklık, yani bal peteğinin kenar uzunluğu, şöyledir:

$$\begin{aligned} a &= 2r_{\text{B-O}} + 2r_{\text{C-B}} + 2r_{\text{C-C}} \\ &= 2(1.38) + 2(1.56) + 2(1.39) \\ &= 8.66 \text{ Å}. \end{aligned}$$

İstendiği gibi bağlayıcı genişliği ihmal edildiğinde,

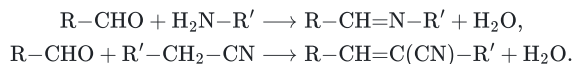
$$d = \sqrt{3}a = \sqrt{3}(8.66) = \boxed{15.00 \text{ Å}}.$$

3.3 — Monomer kombinasyonları ve topoloji

İzin verilen tamamlayıcı fonksiyonel gruplar şunlardır:

Kombinasyon	Oluşan bağlantı	Kondenzasyon stokiyometrisi
A + B	Halkalı boronat ester	Bir boronik asit grubu + bir katekol grubu tepkimeye girerken iki su molekülü ayrılır
C + D	İmin	Bir amin + bir aldehit tepkimeye girerken bir su molekülü ayrılır
E + D	Siyano süstitüe alken	Bir etkinleştirilmiş metilen grubu + bir aldehit tepkimeye girerken bir su molekülü ayrılır

Son iki tepkime şöyle yazılabilir:



Verilen çizimlerdeki idealleştirilmiş bağlantı geometrileri şunlardır:

Bağlantı geometrisi	Monomerler
Doğrusal, iki bağlantı	A2, B2, C1, D4
Trigonal, üç bağlantı	A1, B3, D2, E1
Kare, dört bağlantı	B1, C3
Kagome düzenlenmesine uygun dört bağlantı	A3, C2
Düzlemsel, altı bağlantı	D1
Tetrahedral, dört bağlantı	A4, D3

Bunlar tamamlanmış tabloyu verir:

Tetragonal 1	Tetragonal 2	Hekzagonal 1	Hekzagonal 2	Trigonal	Kagome	Tetrahedral
■	■	A2 + B3	E1 + D2	■	C2 + D4	■
A2 + B1	XXX	A1 + B2	A1 + B3	C1 + D1	A3 + B2	A4 + B2

Tetragonal 1	Tetragonal 2	Hekzagonal 1	Hekzagonal 2	Trigonal	Kagome	Tetrahedral
C3 + D4	XXX	C1 + D2	XXX	XXX	XXX	C1 + D3

Eşleştirmeler doğrudan geometriden çıkar:

- **Tetragonal 1:** doğrusal bağlayıcılarla bağlanmış kare düğümler.
- **Tetragonal 2:** her iki renkten tamamlayıcı kare düğümler gerektirir. Verilen çiftlerin hiçbiri bu koşulu sağlamaz: A3, Kagome tipi bağlantı geometrisine sahipken D3 tetrahedraldir.
- **Hekzagonal 1:** doğrusal bağlayıcılarla bağlanmış trigonal düğümler.
- **Hekzagonal 2:** dönüşümlü olarak sıralanan tamamlayıcı trigonal düğümler.
- **Trigonal:** doğrusal C1 bağlayıcıları aracılığıyla birleştirilmiş, altı bağlantılı D1 düğümleri.
- **Kagome:** A3 ve C2, uygun dört bağlantılı geometriyi sağlar; bunların uyumlu doğrusal eşleri sırasıyla B2 ve D4'tür.
- **Tetrahedral:** uyumlu doğrusal bağlayıcılar aracılığıyla birleştirilmiş tetrahedral A4 veya D3 düğümleri.

E1 + D4 de olası bir Hekzagonal 1 kombinasyonudur; yukarıda girilen iki yeni örnek, bu sütundaki kullanılabilir hücreleri zaten doldurur.

Eksiksiz olması için, bu eşleştirmelerde kullanılan monomerleri tanımlayan adlar ve SMILES gösterimleri aşağıda listelenmiştir. A2 ve B3, 3.1'de belirtilmiştir.

Etiket	Ad	SMILES
A1	1,3,5-Tris(4-boronofenil)benzen	<chem>c1(-c2ccc(B(O)O)cc2)cc(-c2ccc(B(O)O)cc2)cc(-c2ccc(B(O)O)cc2)c1</chem>
A3	1,1,2,2-Tetrakis(4-boronofenil)eten	<chem>C(=C(c1ccc(B(O)O)cc1)c1ccc(B(O)O)cc1)(c1ccc(B(O)O)cc1)c1ccc(B(O)O)cc1</chem>
A4	Tetrakis(4-boronofenil)silan	<chem>[Si](c1ccc(B(O)O)cc1)(c1ccc(B(O)O)cc1)(c1ccc(B(O)O)cc1)c1ccc(B(O)O)cc1</chem>
B1	Çevresinde dört katekol grubu taşıyan metal ftalosiyanın	Serbest baz ligandı: <chem>Oc1cc2c(cc1O)-c1nc-2nc2[nH]c(nc3nc(nc4[nH]c(n1)c1cc(O)c(O)cc41)-c1cc(O)c(O)cc1-3)c1cc(O)c(O)cc21</chem>
B2	Naftalen-2,3,6,7-tetrol	<chem>Oc1cc2cc(O)c(O)cc2cc1O</chem>
C1	Bifenil-4,4'-diamin veya benzidin	<chem>Nc1ccc(-c2ccc(N)cc2)cc1</chem>
C2	(<i>E</i>)-1,2-Bis[3,5-bis(4-aminofenil)fenil]eten	<chem>Nc1ccc(-c2cc(-c3ccc(N)cc3)cc(/C=C/c3cc(-c4ccc(N)cc4)cc(-c4ccc(N)cc4)c3)c2)cc1</chem>
C3	Metal mezo-tetrakis(4-aminofenil)porfirin	Serbest baz ligandı: <chem>Nc1ccc(-c2c3nc(c(-c4ccc(N)cc4)c4ccc([nH]4)c(-c4ccc(N)cc4)c4nc(c(-c5ccc(N)cc5)c5ccc2[nH]5)C=C4)C=C3)cc1</chem>
D1	Heksakis(4-formilfenil)benzen	<chem>c1(-c2ccc(C=O)cc2)c(-c2ccc(C=O)cc2)c(-c2ccc(C=O)cc2)c(-c2ccc(C=O)cc2)c(-c2ccc(C=O)cc2)c1-c1ccc(C=O)cc1</chem>
D2	2,4,6-Tris(4-formilfenil)-1,3,5-triazin	<chem>O=Cc1ccc(-c2nc(-c3ccc(C=O)cc3)nc(-c3ccc(C=O)cc3)n2)cc1</chem>
D3	Tetrakis(4-formilfenil)metan	<chem>C(c1ccc(C=O)cc1)(c1ccc(C=O)cc1)(c1ccc(C=O)cc1)c1ccc(C=O)cc1</chem>
D4	2,3,5,6-Tetraflorobenzen-1,4-dikarbaldehit	<chem>O=Cc1c(F)c(F)c(C=O)c(F)c1F</chem>
E1	1,3,5-Tris(siyanometil)benzen	<chem>N#CCc1cc(CC#N)cc(CC#N)c1</chem>

B1 ve C3 için şekilde metal *M*'nin kimliği belirtilmemiştir. Bu nedenle listelenen SMILES gösterimleri bunların serbest baz ligandlarını tanımlar. Gösterilen metal komplekslerinde, metalasyon sırasında içteki iki N–H protonu yer değiştirir ve *M*, yaklaşık düzlemsel bir N₄ boşluğunda içe dönük dört azot atomuna koordine olur.

3.4 — COF 3–6'nın tekrar birimleri

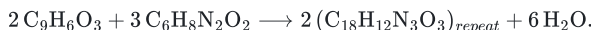
İlave başlangıç bileşikleri şunlardır:

Ad	Formül	SMILES
Benzen-1,3,5-trikarbaldehit	C ₉ H ₆ O ₃	<chem>O=Cc1cc(C=O)cc(C=O)c1</chem>
2,5-Diaminobenzen-1,4-diol	C ₆ H ₈ N ₂ O ₂	<chem>Nc1c(O)cc(N)c(O)c1</chem>
2,4,6-Trihidroksibenzen-1,3,5-trikarbaldehit	C ₉ H ₆ O ₆	<chem>O=Cc1c(O)c(C=O)c(O)c(C=O)c1O</chem>
Benzen-1,4-diamin	C ₆ H ₈ N ₂	<chem>Nc1ccc(N)cc1</chem>

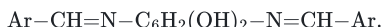
İstenen her tekrar birimi çiziminde, ortaya **üç bağlantılı bir merkez düğümünün tamamını** yerleştiriniz, ona bağlı üç bağlayıcıyı çiziniz ve her bağlayıcının merkezindeki benzen halkasının ortasından geçen kesikli bir sınır çiziniz. Böylece, verilen COF-1 örneğinde olduğu gibi, her tekrar birimi bir düğüm ve üç yarım bağlayıcı içerir.

COF-3: hidroksi sübtitüe imin kafesi

Kondenzasyon, merkezdeki benzen düğümü başına üç imin bağlantısı oluşturur:



Merkezdeki benzen düğümleri arasındaki her tam bağlayıcı şöyledir:



İki imin azotu sübtitüenti, bağlayıcı halkası üzerinde birbirine göre para konumundadır; korunan her hidroksi grubu, imin azotu sübtitüentlerinden birine göre orto konumundadır.

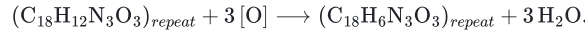
- **Üç bağlantılı benzen düğümü:** [*:1]c1cc([*:2])cc([*:3])c1
- **Hidroksi sübtitüe bis(imin) bağlayıcısı:** [*:1]/C=N/c1c(O)cc(/N=C/[*:2])c(O)c1

Eğik çizgiler, uzanmış imin konfigürasyonunu gösterir. Tekrar biriminin bileşimi C₁₈H₁₂N₃O₃'tür.

COF-4: benzobisoksazol kafesi

Her orto-hidroksi imin, yükseltgen halkalaşmaya uğrar. Fenolik oksijen, komşu imin karbonuna bağlanarak kaynaşmış beş üyeli bir **1,3-oksazol halkası** oluşturur.

Her bölgede, toplamda imin karbonuna bağlı hidrojen ile fenolik hidrojen kaybedilir. Dolayısıyla tekrar birimi başına üç bölgeden altı hidrojen atomu uzaklaşır:



Burada [O], yükseltgeyici bir oksijen eşdeğerini belirtir.

Merkezdeki üç bağlantılı benzen düğümü değişmeden kalır. Her bağlayıcı, karşılıklı iki kenarının her birinde bir oksazolla kaynaşmış bir benzen halkasına dönüşür:

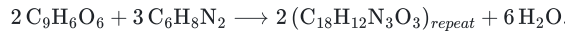
- **Benzenle kaynaşmış bis(1,3-oksazol) bağlayıcısı:** [*:1]c1nc2cc3oc([*:2])nc3cc2o1

Her iki dış bağlanma noktası da ilgili oksazol halkalarında O ile N arasındaki karbon atomlarında bulunur.

Bu, tüm gözlemleri açıklar: oksijen veya azot kaybı olmaz, tekrar birimi başına tam olarak altı hidrojen kaybolur ve geriye kalan C=N bağları sıradan imin gruplarına değil, aromatik oksazol halkalarına aittir.

COF-5: enol-imin kafesi

Başlangıçtaki kondenzasyonda aldehit monomerinin üç fenolik hidroksi grubu korunur:



Merkezde, OH grupları ile $-CH=N-$ kollarının dönüşümlü yer aldığı bir benzen halkası çiziniz. Azot atomları, para-fenilen bağlayıcıları aracılığıyla komşu düğümlere bağlanır.

- **Hidroksillenmiş üç bağlantılı düğüm:** Oc1c([*:1])c(O)c([*:2])c(O)c1[*:3]
- **Para-fenilen bis(imin) bağlayıcısı:** [*:1]/C=N/c1ccc(/N=C/[*:2])cc1

Tekrar biriminin formülü yine $C_{18}H_{12}N_3O_3$ 'tür.

COF-6: β-ketoenamin kafesi

COF-5, proton aktarımına ve bağların yeniden düzenlenmesine uğrar:



Bu bir tautomerleşmedir; dolayısıyla hiçbir atom eklenmez veya uzaklaştırılmaz:



Tekrar biriminin çizimi için:

1. Üç fenolik C—OH grubunu üç C=O grubuyla değiştiriniz.
2. Halka dışındaki her $-CH=N-Ar$ bağlantısını $=CH-NH-Ar$ ile değiştiriniz.
3. Merkezdeki altı üyeli halkayı, halka atomları arasında tekli bağlar olacak şekilde çiziniz.

Böylece merkezdeki motif **2,4,6-tris(arilaminometilen)sikloheksan-1,3,5-trion** olur:

- **Ketoenamin düğüm parçası:** O=C1C(=CN[*:1])C(=O)C(=CN[*:2])C(=O)C1=CN[*:3]
- **Bağlayıcı para-fenilen grubu:** [*:1]c1ccc([*:2])cc1

Tekrar birimi $C_{18}H_{12}N_3O_3$ olarak kalır. Azot atomları artık enamin NH atomlarıdır; bu da sıradan imin gerilme bantlarının bulunmamasını açıklar.

3.5 — Makrohalkalı X'in en küçük tekrar birimi

Art arda iki yapısal değişim gerçekleşir.

İlk olarak, COF-7'nin iminleri **amitlere** yükseltgenir:

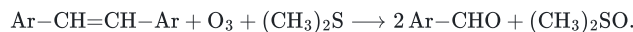


Sonuç olarak, bu yeni amitlerdeki her karbonil karbonu bir D4 aldehidinden, her amit azotu ise C2'den gelir. Dolayısıyla doğru bağlantı yönelimi şöyledir:



Reaktifler **sodyum klorit**, [Na+].[O-]C1=O, ve **sodyum dihidrojen fosfat**, [Na+].[O-]P(=O)(O)O'tır. Asetik asit, CC(=O)O, önceki imin oluşumunu katalizler.

İkinci olarak, indirgen ozonoliz C2'nin merkezindeki alkeni parçalar:



Burada ozon [O-][O+]=O, dimetil sülfür CSC ve dimetil sülfoksit CS(C)=O şeklindedir.

Dolayısıyla C2'nin her yarısı, amino grupları zaten amitlerin yapısına katılmış olan bir **3,5-bis(4-aminofenil)benzaldehit türevi parçaya** dönüşür. Buna karşılık gelen serbest diamin **3,5-bis(4-aminofenil)benzaldehit**, O=Cc1cc(-c2ccc(N)cc2)cc(-c2ccc(N)cc2)c1, bileşiğidir.

X'in en küçük tekrar birimi şunlardan oluşur:

- dönüşümlü konumlarda bir formil grubu ve iki aril sübstitüenti taşıyan bir merkez benzen halkası;
- her aril kolunda bir para-fenilen grubu;
- iki amit bağlantısı;
- iki karbonil grubu birbirine göre para konumunda olan, dört flor atomuyla sübstitüe edilmiş bir benzen halkası.

Tekrar parçasını kesin olarak tanımlayan SMILES gösterimi şöyledir:

[*:1]Nc1ccc(cc1)-c1cc(C=O)cc(c1)-c1ccc(cc1)NC(=O)c1c(F)c(F)c(c(F)c1F)C(=O)[*:2]

Bir tekrar biriminin uç karbonil karbonunu, sonraki tekrar biriminin başlangıç azotuna bağlayınız. Korunan altıgen çevrim, bu tür altı tekrar birimi içerir ve **halkalı hekzamer X'**, $C_{162}H_{84}F_{24}N_{12}O_{18}$, verir. Tam moleküler SMILES gösterimi şöyledir:

N1c2ccc(cc2)-c2cc(C=O)cc(c2)-c2ccc(cc2)NC(=O)c2c(F)c(F)c(c(F)c2F)C(=O)Nc2ccc(cc2)-c2cc(C=O)cc(c2)-c2ccc(cc2)NC(=O)c2c(F)c(F)c(c(F)c2F)C(=O)Nc2ccc(cc2)-c2cc(C=O)cc(c2)-c2ccc(cc2)NC(=O)c2c(F)c(F)c(c(F)c2F)C(=O)Nc2ccc(cc2)-c2cc(C=O)cc(c2)-c2ccc(cc2)NC(=O)c2c(F)c(F)c(c(F)c2F)C(=O)Nc2ccc(cc2)-c2cc(C=O)cc(c2)-c2ccc(cc2)NC(=O)c2c(F)c(F)c(c(F)c2F)C(=O)Nc2ccc(cc2)-c2cc(C=O)cc(c2)-c2ccc(cc2)NC(=O)c2c(F)c(F)c(c(F)c2F)C(=O)1

Bu gösterim bağlanma düzenini belirtir; makrohalkanın tek bir üç boyutlu konformasyona sahip olduğunu ileri sürmez.

3.6 — COF-8'in istiflenme enerjileri

Bir ilkel tekrar birimi, D2'den türeyen bir düğüm ve E1'den türeyen bir düğüm içerir. Aromatik halkaları şunlardır:

- D2'den gelen çevresel üç benzen halkası;
- D2'den gelen merkezî bir 1,3,5-triazin halkası;
- E1'den gelen bir benzen halkası.

Dolayısıyla tekrar birimi başına **dört benzen halkası ve bir triazin halkası** bulunur. Benzen $c1ccccc1$; 1,3,5-triazin ise $c1ncncn1$ şeklindedir.

Verilen AA' enerjisi bu sayımı doğrular:

$$4(-12.6) + (-16.7) = -67.1 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

AA için, birbirine karşılık gelen tüm halkalar doğrudan üst üste gelir:

$$E_{AA} = 4E_{b-b} + E_{t-t} = 4(-7.9) + (-6.7) = \boxed{-38.3 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

AB için kayma, E1'den türeyen bir benzen düğümünü D2'den türeyen bir triazin düğümünün üzerine getirir. İlkel tekrar birimi başına böyle bir aromatik temas vardır. Diğer düğüm bir gözenek üzerinde yer alır ve çevresel fenilen halkaları karşılıklı olarak hizalanmaz.

Dolayısıyla,

$$E_{AB} = E_{b-t} = \boxed{-49.8 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

Hafifçe kaydırılmış **AB'** düzenlenmesi için, kaydırılmış benzen-triazin etkileşimini kullanınız:

$$E_{AB'} = \boxed{-55.6 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

Temasların dökümü şöyledir:

Düzenlenme	b-b çiftleri	b-t çiftleri	t-t çiftleri	Enerji / kJ mol^{-1}
AA	4	0	1	-38.3
AA', verilen kontrol değeri	4	0	1	-67.1
AB	0	1	0	-49.8
AB'	0	1	0	-55.6

İki tabakayı içermesine rağmen her aromatik çift bir kez sayılır.

3.7 — Tutma kapasitesi ve gözenek başına uranil iyonları

Absorplanan uranil kütlesi şöyledir:

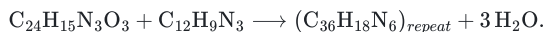
$$\begin{aligned} m_{\text{absorbed}} &= (C_0 - C_e)V \\ &= (19.90 - 9.225) \text{ mg dm}^{-3} \times 0.2000 \text{ dm}^3 \\ &= 2.135 \text{ mg}. \end{aligned}$$

Böylece,

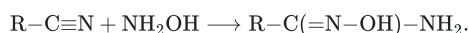
$$q_e = \frac{2.135 \text{ mg}}{0.005000 \text{ g}} = \boxed{427.0 \text{ mg g}^{-1}}.$$

Gözenek başına iyon sayısını belirlemek için önce bir gözeneğe karşılık gelen kafes kütlesini bulunuz.

D2 ve E1'in formülleri sırasıyla $C_{24}H_{15}N_3O_3$ ve $C_{12}H_9N_3$ 'tür. Tekrar birimi başına üç kondenzasyon şu sonucu verir:



Hidroksilamin, NO, her nitril $[*]C(=NO)N$ ile gösterilen bir **amidoksime** dönüştürür:



Tekrar birimi başına üç nitril vardır; dolayısıyla,



Buna göre,

$$\begin{aligned} M_{\text{COF-9,repeat}} &= 36(12.01) + 27(1.008) + 9(14.01) + 3(16.00) \\ &= 633.666 \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Bir bal peteği gözeneginin altı köşesi vardır ve her köşe üç gözenek arasında paylaşılr. Dolayısıyla bir gözenek iki tam düğüme karşılık gelir: D2'den türeyen bir düğüm ve E1'den türeyen bir düğüm. Böylece **bir ilkel tekrar birimi bir gözeneğe karşılık gelir**.

Uranil iyonu, $O=[U+2]=O$, doğrusal bir $O-U-O$ birimine sahiptir ve molar kütlesi şöyledir:

$$M_{\text{UO}_2^{2+}} = 238.03 + 2(16.00) = 270.03 \text{ g mol}^{-1}.$$

Deneydeki madde miktarları şöyledir:

$$n_{\text{UO}_2^{2+}} = \frac{2.135 \times 10^{-3}}{270.03} = 7.907 \times 10^{-6} \text{ mol},$$

$$n_{\text{pores}} = \frac{5.000 \times 10^{-3}}{633.666} = 7.891 \times 10^{-6} \text{ mol}.$$

Bunların oranı şöyledir:

$$\frac{n_{\text{UO}_2^{2+}}}{n_{\text{pores}}} = 1.002 \approx \boxed{1 \text{ gözenek başına uranil iyonu}}.$$

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 4: Özbekistan'ın nükleer geçmişi

T4. Özbekistan'ın nükleer geçmişi

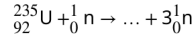
6%

4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8	4.9	Σ
2	3	3	2	2	2	2	2	4	22

Doğal uranyum başlıca iki izotoptan, ^{235}U ve ^{238}U izotoplarından oluşur. Nükleer fisyon tepkimelerinin sürdürülmesini ^{235}U sağlar.

4.1 Doğal uranyumun yalnızca ^{235}U (235.04 a.u.) ve ^{238}U (238.05 a.u.) izotoplarından oluştuğunu varsayarak doğal uranyumdaki ^{235}U izotopunun atomik bolluğunu **hesaplayınız. 2.0 puan**

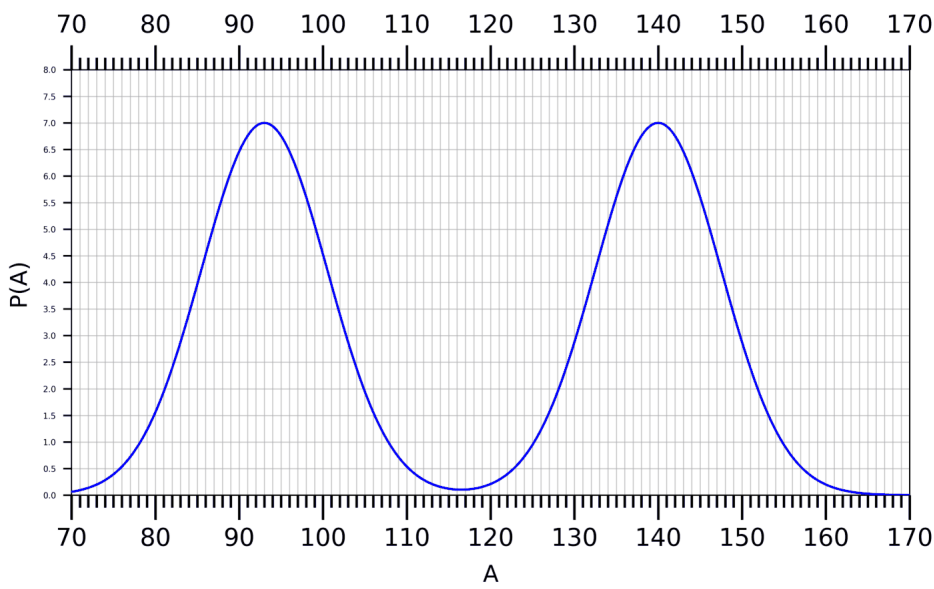
Nükleer santrallerde gerçekleşen başlıca tepkimede ^{235}U bir nötron soğurarak fisyonla uğrar; enerji açığa çıkarır ve üç yeni nötron üreterek zincir tepkimesinin sürmesini sağlar.



Zincir tepkimesini başlatan nötronlar çeşitli yollarla üretilir:

- Reaktör çekirdeğinde ^{11}B ile α parçacıklarının tepkimesi
- γ ışınlarının reaktörün soğutma suyunda bulunan ^2D çekirdekleriyle etkileşimi
- Haricen yerleştirilmiş bir nötron kaynağında üretilen α parçacıkları ile ^9Be tepkimesi.

4.2 (a), (b) ve (c) için nükleer tepkime denklemlerini yazınız. 3.0 puan



Yukarıdaki grafik, ^{235}U fisyonu sonucunda oluşan fisyon ürünlerinin yüzde verimini, $P(A)$, kütle numarasına, A , göre göstermektedir.

4.3 ^{235}U çekirdeğinin nötron soğurması üzerine bölünmesine ilişkin başlıca nükleer fisyon denklemini **yazınız**. Bu tepkimede oluşan iki element, Periyodik Tablo'nun aynı grubundadır. **3.0 puan**

4.4 Bağlanma enerjisi $BE(^{235}\text{U}) = 7.59 \text{ MeV/nucleon}$ ve fisyon ürünlerinin ortalama bağlanma enerjisi $BE(\text{fis.}) = 8.45 \text{ MeV/nucleon}$ ise bu tepkimede açığa çıkan enerjiyi (ΔE , MeV) **hesaplayınız**. Serbest nötronların bağlanma enerjisini *ihmal ediniz*. **2.0 puan**

Fisyon nötronları ortalama 2 MeV enerjiyle üretilir ve çekirdeklerle çok sayıda saçılma sonucu yavaşlar. Birkaç çarpışmadan sonra, ortalama kinetik enerjileri çevredeki atom veya moleküllerin ortalama kinetik enerjisine eşit oluncaya kadar hızları azalır.

Logaritmik enerji azalması, ξ , nötron enerjisinin logaritmasındaki çarpışma başına ortalama azalmayı gösterir:

$$\xi = \ln \left(\frac{E_{initial}}{E_{final}} \right)$$

$E_{initial}$ ve E_{final} , her bir çarpışma için nötronun başlangıç ve son enerjileridir.

ξ , her malzeme türü için sabittir ve nötronun başlangıç enerjisine bağlı değildir.

4.5 Yavaşlatıcı olarak su kullanıldığında, bir nötronu 2 MeV'den 0.012 eV'ye yavaşlatmak için gereken ortalama çarpışma sayısını, n_c , **belirleyiniz**. ξ (su)=0.948 **2.0 puan**

1963 yılında *Urtabulak* gaz sahasında bir doğal gaz kuyusunda kontrolsüz bir püskürme meydana gelmiş ve muazzam hacimlerde yanan metan açığa çıkmıştır.

4.6 298 K'de bir mol metanın yanma tepkimesi için $\Delta_r H_{298}^\circ$ (kJ mol⁻¹) değerini **hesaplayınız**. Tüm türlerin gaz hâlinde olduğunu **varsayınız**.

Aşağıdaki termodinamik verileri kullanınız. **2.0 puan**

$\Delta_f H_{298}^\circ$ (CH ₄)	-74.8 kJ mol ⁻¹
$\Delta_f H_{298}^\circ$ (H ₂ O, gaz)	-241.8 kJ mol ⁻¹
$\Delta_f H_{298}^\circ$ (CO ₂)	-393.5 kJ mol ⁻¹
C_P (CH ₄)	35 J mol ⁻¹ K ⁻¹
C_P (H ₂ O, gaz)	34 J mol ⁻¹ K ⁻¹
C_P (O ₂)	29 J mol ⁻¹ K ⁻¹
C_P (CO ₂)	37 J mol ⁻¹ K ⁻¹

4.6 için bir sonuç elde edemediyseniz sonraki hesaplamalarda $\Delta_r H_{298}^\circ = -750$ kJ mol⁻¹ değerini kullanınız.

4.7 2000 K'de metanın yanma tepkimesi için mol başına $\Delta_r H_{2000}$ (kJ mol⁻¹) değerini **hesaplayınız**. Tüm türlerin gaz hâlinde olduğunu **varsayınız**. **2.0 puan**

4.7 için bir sonuç elde edemediyseniz sonraki hesaplamalarda $\Delta_r H_{2000} = -700$ kJ mol⁻¹ değerini kullanınız.

Metanın tutuşmadan önce kuyudan 101.325 kPa ve 298 K'de, günlük $Q = 2.2 \times 10^5$ m³ hacimsel debiyle çıktığını varsayınız.

4.8 Metanın $T = 2000$ K sıcaklığında izotermal olarak tamamen yanmasıyla bir günde açığa çıkan toplam enerjiyi, E , (J day⁻¹ cinsinden) **hesaplayınız**. **2.0 puan**

Urtabulak gaz sızıntısı, yer altında TNT eşdeğeri 30 kiloton olan bir nükleer patlama gerçekleştirilerek sona erdirilmiştir; patlama rezervuarı çökertmiş ve sızıntıyı kapatmıştır. 1 ton TNT eşdeğeri, 4.184 GJ enerjiye karşılık gelir.

4.9 **4.4**'teki değeri kullanarak nükleer patlama sırasında gerçekleşen toplam fisyon sayısını, TN , **hesaplayınız**. Patlamada kullanılan zenginleştirilmiş uranyumun kütlece %90 oranında ²³⁵U izotopu içerdiğini ve ²³⁵U izotopunun %33'ünün fisyonu uğradığını varsayarak bu uranyumun kütlesini, m , (kg cinsinden) **hesaplayınız**.

4.4 için bir sonuç elde edemediyseniz $\Delta E = 200$ MeV değerini kullanınız. 4.0 puan**

Fiziksel Sabitler ve Denklemler

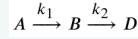
Sabitler

Avogadro sabiti	$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Evrensel gaz sabiti	$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Faraday sabiti	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$
Planck sabiti	$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Işığın boşluktaki hızı	$c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Elektronun kütlesi	$m_e = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Elektronun yükü	$e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$
Standart basınç	$P^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Suyun 25 °C'deki iyon çarpımı	$K_w = 1.00 \times 10^{-14}$
Celsius ölçeğinin sıfır noktası	$0^\circ \text{C} = 273.15 \text{ K}$
Elektronvolt	$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$
Watt	$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$
Coulomb	$1 \text{ C} = 1 \text{ A s}$
Nanometre	$1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$
Ångström	$1 \text{ Å} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$
Metrik ton	$1 \text{ ton} = 1000 \text{ kg}$
Litre	$1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3$

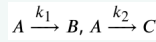
Denklemler

İdeal gaz yasası	$PV = nRT$
Dalton yasası	$P_i = x_i P$
Beer-Lambert yasası	$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \epsilon cl$
Bir fotonun enerjisi	$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$

Isı ve sıcaklık değişimi	$Q = nC_m\Delta T$
Gibbs enerjisinin tanımı	$G = H - TS$
Gibbs enerjisi ve denge sabiti	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$
Entalpi değişiminin sıcaklığa bağımlılığı ($\Delta_r C_p = \text{const}$ iken)	$\Delta_r H_{T_2} = \Delta_r H_{T_1} + \Delta_r C_p(T_2 - T_1)$
Entropi değişiminin sıcaklığa bağımlılığı ($\Delta_r C_p = \text{const}$ iken)	$\Delta_r S_{T_2} = \Delta_r S_{T_1} + \Delta_r C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$
Henderson–Hasselbalch denklemi	$\text{pH} = \text{p}K_a + \log_{10} \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$
Ortalama tepkime hızı	$r = \frac{\Delta c}{\Delta t}$
Hız yasası	$r = k[\text{A}]^x[\text{B}]^y$
Arrhenius yasası	$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$
Birinci dereceden bir tepkime için tümeşik hız yasası	$c = c_0 e^{-kt}$ $kt = \ln \frac{c_0}{c}$
Birinci dereceden bir tepkimede bir reaktanın ömrü	$\tau = \frac{1}{k}$
n'inci dereceden bir tepkime için tümeşik hız yasası ($n \neq 1$)	$kt = \frac{1}{n-1} (c^{1-n} - c_0^{1-n}), n \neq 1$ için
Ardışık bir tepkimede ara ürünün derişimi:	$[\text{B}] = \frac{k_1[\text{A}]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$



Yarışmalı tepkimelerde ürünlerin oranı:	$\frac{[\text{B}]}{[\text{C}]} = \frac{k_1}{k_2}$
---	---



Michaelis–Menten denklemi	$r_0 = r_{\max} \frac{[\text{S}]_0}{K_M + [\text{S}]_0}$
Özgöl yüzey alanı	$s = \frac{S}{m}$
Diziler: aritmetik geometrik	$a_n = a_1 + d(n-1)$ $a_n = a_1 q^{n-1}$
Geometrik dizinin toplamı	$\sum_{k=0}^n a_1 q^k = a_1 \frac{q^{n+1} - 1}{q - 1}$
Yarıçapı r olan bir kürenin hacmi	$V = \frac{4}{3}\pi r^3$
Yarıçapı r olan bir kürenin yüzey alanı	$S = 4\pi r^2$
Taban yarıçapı r ve yüksekliği h olan bir koninin hacmi	$V = \frac{1}{3}\pi r^2 h$
Taban yarıçapı r ve yüksekliği h olan bir silindirin hacmi	$V = \pi r^2 h$

Tüm gazları ideal kabul ediniz.

Denge sabiti hesaplamalarında tüm derişimler, 1 mol dm^{-3} derişimine göre ifade edilir.

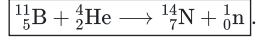
4.2 — Nötron üreten tepkimeler

Her nükleer tepkimede hem kütle numarası A hem de atom numarası Z korunur. Bir α parçacığı, helyum-4 çekirdeğidir: ${}^4_2\text{He}$.

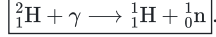
(a) Bir nötronun yayılmasından sonra kalan çekirdek için

$$A = 11 + 4 - 1 = 14, \quad Z = 5 + 2 = 7.$$

Atom numarası 7 olan element azottur; dolayısıyla ürün azot-14'tür:



(b) Bir döteryum çekirdeği, ${}^2_1\text{H}$, bir proton ve bir nötron içerir. Yeterince yüksek enerjili bir fotonun soğurulması bunları birbirinden ayırır:

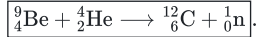


Hidrojen-1 çekirdeği bir protondur.

(c) Kalan çekirdek için

$$A = 9 + 4 - 1 = 12, \quad Z = 4 + 2 = 6.$$

Atom numarası 6 olan element karbondur; dolayısıyla karbon-12 oluşur:



Bu nükleer denklemler çekirdekleri belirtir; elektron sayıları denklilere dâhil edilmez.

4.3 — Fisyon parçalarının belirlenmesi

Verilen grafikteki iki maksimum yaklaşık olarak şu kütle numaralarındadır:

$$A_{\text{hafif}} = 93, \quad A_{\text{ağır}} = 140.$$

Bunların toplamı 233 olup belirtilen üç nötron yayılmasıyla tutarlıdır:

$$235 + 1 = 93 + 140 + 3.$$

Atom numarasının korunumu şu koşulu gerektirir:

$$Z_{\text{hafif}} + Z_{\text{ağır}} = 92.$$

Rubidyum ve sezyum aynı grupta olma koşulunu sağlar: her ikisi de 1. grup elementidir ve

$$Z(\text{Rb}) + Z(\text{Cs}) = 37 + 55 = 92.$$

Hafif parçanın rubidyum, ağır parçanın ise sezyum olarak belirlenmesiyle



Hem kütle numarası hem de atom numarası bakımından denklik sağlanır.

4.4 — Fisyon başına açığa çıkan enerji

Açığa çıkan enerji, toplam nükleer bağlanma enerjisindeki artışa eşittir.

Başlangıçta uranyum çekirdeği 235 bağlı nükleon içerir. Gelen nötron serbesttir ve belirtilen yaklaşım altında bağlanma enerjisine katkıda bulunmaz. Son durumda iki parçada

$$93 + 140 = 233$$

bağlı nükleon bulunur; yayılan üç nötron ise serbesttir.

Sonuç olarak,

$$\begin{aligned} \Delta E &= BE_{\text{ürünler}} - BE_{\text{reaktanlar}} \\ &= 233(8.45) - 235(7.59) \\ &= 1968.85 - 1783.65 \\ &= 185.2 \text{ MeV}. \end{aligned}$$

Pozitif değer, fisyon başına açığa çıkan enerjidir.

4.5 — Ortalama çarpışma sayısı

Yavaşlatıcı sudur, H_2O , SMILES o.

Ardışık çarpışmalardaki logaritmik enerji azalmaları toplandığından,

$$\ln\left(\frac{E_0}{E_f}\right) = n_c \xi.$$

Pay ve paydada aynı enerji birimini kullanmak üzere,

$$E_0 = 2 \text{ MeV} = 2 \times 10^6 \text{ eV}.$$

Dolayısıyla,

$$n_c = \frac{\ln\left(\frac{2 \times 10^6}{0.012}\right)}{0.948} = 19.9699.$$

Böylece,

$$n_c \approx 20 \text{ çarpışma}.$$

4.6 — Metanın 298 K'de yanması

Moleküler türler metan, CH₄, SMILES c; dioksijen, O₂, SMILES O=O; karbon dioksit, CO₂, SMILES O=C=O; ve su, H₂O, SMILES O şeklindedir.

Bir mol metanın tam yanması şöyledir:



Hess yasasına göre,

$$\Delta_r H_{298}^\circ = \sum_{\text{ürünler}} \nu_i \Delta_f H_i^\circ - \sum_{\text{reaktanlar}} \nu_i \Delta_f H_i^\circ.$$

Referans hâlindeki bir element olan O₂(g)'nin standart oluşum entalpisi sıfırdır. Dolayısıyla

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^\circ &= [-393.5 + 2(-241.8)] - [-74.8 + 2(0)] \\ &= \boxed{-802.3 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

Negatif işaret, tepkimenin ekzotermik olduğunu gösterir.

4.7 — Metanın 2000 K'de yanması

Aynı denkleştirilmiş yanma tepkimesi için,

$$\begin{aligned} \Delta_r C_P &= C_P(\text{CO}_2) + 2C_P(\text{H}_2\text{O}) - C_P(\text{CH}_4) - 2C_P(\text{O}_2) \\ &= 37 + 2(34) - 35 - 2(29) \\ &= 12 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &= 0.012 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}. \end{aligned}$$

Verilen ısı kapasiteleri sabit kabul edildiğinde Kirchhoff yasası şu sonucu verir:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{2000} &= \Delta_r H_{298}^\circ + \Delta_r C_P(2000 - 298) \\ &= -802.3 + 0.012(1702) \\ &= -781.876 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Böylece,

$$\boxed{\Delta_r H_{2000} \approx -781.9 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

4.8 — Bir günde açığa çıkan enerji

Hacimsel debi 298 K'de verildiğinden, gaz hacmini metan miktarına dönüştürmek için bu sıcaklık kullanılmalıdır.

İdeal gaz yasasına göre molar debi şöyledir:

$$\begin{aligned} \dot{n} &= \frac{pQ}{RT} \\ &= \frac{(101325 \text{ Pa})(2.2 \times 10^5 \text{ m}^3 \text{ day}^{-1})}{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298 \text{ K})} \\ &= 8.9973 \times 10^6 \text{ mol day}^{-1}. \end{aligned}$$

Burada Pa m³ = J eşitliği geçerlidir. Açığa çıkan enerji, yanma entalpisinin pozitif büyüklüğüdür:

$$\begin{aligned} E &= -\dot{n} \Delta_r H_{2000} \\ &= (8.9973 \times 10^6 \text{ mol day}^{-1})(781876 \text{ J mol}^{-1}) \\ &= 7.0348 \times 10^{12} \text{ J day}^{-1}. \end{aligned}$$

Hacimsel debiyle tutarlı olacak şekilde iki anlamlı rakamla,

$$\boxed{E = 7.0 \times 10^{12} \text{ J day}^{-1}}.$$

4.9 — Fisyon sayısı ve uranyum kütlesi

30 kiloton TNT'nin karşılık geldiği toplam enerji şöyledir:

$$\begin{aligned} E_{\text{patlama}} &= (30 \times 10^3 \text{ ton})(4.184 \times 10^9 \text{ J ton}^{-1}) \\ &= 1.2552 \times 10^{14} \text{ J}. \end{aligned}$$

4.4'teki sonuç kullanıldığında, joule cinsinden fisyon başına enerji şöyledir:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\text{fisyon}} &= (185.2 \text{ MeV})(10^6 \text{ eV MeV}^{-1})(1.602 \times 10^{-19} \text{ J eV}^{-1}) \\ &= 2.966904 \times 10^{-11} \text{ J}. \end{aligned}$$

Dolayısıyla toplam fisyon sayısı

$$TN = \frac{E_{\text{patlama}}}{\varepsilon_{\text{fisyon}}} = \frac{1.2552 \times 10^{14}}{2.966904 \times 10^{-11}} = \boxed{4.23 \times 10^{24} \text{ fisyon}}.$$

Her fisyonunda bir ²³⁵U çekirdeği tüketilir. Böylece, gerçekten fisyonla uğrayan ²³⁵U kütlesi şöyledir:

$$\begin{aligned} m_{\text{fisyonla uğrayan}} &= \frac{TN}{N_A} M(^{235}\text{U}) \\ &= \frac{4.23067 \times 10^{24}}{6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} (235.04 \text{ g mol}^{-1}) \\ &= 1651.24 \text{ g} = 1.65124 \text{ kg}. \end{aligned}$$

Zenginleştirilmiş uranyumun başlangıç kütlesi m ise başlangıçtaki ²³⁵U kütlesi $0.90m$ olur. Bu izotopun 33%'ü fisyonla uğradığından,

$$m_{\text{fisyonla uğrayan}} = 0.33(0.90m).$$

Buradan

$$m = \frac{1.65124}{0.33 \times 0.90} = 5.5597 \text{ kg.}$$

Uygun biçimde yuvarlandığında,

$$m \approx 5.6 \text{ kg.}$$

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

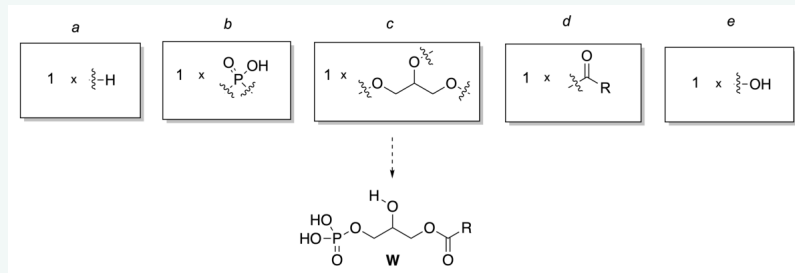
Soru 5: Kardioliipinler

T5. Kardioliipinler

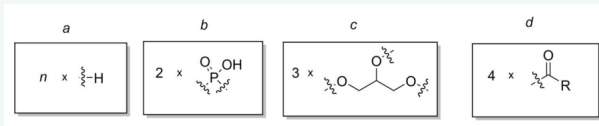
6%

5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	Σ
1	6	4	2	2	3	18

Bu soruda yaratıcı olmanız ve parçalardan moleküller oluşturmanız istenmektedir. Örneğin, a-e parçalarını kullanarak **W** gibi kiral bir fosfolipit çizmeniz istenirse, bu molekül aşağıda gösterildiği gibi birleştirilebilir.



Kardioliipinler, yağ asidi kalıntıları bakımından birbirinden farklılaşan bir asiklik fosfolipit ailesidir. Enerji üretimi ve zar kararlılığı için gereklidirler. Bunlardaki bozukluklar bazı hastalıklara yol açabilir. **PL1** bu aileye aittir. Yalnızca aşağıda belirtilen sayılardaki a-d yapı elemanları kullanarak **PL1**'in iyonlaşmamış biçimi oluşturulabilir. R, yağ asidi yapısındaki bir hidrokarbon sübstitüentidir.



PL1 herhangi bir peroksit bağı içermez.

5.1 İşaretleyiniz: n (a türündeki parçaların sayısı) değeriyle ilgili doğru olan tek ifadeyi seçiniz. **1.0 puan**

- (a) n bir çift sayıdır,
(b) n bir tek sayıdır,
(c) n tek veya çift sayı olabilir.

Bazı kardioliipinler, **PL1** örneğinde olduğu gibi dört özdeş yağ asidi kalıntısı içerseler bile kiral moleküllerdir. **PL1**'in bir enantiyomeri prokaryotlarda ve ökaryotlarda, diğeri ise yalnızca arkelerde bulunur. **PL1**'in diğer tüm diastereomerleri bir simetri düzlemine sahip olduklarından akiral moleküllerdir. Fosfor atomlarını stereomerkez olarak değerlendirip kiralitelerini dikkate almayınız.

PL1, aynı tür asidik gruplara sahip diprotik bir asittir. Monoanyon **Y**'nin özel ve kararlı yapısı nedeniyle ikinci deprotonasyonu daha az elverişlidir ($pK_{a2} \gg pK_{a1}$).

5.2 Çiziniz: **PL1**'in bir enantiyomerinin yapısını çiziniz. **Y**'nin yapısını, pK_{a1} ile pK_{a2} arasındaki farkı açıklayan kararlılaşmayı gösterecek şekilde **çiziniz**. Yağ asidi kalıntıları için R kısaltmasını kullanınız. **6.0 puan**

Ağırlıklı olarak memeli kalplerinde bulunan **PL1**'deki yağ asidini (RCOOH) belirlemek için bir dizi deney yapılmıştır. İndirgen ozonoliz sırasında RCOOH , eşmolar miktarlarda üç farklı organik ürün oluşturur.

5.3 Belirleyiniz: **PL1**'in iyonlaşmamış biçiminde atomlar arasında toplam 255 σ ve π bağı bulunduğuna göre yağ asidinin (RCOOH) molekül formülünü belirleyiniz. Cevabınızı hesaplamalarla **destekleyiniz**. **4.0 puan**

PL1*'in yapı formülünü bulamadıysanız, 5.1*'deki a-d parçalarını kullanabilirsiniz.

100 g RCOOH , 181.0 g iyot ile tepkimeye girer. RCOOH , **X** ile de benzer şekilde tepkimeye girerek iyodun kütle kesrinin 36.57% olduğu bir katılma ürünü oluşturur.

5.4 Belirleyiniz: **X**'in molekül formülünü belirleyiniz. Cevabınızı hesaplamalarla **destekleyiniz**. **2.0 puan**

PL1'in faz davranışı pH'ye bağlıdır. Fizyolojik koşullarda **PL1** bir dianyondur ve lamelli faz oluşturur.

5.5 PL1'deki her iki asit kalıntısı protonlandığında hangi lipid fazı oluşur? 2.0 puan

Bu soruyu çözmek için **PL1**'in yapısını bilmenin gerekli olmadığını unutmayınız.

Doğru cevabı **işaretleyiniz**.

İki molekül içi hidrojen bağı çiziniz: fosfatın O–H grubu merkezdeki gliserol oksijenine hidrojen bağı verir; bu oksijenin O–H grubu da diğer fosfatın negatif yüklü oksijenine hidrojen bağı verir.

- **5.3:** $C_{18}H_{32}O_2$, bir **oktadekadienoik asit**. Verilerle uyumlu bir örnek **linoleik asit**, yani (9*Z*, 12*Z*)-oktadeka-9,12-dienoik asittir:
CCCC/C=C\C/C=C\CCCCCCC(=O)O
Verilen bilgiler, çift bağların konumlarını veya geometrisini tek bir olasılığa indirgeyerek belirlemez.

- **5.4:** $I\text{Br}$, **iyot monobromür**, $I\text{Br}$.

- **5.5: (d), ters hekzagonal faz.**

- **5.6: PL2, 2'-deoksikardiylolipindir** ve bir propan-1,3-diol köprüsü içerir. Bir enantiyomeri şöyledir:
C(=O)OC[C@H](OC(=O))COP(=O)(O)OCCOP(=O)(O)OC[C@@H](OC(=O)*)COC(=O)*

Z, propan-1,3-dioldür, OCCCO.

PL3, fosfatidiletanololdür. Fizyolojik koşullardaki monoanyonunun bir enantiyomeri şöyledir:

CCOP(=O)([O-])OC[C@H](OC(=O)*)COC(=O)*

Diğer enantiyomerinde @@ yerine @ bulunur. Hidroliz katsayısı $m = 4$ 'tür.

Çözüm

5.1 — Hidrojen parçalarının sayısı

Her gliserol parçasının üç, her fosfor parçasının iki ve her açıl parçasının bir bağlanma noktası vardır. Hidrojen parçaları da hesaba katıldığında bağlanma noktalarının sayısı dolayısıyla şöyledir:

$$3(3) + 2(2) + 4(1) + n = 17 + n.$$

Her yeni bağ iki bağlanma noktası tükettiğinden $17 + n$ çift olmalıdır. Dolayısıyla n **tektir** ve cevap **(b)**'dir.

Kesin değer, yapının asiklik olmasından elde edilir. $9 + n$ parça vardır ve bunları tek bir asiklik molekül oluşturacak şekilde birleştirmek için parçalar arasında $8 + n$ bağ gerekir:

$$\frac{17 + n}{2} = 8 + n \implies n = 1.$$

Oluşan kardiylolipinde bu hidrojen, merkezdeki gliserolün hidroksil grubunu tamamlar. İki fosfat hidroksilinin hidrojenleri zaten b parçalarında bulunmaktadır.

5.2 — PL1, stereokimyası ve Y'nin kararlılaştırması

İstenen çizim için, uçlardaki iki hidroksil grubu fosfat esterleri oluşturan bir merkezî gliserol birimi kullanınız. Sekonder hidroksili serbest kalır.

Her fosfat şunları içerir:

- bir P=O bağı;
- bir asidik P–OH grubu;
- merkezdeki gliserole bir ester bağlantısı;
- dıştaki bir gliserolün uç oksijenine bir ester bağlantısı.

Dıştaki her gliserol iki yağ açıl esteri taşır: biri sekonder oksijeninde, diğeri ise kalan uç oksijenindedir. Böylece tam olarak üç gliserol parçası, iki fosfat parçası, dört açıl parçası ve bir ek hidrojen kullanılır.

Dıştaki iki gliserol stereomerkezi **aynı mutlak konfigürasyona** sahip olmalıdır: cevapta verilen SMILES gösteriminde kodlandığı gibi (*S*, *S*) veya (*R*, *R*). Bu yapılar enantiyomerdir. Kollar özdeş olduğundan, nötr PL1'de merkezdeki gliserol karbonu bir stereomerkez değildir. Dıştaki konfigürasyonların zıt olması, soruda belirtilen akiral ve molekül içi yansıma simetrisine sahip alternatif yapılara olanak verir.

Y için bir fosfat protonunu uzaklaştırınız ve merkezdeki baş grubunu aşağıdaki hidrojen bağı dizisini oluşturacak şekilde katlayınız:



Merkezdeki oksijen ilk hidrojen bağında **alıcı**, ikincisinde ise **vericidir**. Bu etkileşimler, kovalent gliserol–fosfat iskeletiyle birlikte, her halkada köprü oluşturan hidrojen de sayıldığında yedi üyeli olan iki hidrojen bağı halkayı kapatır.

Bu kooperatif hidrojen bağı oluşumu monoanyonu kararlılaştırır. Kalan fosfat protonunun uzaklaştırılması bir hidrojen bağı vericisini ortadan kaldırır ve sıkı yapıdaki baş grubunda ikinci bir negatif yük oluşturur. Bu nedenle ikinci deprotonasyon belirgin biçimde daha az elverişlidir:

$$pK_{a_2} \gg pK_{a_1}.$$

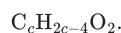
SMILES, atomların bağlanma düzenini, formal yükü ve protonun belirli bir konuma yerleştirildiği stereokimyasal gösterimi belirtir; bu katlanmış konformasyonu veya hidrojen bağlarını **kodlamaz**.

5.3 — Yağ asidinin molekül formülü

İndirgen ozonolizde başlangıçtaki karboksil grubu ürünlerden birinde korunur. Her yağ asidi molekülünde yalnızca bir karboksil grubu bulunduğundan, molekül başına karboksil içeren üründen bir tane oluşur.

Üç ürün eşmolar miktarlarda oluştuğuna göre her yağ asidi molekülü üç parça verir. Asiklik bir yağ asidi için bu, **iki karbon–karbon çift bağı** gerektirir.

Dolayısıyla c karbon atomu ve iki karbon–karbon çift bağı içeren asiklik bir monokarboksilik asidin formülü şöyledir:



Çift bağ iki bağ olarak sayılmak üzere, B toplam σ ve π bağı sayısını gösterebilir. Yaygın değerliklerden,

$$B_{\text{fatty acid}} = \frac{4c + (2c - 4) + 2(2)}{2} = 3c.$$

Hidrolizde yer alan küçük moleküller su, O; gliserol, OCC(O)CO; ve fosforik asit, OP(=O)(O)O'dur. Bunların toplam bağ sayıları şöyledir:

$$B_{\text{H}_2\text{O}} = 2, \quad B_{\text{glycerol}} = 13, \quad B_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 8.$$

Denkleştirilmiş hidroliz tepkimesi şöyledir:



Hidroliz, her ester bağlantısının yerine suyun atomlarına kurulan iki bağ getirerek bu denklemin iki tarafındaki toplam bağ mertebesini korur. Dolayısıyla

$$\begin{aligned} 255 + 8(2) &= 4B_{\text{fatty acid}} + 2(8) + 3(13), \\ 271 &= 4B_{\text{fatty acid}} + 55, \\ B_{\text{fatty acid}} &= 54. \end{aligned}$$

Böylece,

$$3c = 54, \quad c = 18,$$

ve

$$\boxed{\text{RCOOH} = \text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2}.$$

Bağımsız bir kontrol olarak, hidroliz ürünlerinin kondenzasyonu şu sonucu verir:



Toplam bağ sayısı şöyledir:

$$B_{\text{PL}_1} = \frac{4(81) + 142 + 2(17) + 5(2)}{2} = \boxed{255}.$$

Burada fosforun bağ mertebeleri toplamı, verilen P=O çizimleriyle uyumlu olarak beştir.

Cevaptaki linoleik asit SMILES gösterimi, verilerle uyumlu bir yapı örneğidir. Yalnızca formülün belirlenmesi, bu yapıya özgü çift bağ konumlarını veya Z konfigürasyonlarını ortaya koymaz.

5.4 — X'in belirlenmesi

Verilen atom kütleleri kullanılırsa,

$$M(\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2) = 18(12.01) + 32(1.008) + 2(16.00) = 280.436 \text{ g mol}^{-1}.$$

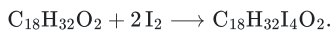
İyot, SMILES gösterimi I I olan I₂'dir ve

$$M(\text{I}_2) = 253.8 \text{ g mol}^{-1}.$$

Yağ asidinin molü başına tüketilen iyot miktarı şöyledir:

$$\frac{n(\text{I}_2)}{n(\text{fatty acid})} = \frac{181.0/253.8}{100/280.436} = 2.000.$$

Bu, iki çift bağa katılmayla uyumludur:



İyot içeren bir interhalojen bileşiğinin katılmasında, iki reaktif molekül her yağ asidi molekülüne iki iyot atomu ekler. Dolayısıyla

$$0.3657 = \frac{2(126.9)}{280.436 + 2M(X)}.$$

Çözülürse,

$$M(X) = \frac{253.8/0.3657 - 280.436}{2} = 206.79 \text{ g mol}^{-1}.$$

Bir iyot atomunun katkısı çıkarıldıktan sonra kalan kütle,

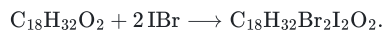
$$206.79 - 126.9 = 79.89 \text{ g mol}^{-1},$$

olup bromun 79.90 g mol⁻¹ değeriyle örtüşür. Bu nedenle,

$$\boxed{X = \text{IBr}},$$

yani iyot monobromür, IBr.

Denkleştirilmiş katılma tepkimesi şöyledir:



İyodun kütle kesri kontrol edilirse,

$$w_I = \frac{253.8}{280.436 + 2(126.9 + 79.90)} = 0.365687 \approx \boxed{36.57\%}.$$

Verilerle uyumlu linoleik asit örneği için katılma ürünlerinin bağlanma düzenini gösteren yapılar **9,10,12,13-tetraiyodooktadekanoik asit**,

CCCCC(I)C(I)CC(I)C(I)CCCCC(=O)O, ve **9,12-dibromo-10,13-diyyodooktadekanoik asit**, CCCCC(I)C(Br)CC(I)C(Br)CCCCC(=O)O

şeklinde. Bu SMILES gösterimleri katılma ürünlerinin stereokimyasını belirtmez; ne stereokimya ne de interhalojen katılmasının alternatif bölge kimyası kütle hesabını etkiler.

5.5 — Protonlanma sonrası lipit fazı

Her iki fosfat grubunun protonlanması, polar baş grubunun elektrostatik itmesini ve hidrasyonunu azaltarak etkin kesit alanını küçültür. Dört hidrokarbon kuyruğu ise büyük hacimlerini korur.

Sonuç olarak, paketlenme parametresi

$$p = \frac{v}{a_0 l_c}$$

baş grubu alanı a_0 azaldıkça artar. Bu durum, sulu kanallar çevresinde eğrilik oluşmasını ve **ters hekzagonal fazın** meydana gelmesini destekler.

(d)'yi işaretleyiniz. Bu çizimde polar başlar içe, suyla dolu silindirik kanallara doğru yönelirken hidrokarbon kuyrukları dışa, çevredeki lipit bölgesine doğru uzanır.

5.6 — PL2 ve PL3'ün yapıları

PL2 için hidrolizini PL1'inkiyle karşılaştırınız. Yağ asitlerinin, fosforik asidin ve suyun katsayıları değişmez; bir gliserol molekülünün yerini Z alır. Bu nedenle,

$$B(Z) - B(\text{glycerol}) = B(\text{PL2}) - B(\text{PL1}) = -1,$$

dolayısıyla

$$B(Z) = 13 - 1 = \boxed{12}.$$

Asiklik doymuş bir diol, $C_k H_{2k+2} O_2$, için,

$$B(Z) = \frac{4k + (2k + 2) + 4}{2} = 3k + 3.$$

Böylece

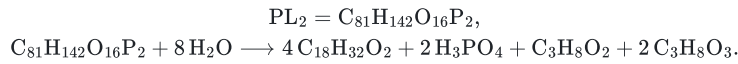
$$3k + 3 = 12 \implies k = 3.$$

Gerekli simetri, iki hidroksil grubunu eşdeğer uç konumlara yerleştirir ve **propan-1,3-diol**, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, occco elde edilir.

Merkezde karbonil grubu içeren alternatif yapı olan **dihidroksiaseton**, $\text{OCC}(=\text{O})\text{CO}$, da toplam bağ sayısını gliserole göre bir azaltırdı; ancak katalitik hidrojenlenmeye uğradı. Belirtilen tepkime vermeme özelliği bu olasılığı dışlar.

Buna göre, PL1'in merkezindeki $-\text{CH}(\text{OH})-$ grubunu $-\text{CH}_2-$ ile değiştirip dıştaki iki gliserolün konfigürasyonlarını aynı tutarak **PL2**'yi çizersiniz. Böylece SMILES gösterimi cevaplarda verilen **2'-deoksikardiyolipin** elde edilir. Merkezdeki hidroksilin hidrojenle değiştirilmesi, iki özdeş yarının yerlerini değiştiren iki katlı dönme simetrisine sahip bir konformasyon da dâhil olmak üzere daha yüksek simetriye olanak verir.

Nötr molekül formülü ve denkleştirilmiş hidroliz tepkimesi şöyledir:



PL1'den bir oksijenin çıkarılması, bağ mertebeleri toplamını bir azaltır:

$$B_{\text{PL2}} = \frac{4(81) + 142 + 2(16) + 5(2)}{2} = \boxed{254}.$$

PL3 için hidroliz ürünleri, iki yağ açıl grubu, bir gliserol, bir fosfat ve etanol, CCO , bulunduğunu gösterir.

Sekonder oksijeninde ve bir uç oksijeninde yağ açıl esterleri bulunan bir gliserol çizersiniz. Diğer uç oksijenini bir fosfat grubuna bağlayınız ve etanolü oksijeni üzerinden aynı fosfata bağlayınız. Fosfatta bir asidik hidroksil kalır:



Bu yapı **fosfatidiletanolüdür**. Nötr asit biçiminin bir enantiyomeri şöyledir:

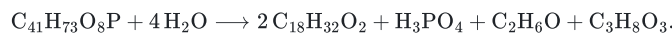


Fizyolojik pH'de kalan fosfat hidroksili deprotonlanır ve cevaplarda gösterilen monoanyon oluşur. Fosfatın gliserolün merkezdeki oksijeninde, özdeş açıl gruplarının ise her iki uç oksijende bulunması akıral bir yapı verirdi; belirtilen enantiyomer çifti bu olasılığı dışlar.

Hidrolize uğrayacak iki karboksilik ester bağlantısı ve iki fosfat ester bağlantısı vardır; bunlar dört su molekülü gerektirir:

$$\boxed{m = 4}.$$

Nötr asit biçimi için denkleştirilmiş denklem şöyledir:



Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 6: Karbon Nanohalkalar

T6. Karbon Nanohalkalar

7%

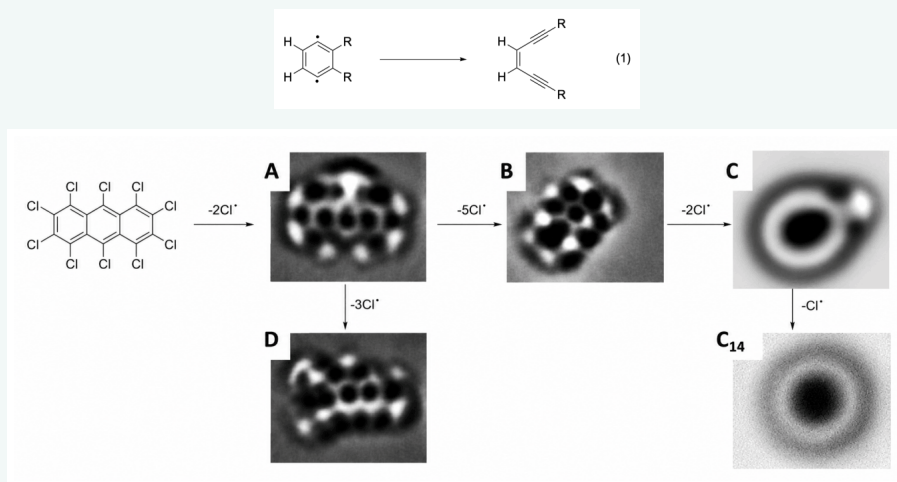
6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7	Σ
10	11	2	12	24	20	4	83

2019 yılında, siklo[n]karbonlar (C_n) adı verilen yeni bir karbon allotropu sınıfının ilk örneği olan C_{18} tespit edildi. Siklokarbonlar, yüksek gerilim enerjisine ve düşük kararlılığa sahip, yalnızca karbon atomlarından oluşan tek halkalı bileşiklerdir. Bağ çözünürlüklü Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM) ile oluşturulabilir ve analiz edilebilirler. Siklokarbonlar, π sistemlerine dayanan ilginç aromatik özelliklere sahiptir. C_{13} 'ün triplet ($^3C_{13}$, spin $S = 1$) ve singlet ($^1C_{13}$, spin $S = 0$) biçimleri vardır.

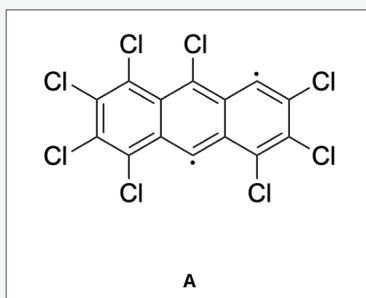
6.1 Hückel kuralına dayanarak, C_{18} , C_{16} , $^3C_{13}$ ve $^1C_{13}$ 'ün her birinde bulunan ayrı aromatik (**A**) ve antiaromatik (**AA**) π sistemlerinin sayılarıyla tabloyu **doldurunuz. Tüm boşlukları doldurunuz. 10.0 puan**

	C ₁₈	C ₁₆	³ C ₁₃	¹ C ₁₃
A				
AA				

Daha sonra, siklo[n]karbonlar C₁₀, C₁₂, C₁₄, C₂₀ ve C₂₆, bir yüzey üzerinde dehalojenasyon ve retro-Bergman (1) tepkimelerinin bir arada kullanılmasıyla oluşturuldu. C₁₄ sentezi sırasında alınan AFM görüntüleri aşağıda gösterilmiştir:



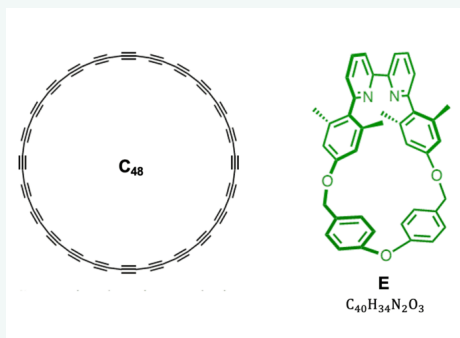
6.2 B-D yapılarını çiziniz. Bu yapıların bir veya daha fazla eşleşmemiş elektron içerebileceğine dikkat ediniz. **A** yapısı örnek olarak verilmiştir. **11.0 puan**



6.3 C_n'nin AFM aracılı sentezi sırasında uygulanan gerilimler değişebilir. Verilen C–X bağ enerjilerini kullanarak, elektronlara etki eden 2.5 V gerilim altında retro-Bergman tepkimesi yoluyla C₁₈ sentezinde kullanılacak halojenli reaktifte bulunabilecek halojen(ler)i **seçiniz.** **2.0 puan**

Bağ (C–X)	Bağ Ayrışma Enerjisi / kJ mol ⁻¹
C–F	467
C–Cl	346
C–Br	290
C–I	228

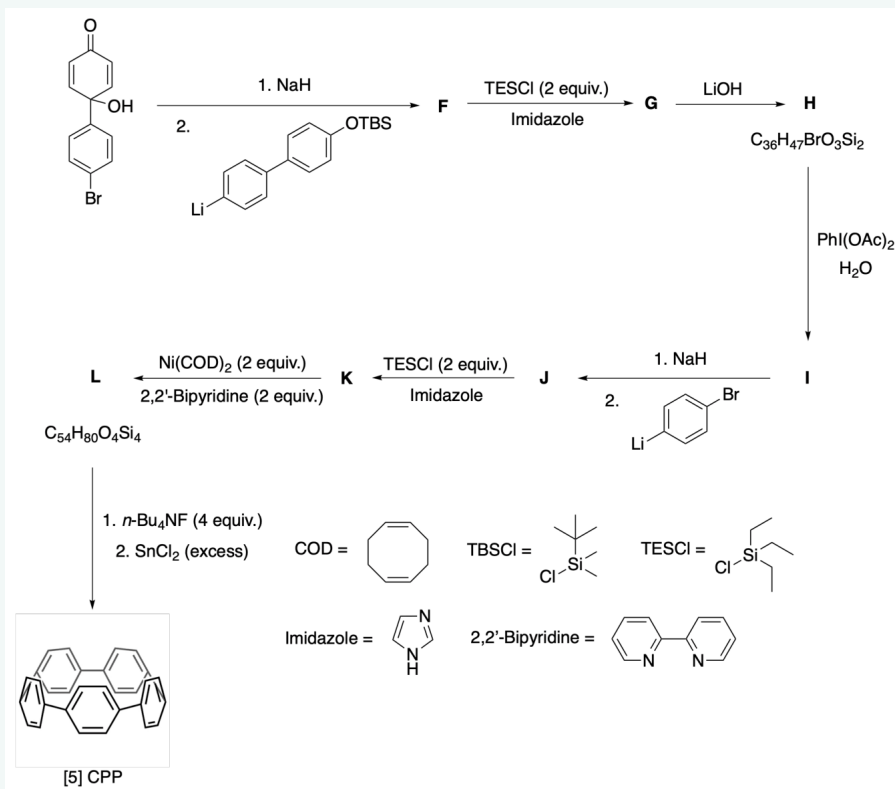
2025 yılında, görece kararlı ilk siklo[48]karbon sentezlendi. Molekül, **E** makrohalkası ile katenasyon (birbirine kenetlenmiş halkalar oluşturma) yoluyla kararlı hâle getirildi ve ilk olarak pozitif modda elektrosprey kütle spektrometrisiyle karakterize edildi.



6.4 Elde edilen kütle spektrumunda m/z: 591, 783, 879 ve 1174 değerlerinde dört şiddetli pik gözlemlendi. Bu iyonların kimlikleri için **öneride bulununuz.** Tam sayı atom kütlelerini **kullanınız** ve parçalanma olmadığını **varsayınız**. m/z = 591'e karşılık gelen iyon örnek olarak verilmiştir. **12.0 puan**

<i>m/z</i>	591	783	879	1174
	[E + H] ⁺			

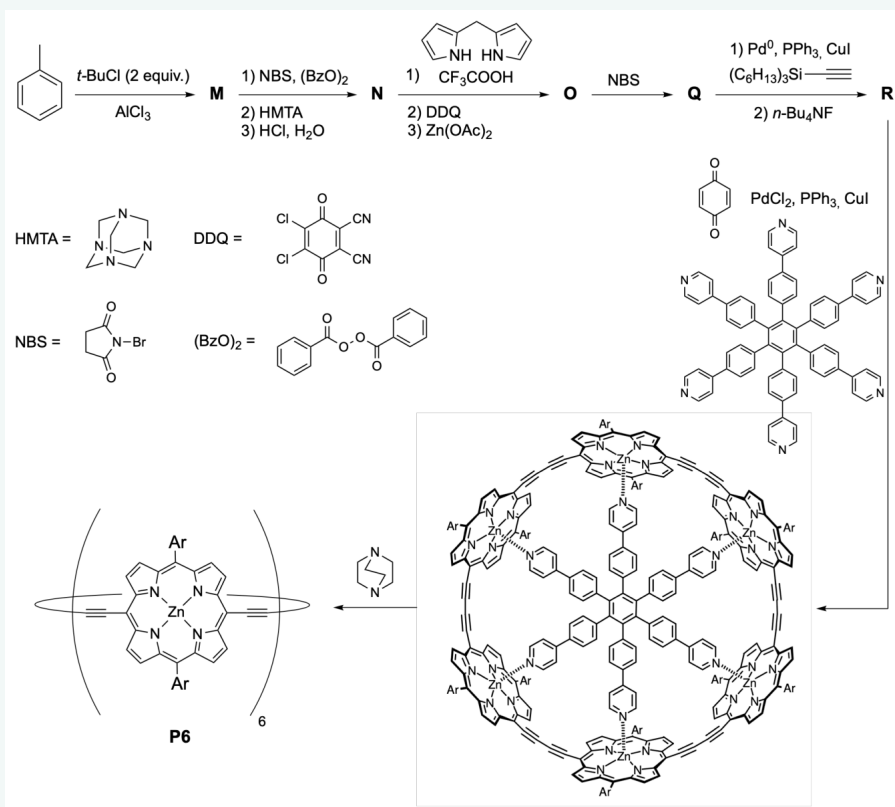
Sikloparafenilen (CPP), yaygın olarak karbon nanoçember olarak adlandırılan, yüksek gerilimli başka bir halkalı moleküldür. Bilinen en küçük üyesi olan [5]CPP'nin sentezi aşağıda gösterilmiştir; burada PhI(OAc)₂, iki elektronlu bir yükseltgen olarak görev yapar.



(equiv. = Eşdeğer, excess = Fazla miktarda)

6.5 F-L yapılarını çiziniz. 24.0 puan

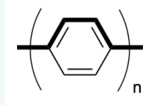
Yeni nesil nanoşeritler, şablon sentezi yöntemi kullanılarak porfirin halkalarından ve üçlü bağlardan oluşturulmuştur. *İpucu*: M, termodinamik üründür ve dört tür proton içerir.



(equiv. = Eşdeğer)

6.6 M-R yapılarını çiziniz. 20.0 puan

Aromatik halkalar bir makrohalka oluşturmak üzere birleştirildiğinde, yükseltgenme veya indirgenme, π elektronlarının makrohalkanın tamamı boyunca delokalize olduğu global aromatiklik oluşturabilir. Bu delokalizasyona yalnızca halka çevresinde kesintisiz konjuge yolu oluşturan π sistemi katılır. Örneğin, [n]CPP'ler elektron eklenmesi veya uzaklaştırılmasıyla global aromatik hâle gelebilir. π elektronlarının sayısı, yalnızca aşağıda kalın çizgiyle gösterilen yol boyunca sayılır.



P6 yükseltgendiğinde, global aromatiklik ve global antiaromatiklik gösterebilir.

6.7 Hückel kuralına dayanarak, global aromatikliğe ulaşmak için P6'dan uzaklaştırılması gereken en az elektron sayısını, $n(e)$, bulunuz. Global aromatik sistemdeki toplam π elektronu sayısını, $n(t)$, yazınız. 4.0 puan

Fiziksel Sabitler ve Denklemler

Sabitler

Sabit	Değer
Avogadro sabiti	$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Evrensel gaz sabiti	$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Faraday sabiti	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$
Planck sabiti	$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Işığın boşluktaki hızı	$c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Elektronun kütlesi	$m_e = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Elektronun yükü	$e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$
Standart basınç	$P^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Suyun 25 °C'deki iyon çarpımı	$K_w = 1.00 \times 10^{-14}$
Celsius ölçeğinin sıfır noktası	$0^\circ \text{C} = 273.15 \text{ K}$
Elektronvolt	$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$
Watt	$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$
Coulomb	$1 \text{ C} = 1 \text{ A s}$
Nanometre	$1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$
Ångström	$1 \text{ Å} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$
metrik ton	$1 \text{ ton} = 1000 \text{ kg}$
litre	$1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3$

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

Burada adlandırılan yapılar, karşılık gelen Çözüm maddelerinde SMILES ile açıkça belirtilmiştir.

- 6.1: C_{18} , C_{16} , ${}^3C_{13}$, ${}^1C_{13}$ sırasıyla:
A: 2, 0, 0, 1.
AA: 0, 2, 0, 1.
- 6.2:
B: Dört üçlü bağ içeren, benzenle kaynaşmış on üyeli bir halka; korunan benzenoid halkanın C5, C6 ve C7 konumlarında klor, C8 konumunda ise bir radikal bulunur. Formülü $C_{14}Cl_3$ olup bir eşleşmemiş elektron içerir.
C: Altı üçlü bağ ve birbirine komşu bir $C(Cl)=C^*$ çifti içeren, tek halkalı bir $C_{14}Cl$ radikali.
D: 1,6,7-Trikloro-2,3-bis(kloroetini)naftalen-4,5,8-triil, $C_{14}Cl_5$, üç eşleşmemiş elektron.
- 6.3: $X = I$, yalnızca iyot.
- 6.4:
591 : $[E + H]^+$.
783 : $[C_{48} + 3E + 3H]^{3+}$.
879 : $[C_{48} + 2E + 2H]^{2+}$.
1174 : $[C_{48} + 3E + 2H]^{2+}$.

- **6.5:**
F: TBS ile korunmuş bifenililityum reaktifinin katılmasıyla oluşan cis sikloheksadien diol.
G: Bunun bis-TES eteri.
H: TBS grubunun seçici olarak uzaklaştırılmasıyla elde edilen uç fenol.
I: H'nin yükseltgen dearomatizasyonu ile elde edilen uç para-kinol.
J: I'ya 4-bromofenililium katılmasıyla oluşan ikinci cis diol.
K: Dört TES grubuyla korunmuş dibromür.
L: K'nin uçlardaki brom taşıyan iki aril karbonunun kenetlenmesiyle oluşan halkalı ürün.
- **6.6:**
M: 3,5-Di-tert-bütillüen.
N: 3,5-Di-tert-bütillübenzaldehit.
O: Çinko(II) 5,15-bis(3,5-di-tert-bütillüfenil)porfirin.
Q: Bunun 10,20-dibromo türevi.
R: Bunun 10,20-dietinil türevi.
- **6.7:** $n(e) = 2, \quad n(t) = 82$.

Çözüm

6.1 — Birbirine dik iki π sistemi için ayrı sayımlar

Her siklokarbonun birbirine dik iki π orbital kümesi vardır: biri molekül düzlemine diktir, diğeri ise bu düzlem içinde yer alır.

Hückel'in elektron sayımı ölçütü her sisteme **ayrı ayrı** uygulanır:

$$4k + 2 \pi \text{ elektronu: aromatik,} \quad 4k \pi \text{ elektronu: antiaromatik.}$$

Burada ele alınan idealleştirilmiş konfigürasyonlardaki elektron dağılımları şöyledir:

Tür	İki sistemdeki π elektronları	A	AA
C_{18}	18, 18	2	0
C_{16}	16, 16	0	2
$^3C_{13}$	13, 13	0	0
$^1C_{13}$	14, 12	1	1

C_{18} için $18 = 4(4) + 2$ olduğundan her iki sistem de aromattir. C_{16} için $16 = 4(4)$ olduğundan her ikisi de antiaromatiktir.

Triplet C_{13} konfigürasyonunda, her sistem tek sayıda elektron ve bir eşleşmemiş elektron içerir; hiçbir belirlenen kapalı kabuk Hückel elektron sayılarını sağlamaz. Elektronların eşleştiği singlet konfigürasyonunda, 26π elektronu 14 ve 12 olarak dağılır; böylece bir aromatik ve bir antiaromatik sistem oluşur.

6.2 — Halka açılmasıyla oluşan ara ürünler

Retro-Bergman tepkimeleri, başlangıçtaki kaynaşmış iskeletin C–C bağlarını kırar ve yeni üçlü bağlar oluşturur. Hem klor kaybı hem de karbonun değerliği dikkate alınmalıdır.

Aşağıdaki SMILES gösterimlerinde, köşeli parantez içindeki $[c]$ ve $[C]$ atomları, açıkça tamamlanmamış değerlikleri aracılığıyla karbon radikallerini belirtir.

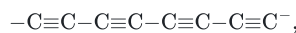
B — Üç klor taşıyan, benzenle kaynaşmış siklodekatetrain radikali

SMILES: C1c1c(C1)c(C1)[c]c2c1c#CC#CC#CC#C2

Altı üyeli bir benzenoid halkayı koruyunuz. Bu halkanın, kaynaşma noktaları dışında kalan ve ardışık olarak C5–C8 diye numaralandırılan dört konumunda şunlar bulunur:

- C5: klor;
- C6: klor;
- C7: klor;
- C8: bir kaynaşma karbonuna komşu, bir eşleşmemiş elektron.

İki kaynaşma karbonu ayrıca sekiz karbonlu

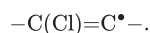


zinciriyle birbirine bağlanarak kaynaşmış on üyeli bir halka oluşturur. Dolayısıyla B, **dört üçlü bağ, üç klor atomu ve bir radikal** içerir ve formülü $C_{14}Cl_3$ 'tür.

C — Monoklorosiklo[14]karbon radikali

SMILES: C1C1=[C]C#CC#CC#CC#CC#CC#C1

Altı dönüşümlü üçlü bağ ve bir çift bağ içeren, on dört üyeli tek bir karbon halkası çiziniz. Çift bağın bir karbonu klor taşıırken diğeri eşleşmemiş elektronu taşır:



Bu doymamış birimler arasındaki diğer bağlar tekli bağlardır. Dolayısıyla C'nin formülü $C_{14}Cl$ 'dir ve radikal **klor taşıyan karbonun yanındadır**.

D — 1,6,7-Trikloro-2,3-bis(kloroetinil)naftalen-4,5,8-triil

SMILES: C1c1c(C#CC1)c(C#CC1)[c]c2[c]c(C1)c(C1)[c]c12

Standart naftalen numaralandırmasını kullanınız:

6.5 — [5]CPP'nin oluşturulması

Kullanışlı sikloheksadien yapı taşlarındaki iki aril sübstitüenti birbirine göre **cis** konumdadır; iki oksijen sübstitüenti de buna karşılık diğer yüzde cis konumdadır. Bu bükülmüş birimler, yüksek gerilimli aromatik nanoçember oluşturulmadan önce makrohalkalaşmaya olanak tanır.

Aşağıdaki eşleştirilmiş @ sembolleri bu bağlı stereokimiyayı belirtir. Makrohalkanın bütününe ait tek bir konformasyonu belirtmezler.

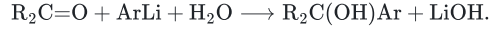
F — cis-1-(4-Bromofenil)-4-[4'-(tert-bütildimetilsiloksi)bifenil-4-il]sikloheksa-2,5-dien-1,4-diol

SMILES: BrC1ccc([C@]2(O)C=C[C@](O)(C3ccc(-C4ccc(O[Si](C)(C)C(C)(C)C4)CC3)C=C2)CC1

Önce sodyum hidrür, mevcut alkolün protonunu uzaklaştırır:



Ardından arillityum reaktifi keton karboniline katılır. Tepkime sonrası işlemlerden sonra bu karbonil, bir tersiyer alkole dönüşür:



Başlangıçtaki alkoksit de tepkime sonrası işlemler sırasında protonlanır. Dolayısıyla F, iki serbest hidroksil grubuna sahiptir ve uçtaki TBS ile korunmuş fenolü muhafaza eder.

G — F'nin bis(trietilsilil) eteri

SMILES: BrC1ccc([C@]2(O[Si](CC)(CC)CC)C=C[C@](O[Si](CC)(CC)CC)(C3ccc(-C4ccc(O[Si](C)(C)C(C)(C)C4)CC3)C=C2)CC1

İki eşdeğer TESCl, her iki tersiyer alkolü de korur. Im imidazolü göstermek üzere, her bir koruma işleminin denkliği şöyledir:



Uçtaki fenolik TBS eteri korunur.

H — G'nin TBS koruyucu grubunun seçici olarak uzaklaştırılmasıyla elde edilen uç fenol

SMILES: BrC1ccc([C@]2(O[Si](CC)(CC)CC)C=C[C@](O[Si](CC)(CC)CC)(C3ccc(O)CC3)C=C2)CC1

LiOH, fenolik TBS eterini hidroliz eder:



İki tersiyer TES eteri korunur. Böylece tam olarak verilen formül elde edilir:

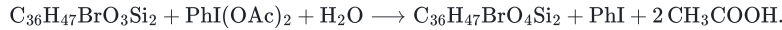


I — H'nin yükseltgen dearomatizasyonu ile oluşan uç para-kinol

SMILES: BrC1ccc([C@]2(O[Si](CC)(CC)CC)C=C[C@](O[Si](CC)(CC)CC)(C3ccc(C4(O)C=CC(=O)C=C4)CC3)C=C2)CC1

Uçtaki fenol, sikloheksa-2,5-dien-1-ona dönüşür. Molekülün geri kalanını zaten taşıyan para karbonuna bir OH grubu bağlanır.

İki elektronlu yükseltgenmenin denkleştirilmiş hâli şöyledir:



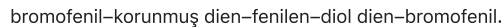
Dolayısıyla I, başlangıçtaki korunmuş sikloheksadien birimini ve yeni bir hidroksisikloheksadienon birimini içerir.

J — İkinci cis-diol katılma ürünü

SMILES: BrC1ccc([C@]2(O[Si](CC)(CC)CC)C=C[C@](O[Si](CC)(CC)CC)(C3ccc([C@]4(O)C=C[C@](O)(C5ccc(Br)CC5)C=C4)CC3)C=C2)CC1

NaH, I'nin yeni oluşan OH grubunun protonunu uzaklaştırır. Ardından 4-bromofenillityum, F'nin oluşumunda olduğu gibi kalan ketona katılır.

Beş halkalı zincir artık şu dizilişe sahiptir:



J'nin formülü $\text{C}_{42}\text{H}_{52}\text{Br}_2\text{O}_4\text{Si}_2$ 'dir.

K — Dört TES grubuyla korunmuş dibromür öncülü

SMILES: BrC1ccc([C@]2(O[Si](CC)(CC)CC)C=C[C@](O[Si](CC)(CC)CC)(C3ccc([C@]4(O[Si](CC)(CC)CC)C=C[C@](O[Si](CC)(CC)CC)(C5ccc(Br)CC5)C=C4)CC3)C=C2)CC1

İki eşdeğer daha TESCl, J'nin iki serbest hidroksil grubunu korur. Dolayısıyla K, dört TES eteri ve uçlarda iki aril bromür içerir:

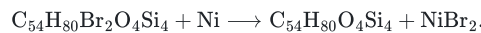


L — Dört TES grubuyla korunmuş, iki halkası dearomatize edilmiş [5]sikloparafenilen

SMILES: c1c10ccc([C@]2(O[Si](CC)(CC)CC)C=C[C@](O[Si](CC)(CC)CC)(C3ccc([C@]4(O[Si](CC)(CC)CC)C=C[C@](O[Si](CC)(CC)CC)(C5ccc-c10cc5)C=C4)CC3)C=C2)cc1

Nikel aracılı molekül içi kenetlenme, başlangıçta brom taşıyan iki aromatik karbonu birbirine bağlar. Böylece beş birimli çember kapanır.

Net kenetlenme denklemi şöyledir:

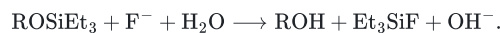


Elde edilen formül, soruda verilenle uyumludur:

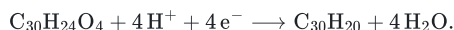


Gösterilen iki eşdeğer nikel kompleksi, deneyde kullanılan reaktif miktardır; net redoks denkleğinde bir eşdeğer Ni(0) tüketilir.

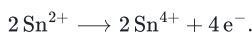
Son olarak florür, dört TES grubunun tümünü uzaklaştırır. Her grup için hidrolitik tepkime sonrası işlemi şöyle gösterilebilir:



Oluşan tetrolün formülü $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_4$ 'tür. Ardından indirgen aromatisasyonla [5]CPP elde edilir. Bunun denkleştirilmiş indirgenme yarı tepkimesi şöyledir:



Elektronları kalay(II) sağlar:



Adı: **[5]sikloparafenilen**.

SMILES: c1c10ccc(-c2ccc(-c3ccc(-c4ccc(-c5ccc-c10cc5)cc4)cc3)cc2)cc1

6.6 — Porfirin yapı taşı

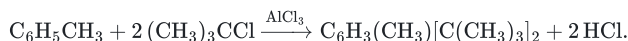
Burada Ar'yi **3,5-di-tert-bütilfenil** olarak tanımlayınız.

M — 3,5-Di-tert-bütoltoluen

SMILES: Cc1cc(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)c1

Termodinamik alkilleme koşullarında, hacimli süstitüentler dönüşümlü 1,3,5 düzenini benimseyerek metil/tert-bütil gruplarının komşu konumlarda bulunmasını önler.

Net alkilleme tepkimesi şöyledir:



M, istenen dört proton ortamına sahiptir:

1. metil grubu, 3 H;
2. eşdeğer iki tert-bütil grubu, 18 H;
3. aromatik H2 ve H6, 2 H;
4. aromatik H4, 1 H.

N — 3,5-Di-tert-bütilbenzaldehit

SMILES: O=Cc1cc(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)c1

Peroksit başlatıcısı varlığında NBS, benzilik metil grubunu bromlar:



Ara ürün, **3,5-di-tert-bütilbenzil bromürdür**.

SMILES: BrCc1cc(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)c1

HMTA ve ardından uygulanan asidik hidroliz, Sommelet dönüşümüyle aldehiti oluşturur. Amin hidroliz ürünleri nötr biçimleriyle yazıldığında, denkleştirilmiş net denklem şöyle olur:



Asidik tepkime ortamında aminler protonlanmıştır.

O — Çinko(II) 5,15-bis(3,5-di-tert-bütilfenil)porfirin

SMILES: CC(C)(C)c1cc(-c2c3[n]4->[zn+2]56<-[n]7c(cc8ccc2[n-]->58)C=Cc7c(-c2cc(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)c2)c2ccc(cc4C=C3)[n-]->62)cc(C(C)(C)C)c1

İki aldehit ve iki dipirolmetan, porfirin iskeletini oluşturur. Aldehitlerden gelen karbonlar, Ar taşıyan karşılıklı iki mezo karbonuna dönüşür. Diğer iki mezo konumu hidrojenlerini korur.

Kondenzasyon ve DDQ ile yükseltgenmenin toplam denklemi şöyledir:



Ardından çinkonun yapıya girmesiyle, iç kısımdaki iki N-H protonunun yerini çinko alır:



SMILES, N'den Zn'ye koordinatif bağları açıkça içerir. Dört porfirin azotu, yaklaşık kare düzlemsel bir düzende çinkoya koordine olur; bu geometri SMILES gösteriminin kendisinde belirtilmez.

Q — Çinko(II) 10,20-dibromo-5,15-bis(3,5-di-tert-bütilfenil)porfirin

SMILES: CC(C)(C)c1cc(-c2c3[n]4->[zn+2]56<-[n]7c(c(Br)c8ccc2[n-]->58)C=Cc7c(-c2cc(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)c2)c2ccc(c(Br)c4C=C3)[n-]->62)cc(C(C)(C)C)c1

NBS, kalan iki mezo hidrojeninin yerine brom geçirir. Net denklem şöyledir:



R — Çinko(II) 10,20-dietinil-5,15-bis(3,5-di-tert-bütilfenil)porfirin

SMILES: C#Cc1c2[n]3->[zn+2]45<-[n]6c(c(C#C)c7ccc(c(-c8cc(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)c8)c3C=C2)[n-]->47)C=Cc6c(-c2cc(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)c2)c2ccc1[n-]->52

Her mezo bromür, triheksilsilil ile korunmuş asetilenle Sonogashira kenetlenmesine girer:



burada P, porfirin iskeletinin geri kalanını gösterir.

Ardından florür, her iki silil koruyucu grubunu da uzaklaştırır. Her bir etinil grubu için,

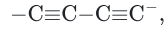


Dolayısıyla R, karşılıklı iki uç etinil grubu içerir ve formülü $\text{C}_{52}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{Zn}$ 'dir. Bu uç grupların daha sonraki yükseltgen kenetlenmesi, P6'daki porfirinler arasında bütadiin bağlantılarını oluşturur.

6.7 — Global π elektronu sayımı

Yalnızca nanohalkanın tamamı çevresindeki tek bir kesintisiz konjuge yola ait orbitalleri sayınız.

Her porfirin, karşılıklı iki bağlayıcı taşıyan mezo konumu arasındaki yol boyunca **10 π elektronu** sağlar. Her bütadien köprüsü,



4 π elektronu sağlar: her üçlü bağın birbirine dik iki π sisteminden yalnızca biri global konjugasyon yoluna aittir.

Altı porfirin ve altı bütadien köprüsü için,

$$N_{\pi} = 6(10) + 6(4) = 84.$$

$n(e)$ elektron uzaklaştırıldıktan sonra Hückel koşulu şöyledir:

$$84 - n(e) = 4k + 2.$$

Bir elektron uzaklaştırıldığında 83 elde edilir; bu sayı koşulu sağlamaz. İki elektron uzaklaştırıldığında ise

$$82 = 4(20) + 2.$$

Dolayısıyla, istenen Hückel sayım ölçütüne göre,

$$\boxed{n(e) = 2, \quad n(t) = 82}.$$

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

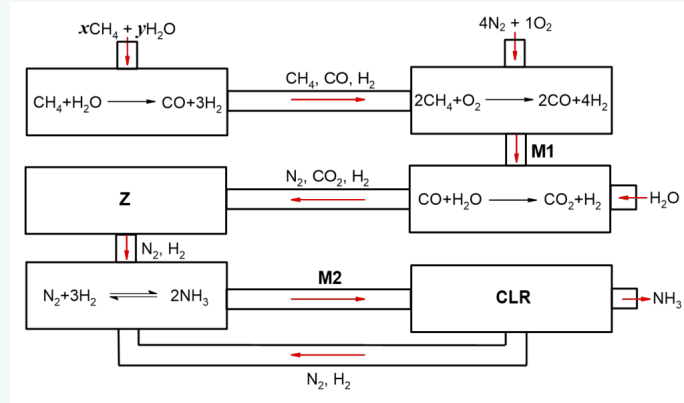
Soru 7: Azot Fiksasyonu

T7. Azot Fiksasyonu

7%

7.1	7.2	7.3	7.4	7.5	7.6	7.7	Σ
3	8	15	3	6	6	13	54

Haber-Bosch prosesi, amonyak üretiminde kullanılan başlıca endüstriyel yöntemdir. Bir amonyak sentez tesisinin basitleştirilmiş şeması aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 1. **M1** - Karışım 1, **M2** - Karışım 2, **Z** - CO_2 yıkayıcısı, **CLR** - soğutucu

Aşağıdaki hesaplamalarda, **Şekil 1**'deki NH_3 oluşumu dışındaki tüm tepkimelerin tam verimle gerçekleştiğini varsayın.

7.1 **M1** ve **M2**'de bulunan gazları **işaretleyin** ve x ile y arasındaki doğru ilişkiyi **işaretleyin**. **3.0 puan**

	CH_4	H_2O	CO	O_2	H_2	N_2	NH_3	CO_2
M1								
M2								

$x > y$	$x = y$	$x < y$

Özbekistan'daki *Navoiyazot* tesisinde, yılda 660,000 ton kapasiteli ve toplam verimi 97.0% olan bir amonyak üretim kompleksi işletmeye alınmıştır.

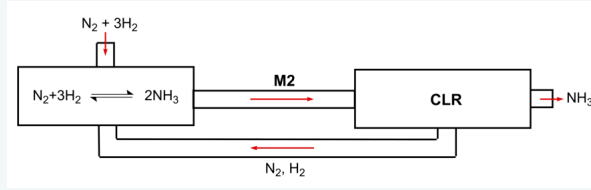
7.2 *Navoiyazot* tesisi **Şekil 1**'e göre çalışıyorsa, 660,000 ton amonyak üretmek için yıllık gereken CH_4 kütlesini (ton) **hesaplayın**. **8.0 puan**

Tepkimeye giren maddelerin geri devrini içeren gerçek bir tepkime sistemi modelini ele alın. Açık bir sistem, döngüsel olarak çalışmaktadır. Her döngü dört adımdan oluşur:

- Her döngüden sonra reaktöre toplam miktarı n_0 mol olan stokiometrik bir $\text{N}_2 : \text{H}_2 = 1 : 3$ karışımı beslenir.
- Tepkime, sabit $\eta = 0.150$ verimiyle gerçekleşir.
- Amonyak sıvılaştırılarak ayrılır.

4. Tepkimeye girmeyen gazlar reaktöre geri gönderilir.

Gerekli toplam verime ulaşıncaya kadar döngü tekrarlanır.



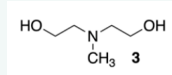
Şekil 2. **M2.** – Karışım 2, **CLR** – soğutucu.

7.3

a) $n_0 = 4$ mol ise, 58. döngüden sonra (karışımın 59. porsiyonu eklenmeden önce) sistemde bulunan azot miktarını **hesaplayın**. Sonucu ondalık noktadan sonra 4 basamakla **verin**. *İpucu: Bir geometrik dizinin terimlerinin toplamı için kullanılan formül gereklidir.*

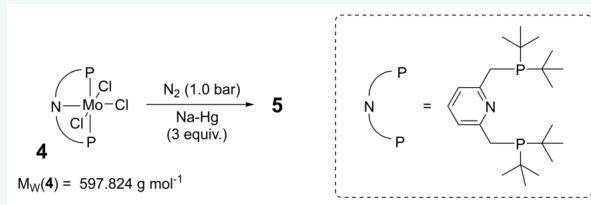
b) Toplam verimi 15.0%'ten 97.0%'ye çıkarmak için gereken döngü sayısını **hesaplayın**. **15.0 puan**

Karışımdan CO_2 'yi uzaklaştırmak için **3'**ün sulu çözeltisi kullanılmaktadır.



7.4 Bu tepkimenin denklemini yazın. 3.0 puan

5 kompleksi, aşağıdaki şemaya göre moleküler azotun fiksasyonu yoluyla elde edilir.



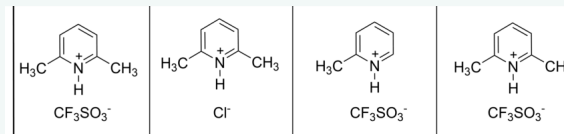
7.5 Ligand için basitleştirilmiş gösterimi kullanarak **5'**in yapısını **çiz**in. 1.00 g **4'**ün, 273.15 K ve 1.0 bar koşullarında 94.97 cm³ N₂ ile stokiometrik olarak tepkimeye girdiğini dikkate alın. **6.0 puan**

Farklı indirgenlerin ve katkı maddelerinin NH₃ verimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Farklı Red ve Ad kombinasyonları, bunlara ait E° ve pK_a değerleri ve elde edilen NH₃ verimi aşağıda sunulmuştur.

Red



Ad



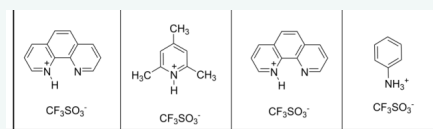
#	1	2	3	4
E° (V)	-0.88	-1.15	-1.15	-1.15
pK_a	14.4	14.4	13.9	14.4
NH ₃ verimi (mol)	0	0.7	9.1	11.8

7.6 Aşağıdaki **A-D** Red/Ad kombinasyonlarını azalan amonyak verimine göre **sıralayın**. **6.0 puan**

Red



Ad



#	A	B	C	D
E° (V)	-0.09	-1.10	-1.10	-1.10
pK_a	13.7	15.0	13.7	10.6

Azot fiksasyonu, ikili nitrürler (N^{3-} içeren bileşikler) yoluyla da gerçekleştirilebilir. Bu tür nitrürler olan **7**, **8**, **9**, saf elementlerden elde edilmiştir. Bunlar SiO_2 ile birlikte ısıtıldığında, tek ürün olarak kararlı bir **10** bileşiğinin kırmızı kristalleri oluşur. **10** bileşiğinin yapısını tanımlayan mümkün olan en basit formül $Q_\alpha R_\beta S_2 T[Si_{12}N_{24}]$ 'tür. Ayrıca:

1. Azotun kütle kesirleri $w(N)_7 = 9.16\%$, $w(N)_8 = 18.90\%$, $w(N)_9 = 39.94\%$ 'tür.
2. **Q** ve **R**, en yüksek yükseltgenme basamaklarındaki metal katyonlarıdır.
3. **S**, tek atomlu bir anyondur.
4. **T**, tetrahedral geometrilili bir anyondur.
5. **10**'un tam verimle oluşması için kütle oranı **7 : 8 : 9 : SiO₂** = 5.09 : 2.96 : 3.27 : 1.00'dır.

7.7 7–10'un basit formüllerini **belirleyin**. **S** ve **T** anyonlarının bileşimini **belirtin**. **13.0 puan**

Fiziksel Sabitler ve Denklemler

Sabitler

Sabit	Değer
Avogadro sabiti	$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Evrensel gaz sabiti	$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Faraday sabiti	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$
Planck sabiti	$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Işığın boşluktaki hızı	$c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Elektronun kütlesi	$m_e = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Elektronun yükü	$e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$
Standart basınç	$P^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
25 °C'de suyun iyon çarpımı	$K_w = 1.00 \times 10^{-14}$
Celsius ölçeğinin sıfır noktası	$0^\circ \text{C} = 273.15 \text{ K}$
Elektronvolt	$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$
Watt	$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$
Coulomb	$1 \text{ C} = 1 \text{ A s}$
Nanometre	$1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$
Ångström	$1 \text{ Å} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$
Metrik ton	$1 \text{ ton} = 1000 \text{ kg}$
Litre	$1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3$

Denklemler

Denklem	İfade
İdeal gaz yasası	$PV = nRT$
Dalton yasası	$P_i = x_i P$
Beer–Lambert yasası	$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \epsilon cl$
Bir fotonun enerjisi	$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$
Isı ve sıcaklık değişimi	$Q = nC_m \Delta T$
Gibbs enerjisinin tanımı	$G = H - TS$
Gibbs enerjisi ve denge sabiti	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$
Entalpi değişiminin sıcaklığa bağımlılığı ($\Delta_r C_p = \text{const}$ iken)	$\Delta_r H_{T_2} = \Delta_r H_{T_1} + \Delta_r C_p (T_2 - T_1)$
Entropi değişiminin sıcaklığa bağımlılığı ($\Delta_r C_p = \text{const}$ iken)	$\Delta_r S_{T_2} = \Delta_r S_{T_1} + \Delta_r C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$
Henderson–Hasselbalch denklemi	$pH = pK_a + \log_{10} \frac{[A^-]}{[HA]}$
Ortalama tepkime hızı	$r = \frac{\Delta c}{\Delta t}$
Hız yasası	$r = k[A]^x[B]^y$
Arrhenius yasası	$k = A \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right)$
Birinci dereceden bir tepkime için tümeşik hız yasası	$c = c_0 e^{-kt}; kt = \ln \frac{c_0}{c}$
Birinci dereceden bir tepkimeye giren maddenin ömrü	$\tau = \frac{1}{k}$
n. dereceden bir tepkime için tümeşik hız yasası ($n \neq 1$)	$kt = \frac{1}{n-1} (c^{1-n} - c_0^{1-n}), n \neq 1 \text{ için}$

- **7.7:** **7** = lantan(III) nitrür, LaN ; **8** = kalsiyum nitrür, Ca_3N_2 ; **9** = silisyum nitrür, Si_3N_4 . **10**'un basit formülü $\text{Ca}_9\text{La}_5\text{Si}_{13}\text{N}_{25}\text{O}_5$ olup yapısal olarak $\text{Ca}_9\text{La}_5\text{O}_2[\text{SiNO}_3][\text{Si}_{12}\text{N}_{24}]$ biçiminde yazılır. Dolayısıyla **S**, O^{2-} ; **T** ise tetrahedral $[\text{SiNO}_3]^{5-}$ 'tür.

Çözüm

7.1 — İki karışımdaki gazlar

Proseste kullanılan moleküler türler metan C, su O, karbon monoksit $[\text{C-}]\#[\text{O+}]$, dioksijen $\text{O}=\text{O}$, dihidrojen $[\text{H}][\text{H}]$, diazot $\text{N}\#\text{N}$, amonyak N ve karbon dioksit $\text{O}=\text{C}=\text{O}$.

İlk reaktörde buhar reformlama gerçekleşir:



Çıkış akımı, tepkimeye girmemiş metan, karbon monoksit ve hidrojen içerir. Su tükenmişken metan kalmıştır; dolayısıyla,

$$x > y.$$

Kalan metan daha sonra azotla birlikte verilen oksijenle tam verimle tepkimeye girer:



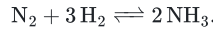
Sonuç olarak, bu reaktörün hemen çıkışında,

$$\text{M1} : \text{CO}, \text{H}_2, \text{N}_2.$$

Ardından gerçekleşen su gazı kaydırma tepkimesi şöyledir:



Yıkayıcı, oluşan karbon dioksiti uzaklaştırır ve amonyak sentezi için geriye azot ve hidrojen kalır:



Amonyak oluşumu tamamlanmadığından, reaktör çıkışı ürün ve tepkimeye girmemiş maddeler içerir:

$$\text{M2} : \text{H}_2, \text{N}_2, \text{NH}_3.$$

Başka hiçbir kutucuk işaretlenmemelidir.

7.2 — Yıllık metan gereksinimi

Hesaplama, 4 mol azotla birlikte beslenen 1 mol oksijeni esas alın.

İlk reaktörde y mol metan, y mol suyla tepkimeye girer. Kalan metan miktarı $x - y$ mol'dür. İkinci reaktör, her mol oksijen başına 2 mol metan tüketir; dolayısıyla

$$x - y = 2.$$

Kaydırma tepkimesinden önce miktarlar şöyledir:

$$n(\text{CO}) = y + 2, \quad n(\text{H}_2) = 3y + 4.$$

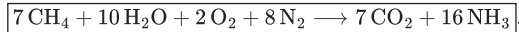
Karbon monoksitin tamamının karbon dioksit'e dönüştürülmesiyle ek olarak $y + 2$ mol hidrojen oluşur. Böylece

$$n(\text{H}_2) = 4y + 6.$$

Stokiyometrik amonyak sentezinde 4 mol azot için 12 mol hidrojen gerekir:

$$4y + 6 = 12, \quad y = 1.5, \quad x = 3.5.$$

Dolayısıyla 3.5 mol metan, 8 mol amonyak için gereken tepkime maddelerini sağlar. Tam sayı katsayılarla toplam teorik tepkime şöyledir:



Verilen tablodan hesaplanan molar kütleler şöyledir:

$$M(\text{CH}_4) = 12.01 + 4(1.008) = 16.042 \text{ g mol}^{-1},$$

$$M(\text{NH}_3) = 14.01 + 3(1.008) = 17.034 \text{ g mol}^{-1}.$$

Toplam verim hesaba katıldığında,

$$m(\text{CH}_4) = \frac{660\,000 \text{ tons}}{0.970} \frac{7}{16} \frac{16.042}{17.034} = 280\,344.6 \text{ tons}.$$

Dolayısıyla,

$$m(\text{CH}_4) = 2.80 \times 10^5 \text{ tons year}^{-1}.$$

7.3(a) — 58 döngüden sonra kalan azot

Her yeni porsiyonun içerdiği azot miktarı

$$a = \frac{n_0}{4} = 1 \text{ mol}$$

kadardır. r_k , k . döngüden sonra, amonyak uzaklaştırıldıktan sonra ve bir sonraki eklemenden önce tepkimeye girmemiş azot miktarı olsun. Her döngüde tepkimeye girmeyen kesir şöyledir:

$$q = 1 - \eta = 0.850.$$

Yineleme bağıntısı şöyledir:

$$r_k = q(r_{k-1} + a), \quad r_0 = 0.$$

Dolayısıyla,

$$r_k = a(q + q^2 + \dots + q^k) = a \frac{q(1 - q^k)}{1 - q}.$$

$k = 58$ için,

$$r_{58} = (1 \text{ mol}) \frac{0.85(1 - 0.85^{58})}{0.15} = 5.6662099726 \text{ mol}.$$

Ondalık noktadan sonra dört basamakla,

$$r_{58} = 5.6662 \text{ mol of N}_2.$$

7.3(b) — 97.0% toplam verim için gereken döngüler

k döngüden sonra eklenen toplam azot miktarı ka , dönüşen miktar ise $ka - r_k$ 'dir. Dolayısıyla, birikimli amonyak verimi şöyledir:

$$Y_k = \frac{2(ka - r_k)}{2ka} = 1 - \frac{q(1 - q^k)}{k(1 - q)}.$$

Böylece

$$Y_k = 1 - \frac{0.85(1 - 0.85^k)}{0.15k}.$$

Gerekli koşul $Y_k \geq 0.970$ 'tir. Eşğin iki yanında yer alan ardışık iki değer şöyledir:

$$Y_{188} = 0.9698581560 = 96.9858\%,$$

$$Y_{189} = 0.9700176367 = 97.0018\%.$$

Toplam verim döngü sayısı ile birlikte arttığından, en az

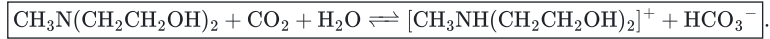
$$189 \text{ toplam döngü}$$

gerekir. İlk döngü 15.0% verim sağladığı için bu, **ilk döngüden sonra 188 ek döngü** demektir. Her döngüde taze tepkime maddesi eklenir; başlangıçta bir kez yüklenen maddelerin tekrar tekrar geri devredildiği bir hesaplama, farklı bir sistemi tanımlar.

7.4 — Karbon dioksit absorpsiyonu

3 bileşiği **N-metildietanolamin** olup SMILES gösterimi CN(CCO)CCO'dur.

Bu bileşik bir tersiyer amindir. Sulu çözeltide, çözünmüş karbon dioksit hidrojenkarbonat oluştururken bir proton alır:

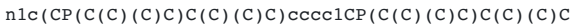


Ürünler, SMILES gösterimi C[NH+](CCO)CCO olan **N-metildietanolamonyum** ve SMILES gösterimi O=C([O-])O olan **hidrojenkarbonat (bikarbonat)**tır.

Aminin başlangıçta azota bağlı hidrojeni yoktur; bu nedenle uygun net absorpsiyon ürünü, sıradan bir amin karbamatı değil, hidrojenkarbonattır.

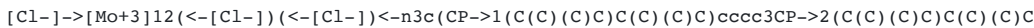
7.5 — 5 kompleksinin yapısı

Nötr kısaç ligandını L ile gösterelim. Adı **2,6-bis[(di-tert-bütilfosfino)metil]piridin** olup SMILES gösterimi şöyledir:



Her iki fosfor atomu ve piridin azotu üzerinden koordine olarak meridyonal bir κ^3 -P,N,P düzenlenmesi oluşturur.

Başlangıç kompleksi **4, triklorido(L)molibden(III)**, $[\text{MoCl}_3(\text{L})]^0$ tür. Koordinatif bağları içeren bir SMILES gösterimi şöyledir:



4'ün miktarı şöyledir:

$$n(4) = \frac{1.00 \text{ g}}{597.824 \text{ g mol}^{-1}} = 1.672733 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Azot için,

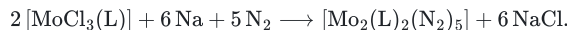
$$n(\text{N}_2) = \frac{PV}{RT} = \frac{(1.0 \times 10^5 \text{ Pa})(94.97 \times 10^{-6} \text{ m}^3)}{(8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(273.15 \text{ K})} = 4.181915 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Dolayısıyla,

$$\frac{n(\text{N}_2)}{n(4)} = 2.50005 \approx \frac{5}{2}.$$

Bu nedenle en basit ürün birimi **iki molibden atomu ve beş diazot molekülü** içerir.

Üç eşdeğer sodyum, her molibden(III) merkezini molibden(0)'a indirger ve üç klorürü sodyum klorür olarak uzaklaştırır. Denkleştirilmiş sentez tepkimesi şöyledir:

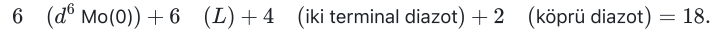


Sodyum klorürün formül birimi SMILES gösterimi [Na+].[Cl-]'dir; cıva, amalgam ortamı olarak işlev görür.

Beklenen yapı **μ -diazot-bis[bis(diazot)(L)molibden(0)]**'dir:

- Her iki ucundan bağlanan doğrusal bir $\text{Mo}-\text{N}\equiv\text{N}-\text{Mo}$ köprüsüyle birbirine bağlanmış iki molibden merkezi çizin.
- Her molibdene bir üç dişli PNP ligandı bağlayın.
- Her molibdene, uçtan bağlanan iki ek terminal diazot ligandı bağlayın.
- Her molibden yaklaşık olarak oktahedraldir. İki terminal diazot ligandı birbirine göre trans konumdadır; köprü diazot ise piridin azotuna göre trans konumdadır.

Bu durumda her metal, 18 elektronlu bir merkezdir:



Bu bağlanma düzenini belirten, koordinatif bağları içeren bir SMILES gösterimi şöyledir:

[Mo]12(<-N#N)(<-N#N)(<-N#N->[Mo]45(<-N#N)(<-N#N)<-n6c(CP->4(C(C)(C)C(C)(C)C)cccc6CP->5(C(C)(C)C(C)(C)C)<-n3c(CP->1(C(C)(C)C(C)(C)C)cccc3CP->2(C(C)(C)C(C)(C)C(C)(C)C

Bu SMILES gösterimi, donör-metal bağlanma düzenini belirtir; oktahedral geometri ve trans ilişkileri yukarıdaki çizim yönergelerinde verilmiştir.

7.6 — İndirgen/katkı maddesi kombinasyonlarının sıralanması

Verilen deneysel tablodaki 1 ve 4 numaralı kombinasyonların karşılaştırılması, daha negatif potansiyele sahip daha güçlü indirgenin amonyak oluşumunu desteklediğini gösterir. A kombinasyonunun potansiyeli çok daha az negatiftir, -0.09 V ; bu nedenle en düşük verimi vermesi öngörülür.

B, C ve D'nin indirgen potansiyelleri ve karşı iyonları aynıdır. Deneysel 3 ve 4 kombinasyonlarının karşılaştırılması, daha zayıf aside karşılık gelen daha yüksek katkı maddesi pK_a değerini, daha yüksek amonyak verimiyle ilişkilendirir. Bu eğilim uygulandığında

$$pK_a(\text{B}) = 15.0 > pK_a(\text{C}) = 13.7 > pK_a(\text{D}) = 10.6.$$

Dolayısıyla beklenen azalan verim sıralaması şöyledir:

$$\boxed{\text{B} > \text{C} > \text{D} > \text{A}}.$$

7.7 — Nitrürlerin ve 10 bileşiğinin belirlenmesi

İkili bir E_aN_b nitrüründe, E elementinin yükseltgenme basamağı $+z$ olsun. Azot nitrür olarak bulunduğundan,

$$az = 3b.$$

Azotun kütle kesri şöyledir:

$$w(\text{N}) = \frac{14.01b}{aM(E) + 14.01b}.$$

$a/b = 3/z$ kullanılırsa,

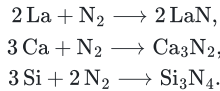
$$\frac{M(E)}{z} = \frac{14.01}{3} \left(\frac{1}{w(\text{N})} - 1 \right).$$

Verilen üç yüzde değeriyle aşağıdaki tanımlamalar elde edilir:

Bileşik	$M(E)/z, \text{ g mol}^{-1}$	Tanımlama	Formül	Hesaplanan azot kütle kesri
7	46.3125	$z = 3, M(E) \approx 138.94$: lantan	LaN	9.1623%
8	20.0390	$z = 2, M(E) \approx 40.078$: kalsiyum	Ca_3N_2	18.8992%
9	7.02254	$z = 4, M(E) \approx 28.090$: silisyum	Si_3N_4	39.9401%

Dolayısıyla **7**, formül birimi SMILES gösterimi $[\text{La}+3] \cdot [\text{N}-3]$ olan **lantan(III) nitrür**; **8**, formül birimi SMILES gösterimi $[\text{Ca}+2] \cdot [\text{Ca}+2] \cdot [\text{Ca}+2] \cdot [\text{N}-3] \cdot [\text{N}-3] \cdot [\text{N}-3]$ olan **kalsiyum nitrür**; **9** ise **silisyum nitrür**dür. Sonuncusu için yüklerin biçimsel olarak ayrıldığı bir bileşim gösterimi $[\text{Si}+4] \cdot [\text{Si}+4] \cdot [\text{Si}+4] \cdot [\text{N}-3] \cdot [\text{N}-3] \cdot [\text{N}-3] \cdot [\text{N}-3]$ 'tür. Birbirinden kopuk bu dizgeler, kristaldeki bağlanma düzenini değil bileşimleri ifade eder; silisyum nitrür, sürekli kovalent ağ yapısına sahip bir katıdır.

Elementlerinden oluşumları şöyle gösterilir:



10'un bileşimini bulmak için verilen kütle oranını molar orana dönüştürün:

$$\begin{aligned} M(\text{LaN}) &= 152.91 \text{ g mol}^{-1}, \\ M(\text{Ca}_3\text{N}_2) &= 148.26 \text{ g mol}^{-1}, \\ M(\text{Si}_3\text{N}_4) &= 140.31 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{SiO}_2) = 60.09 \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

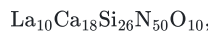
Böylece

$$n(\text{LaN}) : n(\text{Ca}_3\text{N}_2) : n(\text{Si}_3\text{N}_4) : n(\text{SiO}_2) = \frac{5.09}{152.91} : \frac{2.96}{148.26} : \frac{3.27}{140.31} : \frac{1.00}{60.09}.$$

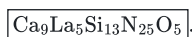
Normalize edildiğinde

$$2.00025 : 1.19969 : 1.40043 : 1 \approx 10 : 6 : 7 : 5.$$

Bu miktarların içerdiği atomlar

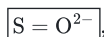


şeklinde gösterilir ve bu, aşağıdaki basit formüle indirgenir:



Verilen yapısal formül zaten $\text{Si}_{12}\text{N}_{24}$ içermektedir. Bu birim çıkarıldığında, metal katyonlarına ek olarak bir silisyum, bir azot ve beş oksijen atomu kalır.

Bu nedenle iki özdeş tek atomlu anyon, oksit iyonları olmalıdır:



adı **oksit**, SMILES gösterimi $[\text{O}-2]$ 'dir.

İki oksijen atomu bu oksit iyonlarına ayrıldıktan sonra, tetrahedral anyonun bileşimi SiNO_3 olur. Yüku şöyledir:

$$(+4) + (-3) + 3(-2) = -5,$$

dolayısıyla



Bu, SMILES gösterimi $[\text{N}-2][\text{Si}][(\text{O}-)](\text{O}-)(\text{O}-)$ olan **nitridotrioksidosilikat(5-)**tır. Silisyumu bir tetrahedronun merkezinde, bir azot ve üç oksijen atomuna bağlı olarak çizin. Bağları gösteren bu SMILES'teki biçimsel yüklerin toplamı -5 'tir; azotun yükseltgenme basamağı -3 olarak kalır.

Dolayısıyla bir **kalsiyum lantan oksonitridosilikat** olan **10** şöyledir:

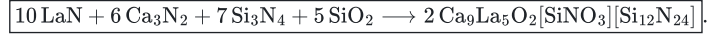


Olası bir atama $Q = \text{Ca}^{2+}$, $\alpha = 9$, $R = \text{La}^{3+}$ ve $\beta = 5$ 'tir. Katyonların SMILES gösterimleri sırasıyla $[\text{Ca}+2]$ ve $[\text{La}+3]$ 'tür.

Yük dengesi sonucu doğrular:

$$9(2) + 5(3) = 33, \\ 2(-2) + (-5) + [12(4) + 24(-3)] = -4 - 5 - 24 = -33.$$

Denkleştirilmiş sentez tepkimesi şöyledir:



Sürekli $[\text{Si}_{12}\text{N}_{24}]^{24-}$ ağının bağlanma düzeni verilmediğinden, kristal bileşik **10**'un tamamı için tek bir yapısal SMILES gösterimi yalnızca formülünden çıkarılamaz.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

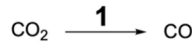
Soru 8: Karbondioksitin Geri Dönüşümü

T8. Karbondioksitin Geri Dönüşümü

7%

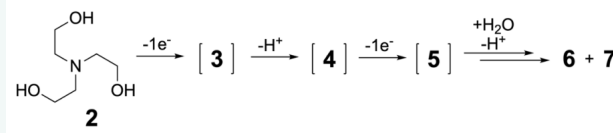
8.1	8.2	8.3	8.4	8.5	8.6	8.7	8.8	8.9	8.10	Σ
2	16	2	29	5	10	2	4	12	2	84

CO_2 gazının atmosferden uzaklaştırılması, iklim değişikliğiyle mücadelede kilit öneme sahiptir. Umut vadeden çözümlerden biri, moleküler katalizör **1** kullanılarak CO_2 'nin fotokatalitik olarak CO 'ya indirgenmesidir.



8.1 Asidik ortamda CO_2 'nin CO 'ya indirgenmesinin yarı tepkime denklemini **yazınız. 2.0 puan**

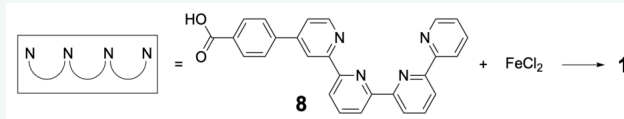
Buna eşlik eden yükseltgenme tepkimesi, sulu çözeltide tüketilen indirgeyici **2** ile aşağıdaki mekanizmaya göre gerçekleşir:



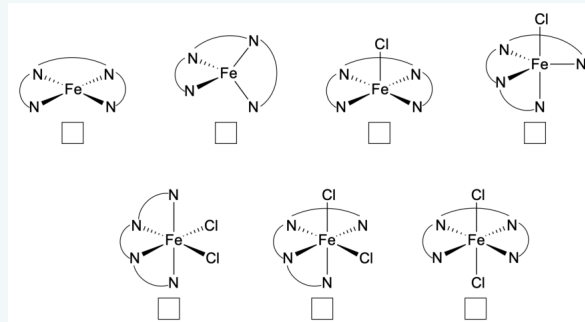
3, **4** ve **5** türleri, kısa ömürlü iyonik ve/veya radikal ara ürünlerdir. **7**, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ testinde gümüş aynası oluşturur.

8.2 3-7'nin yapılarını çiziniz. 16.0 puan

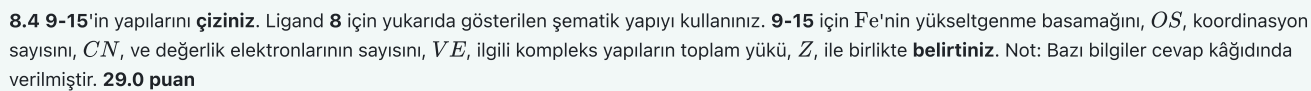
Katalizör **1**, aşağıdaki tepkimeyle sentezlenebilir.



8.3 1'in yapısı için doğru geometriyi işaretleyiniz. 2.0 puan



1, kristal karbon nitrür (C_3N_4) destek malzemesine yüklendiğinde, CO_2 'yi aşağıdaki mekanizmayla indirgeyebilir.



eulersolve.org/icho/2026/

13

 $Z = \underline{\hspace{2cm}}$ $OS = +2 \quad CN = \underline{\hspace{2cm}} \quad VE = \underline{\hspace{2cm}}$

14

 $Z = \underline{\hspace{2cm}}$ $OS = \underline{\hspace{2cm}} \quad CN = \underline{\hspace{2cm}} \quad VE = \underline{\hspace{2cm}}$

15

 $Z = \underline{\hspace{2cm}}$ $OS = \underline{\hspace{2cm}} \quad CN = \underline{\hspace{2cm}} \quad VE = 16$

8.5 Katalizörün kütle kesri $\omega_{\text{cat}} = 3.8\%$ ve C_3N_4 'ün özgül yüzey alanı $17.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ olduğunda, **1** yüklenmiş C_3N_4 'ün nm^2 başına katalizör molekülü sayısını, N_{cat} , **hesaplayınız**. $M_{\text{cat}} = 557.21 \text{ g mol}^{-1}$. **5.0 puan**

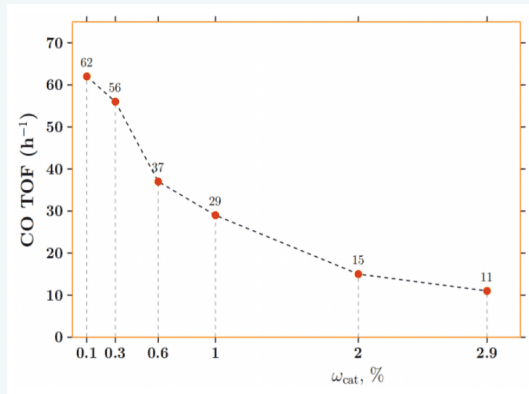
Bir katalizörün çevrim frekansı (TOF), aktif katalizör molekülü başına saatte oluşan ürün molekülü sayısıdır. 50 mW gücünde LED ışığı ($\lambda = 390 \text{ nm}$) altında, $\omega_{\text{cat}} = 3.8\%$ olacak şekilde **1** yüklenmiş 10 mg C_3N_4 için TOF değeri 8 h^{-1} olarak bulunmuştur.

Kuantum verimini hesaplamak için kullanılan formül aşağıda verilmiştir:

$$\varphi = \frac{\text{tepkimeye giren elektron sayısı}}{\text{gelen foton sayısı}} \cdot 100\%$$

8.6 CO oluşumunun kuantum verimini, $\varphi(\%)$, **hesaplayınız**. **10.0 puan**

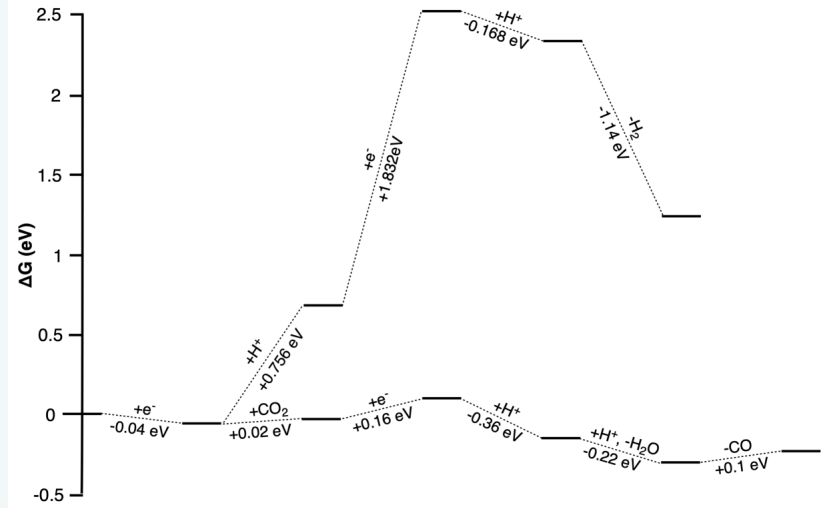
Aşağıdaki grafik, ω_{cat} değiştirildiğinde CO'nun TOF değerindeki değişimi göstermektedir.



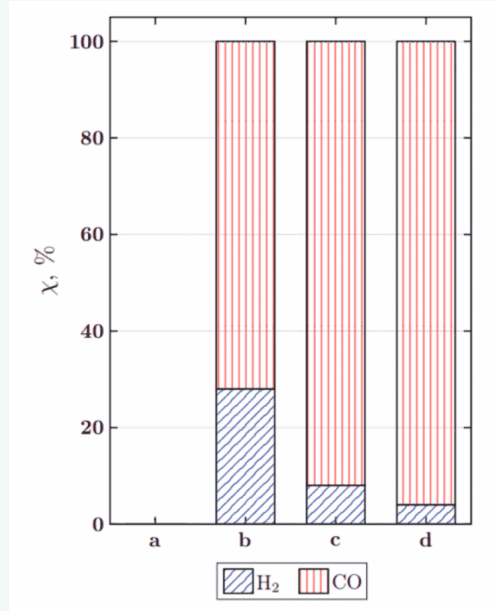
8.7 $0.1 \leq \omega_{\text{cat}} \leq 2.9$ aralığında ω_{cat} arttıkça, **1** yüklenmiş C_3N_4 'ün gramı başına toplam CO oluşum hızı **nasıl değişir**? Doğru kutuyu **işaretleyiniz**. **2.0 puan**

- a) artar
- b) azalır
- c) değişmez

CO₂'nin indirgenmesine, ek protonların indirgenmesi de eşlik edebilir. Bu iki tepkime sırasındaki Gibbs enerjisi değişimleri diyagramda gösterilmiştir.



Sistem farklı LED'ler kullanılarak ışınlanmıştır. Aşağıdaki grafik, dört farklı koşulda CO₂'nin indirgenmesi sırasında oluşan H₂ ve CO'nun mol yüzdeliklerini, χ , göstermektedir: ışınlama yokken (N) ve kırmızı (R), yeşil (G) ve mavi (B) ışıkla ışınlama altında.

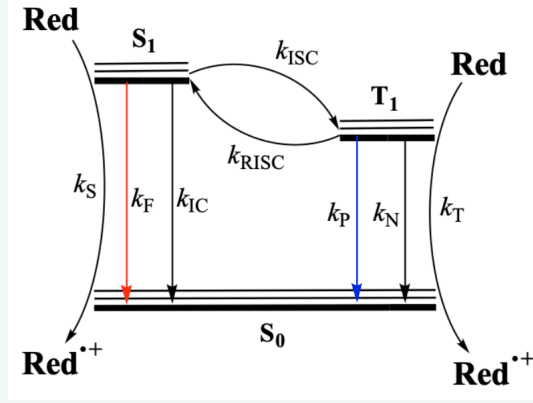


8.8 Yukarıda belirtilen dört koşuldan hangisinin grafikteki **a**, **b**, **c** ve **d**'ye karşılık geldiğini **işaretleyiniz. 4.0 puan**

Işığa duyarlılaştırıcılar (PS), CO₂'nin indirgenmesinde C₃N₄'e göre bazı avantajlar sunar. PS ile birlikte kullanılan Mn(II) içeren kompleksler, ~23% kuantum verimine ulaşabilir. Bu sistemde, bir PS'nin *singlet* (**S**₁) ve *triplet* (**T**₁) uyarılmış hâllerinin indirgeyici (Red) tarafından indirgen sönümlenmesiyle PS^{•-} oluşur; bu tür, Mn(II) içeren kompleks aracılığıyla CO₂'ye elektron verir.



Aşağıdaki Jablonski diyagramı, PS'de gerçekleşen süreçleri açıklamaktadır:



$\tau_0(S_1) = 2.9 \text{ ns}$ ve $\tau_0(T_1) = 84 \mu\text{s}$; burada τ_0 , sönmüleyicinin yokluğundaki emisyon ömrüdür.

8.9 $[\text{Red}] = 0.1 \text{ M}$ olduğunda **S**, ve **T**, hâllerinin sönmülenme yüzdesini, η_q , (%) olarak **hesaplayınız**. Not: Burada k_{ISC} ve k_{RISC} değerleri ihmal edilebilir. **12.0 puan**

8.10 $[\text{Red}]$ arttığında **S**, ve **T**, hâllerinin emisyon ömürleri **nasıl** değişir?

Doğru kutuyu **işaretleyiniz**. **2.0 puan**

- a) artar
- b) azalır
- c) değişmez

Fiziksel Sabitler ve Denklemler

Sabitler

Sabit	Değer
Avogadro sabiti	$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Evrensel gaz sabiti	$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Faraday sabiti	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$
Planck sabiti	$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Işığın boşluktaki hızı	$c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Elektronun kütlesi	$m_e = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Elektronun yükü	$e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$
Standart basınç	$P^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Suyun 25°C 'deki iyonlar çarpımı	$K_w = 1.00 \times 10^{-14}$
Celsius ölçeğinin sıfır noktası	$0^\circ\text{C} = 273.15 \text{ K}$
Elektronvolt	$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$
Watt	$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$
Coulomb	$1 \text{ C} = 1 \text{ A s}$
Nanometre	$1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$
Ångström	$1 \text{ Å} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$
metrik ton	$1 \text{ ton} = 1000 \text{ kg}$
litre	$1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3$

Denklemler

Denklem	İfade
İdeal gaz yasası	$PV = nRT$
Dalton yasası	$P_i = x_i P$
Beer–Lambert yasası	$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \epsilon cl$
Bir fotonun enerjisi	$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$
Isı ve sıcaklık değişimi	$Q = nC_m \Delta T$
Gibbs enerjisinin tanımı	$G = H - TS$
Gibbs enerjisi ve denge sabiti	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$
Entalpi değişiminin sıcaklığa bağlılığı ($\Delta_r C_p = \text{const}$ iken)	$\Delta_r H_{T_2} = \Delta_r H_{T_1} + \Delta_r C_p (T_2 - T_1)$
Entropi değişiminin sıcaklığa bağlılığı ($\Delta_r C_p = \text{const}$ iken)	$\Delta_r S_{T_2} = \Delta_r S_{T_1} + \Delta_r C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$
Henderson–Hasselbalch denklemi	$\text{pH} = \text{p}K_a + \log_{10} \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$
Ortalama tepkime hızı	$r = \frac{\Delta c}{\Delta t}$

Denklem	İfade
Hız yasası	$r = k[A]^x[B]^y$
Arrhenius yasası	$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$
Birinci dereceden tepkime için integre hız yasası	$c = c_0 e^{-kt}, kt = \ln \frac{c_0}{c}$
Birinci dereceden tepkimede bir reaktifin ömrü	$\tau = \frac{1}{k}$
n'inci dereceden tepkime için integre hız yasası ($n \neq 1$)	$kt = \frac{1}{n-1} (c^{1-n} - c_0^{1-n}), n \neq 1$ için
Ardışık bir tepkimede ara ürünün derişimi: $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} D$	$[B] = \frac{k_1[A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$
Yarışan tepkimelerde ürünlerin oranı: $A \xrightarrow{k_1} B, A \xrightarrow{k_2} C$	$\frac{[B]}{[C]} = \frac{k_1}{k_2}$
Michaelis–Menten denklemi	$r_0 = r_{\max} \frac{[S]_0}{K_M + [S]_0}$
Özgöl yüzey alanı	$s = \frac{S}{m}$
Diziler: aritmetik, geometrik	$a_n = a_1 + d(n-1), a_n = a_1 q^{n-1}$
Geometrik dizinin toplamı	$\sum_{k=0}^n a_1 q^k = a_1 \frac{q^{n+1} - 1}{q - 1}$
Yarıçapı r olan kürenin hacmi	$V = \frac{4}{3} \pi r^3$
Yarıçapı r olan kürenin yüzey alanı	$S = 4 \pi r^2$
Taban yarıçapı r ve yüksekliği h olan koninin hacmi	$V = \frac{1}{3} \pi r^2 h$
Taban yarıçapı r ve yüksekliği h olan silindirin hacmi	$V = \pi r^2 h$

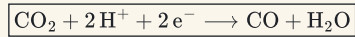
Tüm gazları ideal kabul ediniz.

Denge sabiti hesaplamalarında, tüm derişimler 1 mol dm^{-3} derişimine göre ifade edilmiştir.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 8.1.



- 8.2.

Tür	Tanımı	SMILES
3	Trietanolamin radikal katyonu; radikal ve pozitif yük azot üzerindedir	$[\text{N}^+](\text{CCO})(\text{CCO})\text{CCO}$
4	Trietanolaminden türeyen α -amino karbon radikali	$\text{OCCN}(\text{CCO})[\text{CH}]\text{CO}$
5	N,N-Bis(2-hidroksietil)-2-hidroksietaniminyum iyonu	$[\text{N}^+](\text{CCO})(\text{CCO})=\text{CCO}$
6	Dietanolamin	OCCNCCO
7	Glikolaldehit veya 2-hidroksietanal	$\text{OCC}=\text{O}$

- 8.3. Sağ alttaki yedinci yapıyı işaretleyiniz: ekvator düzleminde dört azot donörü ve birbirine trans konumda iki klorido ligandı içeren oktahedral **trans-diklorido(L)demir(II)**. Burada L , ligand **8**'dir.
- 8.4. Nötr L 'nin dört azot atomunun tümü koordine hâlde kalır. Tam koordinasyon SMILES gösterimleri ve çizim açıklamaları Çözüm bölümünde verilmiştir.

Tür	Yapı ve bağlanma biçimi	OS	CN	VE	Z
9	$[\text{Fe}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	+2	6	18	+2
10	$[\text{Fe}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})]^+$	+1	5	17	+1
11	$[\text{Fe}(\text{L})(\text{CO}_2)]^+$; Fe–C–O halkası oluşturan, C,O üzerinden bağlı CO_2^{2-}	+3	6	17	+1
12	$[\text{Fe}(\text{L})(\text{COOH})]^+$; karbon üzerinden bağlı hidroksikarbonil	+2	5	16	+1
13	$[\text{Fe}(\text{L})(\text{COOH})(\text{H}_2\text{O})]^+$; karbon üzerinden bağlı hidroksikarbonil	+2	6	18	+1
14	$[\text{Fe}(\text{L})(\text{CO})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$; karbon üzerinden bağlı karbonil	+2	6	18	+2
15	$[\text{Fe}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$	+2	5	16	+2

- 8.5. 3.8% kompozitteki kütle kesri ve $17.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ çıplak desteğin gramı başına alan olarak alındığında, $N_{\text{cat}} \approx 2.40 \text{ molekül nm}^{-2}$. Yüzey alanı bunun yerine yüklenmiş malzemenin gramı başına verilmişse sonuç $2.31 \text{ molekül nm}^{-2}$ olur.
- 8.6. 10 mg çıplak destek için $\varphi \approx 1.93\%$. 10 mg, yüklenmiş malzemenin toplamını ifade ediyorsa $\varphi \approx 1.86\%$. Her ikisi de yaklaşık 1.9% 'dur.

- 8.7. a artar.
- 8.8. $a = N, \quad b = B, \quad c = G, \quad d = R$.
- 8.9.

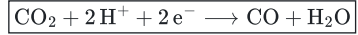
$$\eta_q(S_1) = 43.9\%, \quad \eta_q(T_1) = 99.92\%$$

- 8.10. Her iki hâl için de b azalır.

Çözüm

8.1 — İndirgenme yarı tepkime denklemi

Karbonun yükseltgenme basamağı karbondioksitte +4 iken karbonmonoksitte +2'ye değişir; dolayısıyla iki elektron gerekir. Oksijenin su, hidrojenin ise protonlarla denkleştirilmesiyle şu denklem elde edilir:



Hem atomlar hem de yük dengilir.

Çözüm boyunca kullanılan küçük moleküler türler karbondioksit $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, karbonmonoksit $[\text{C}-]\#[\text{O}+]$, su O , dihidrojen $[\text{H}][\text{H}]$, proton $[\text{H}+]$ ve klorür $[\text{Cl}-]$ 'dür.

8.2 — Tüketilen indirgeyicinin yükseltgenmesi

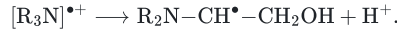
Bileşik **2**, **trietanolamin**, $\text{OCCN}(\text{CCO})\text{CCO}$, bileşiğidir. 2-hidroksietil grubu, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, için R yazılırsa **2**, R_3N olur.

İlk yükseltgenmede azotun ortaklanmamış elektron çiftinden bir elektron uzaklaştırılır:

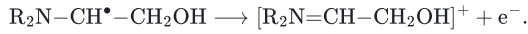


Dolayısıyla **3**, Cevaplar bölümünde verilen azot merkezli radikal katyondur.

Proton kaybı, doğrudan azota bağlı bir karbonda gerçekleşir. Üç kolun tümü eşdeğerdir; dolayısıyla hangisi seçilirse seçilsin aynı bağlanma düzenine sahip ara ürün elde edilir:



Böylece eşleşmemiş elektronu α -karbon üzerinde bulunan **4** oluşur. İkinci bir elektronun kaybı, iminyum iyonu **5**'i verir:



Su, elektrofilik iminyum karbonuna saldırır. Proton aktarımı ve bu karbonun azotla bağının kırılması, sekonder amin **6**'yı ve aldehit **7**'yi verir:



Bu nedenle **6** dietanolamin, **7** ise glükolaldehittir. **7**'nin aldehit grubu, gümüş aynası testinin pozitif olmasını açıklar.

Toplam yükseltgenme yarı tepkime denklemi şöyledir:



İstenen çizimlerde **3**'te azot radikal katyonunu, **4**'te α -karbon radikalini ve **5**'te pozitif yüklü azot-karbon çift bağını gösteriniz. Cevaplar bölümündeki SMILES gösterimleri, bunların bağlanma düzenlerini ve radikal konumlarını belirtir.

8.3 — Katalizör 1'in geometrisi

L ile gösterilen ligand **8**, **4-(4-karboksifenil)-2,2':6',2'':6'',2'''-kuaterpiridin** bileşiğidir. SMILES gösterimi şöyledir:

O=C(O)c1ccc(-c2ccn(-c3cccc(-c4cccc(-c5cccn5)n4)n3)c2)cc1

Dört piridin azot atomu, dört nötr donör merkezi sağlar. İki klorido ligandı ile birlikte demirin koordinasyon sayısını altı yaparlar. Kuaterpiridinin donör düzeni, dört azot atomunu ekvator düzlemine yerleştirir ve iki eksenel konumu birbirine trans klorido ligandlarına bırakır.

Dolayısıyla **1**, **trans-diklorido(L)demir(II)**'dir ve doğru seçenek **sağ alttaki yapıdır**.

Koordinasyon SMILES gösterimi:

[Cl-]->[Fe+2]6789<-[Cl-].O=C(O)c1ccc(-c2ccn->6c(-c3cccc(-c4cccc(-c5cccn5->7)n4->8)n3->9)c2)cc1

Burada ve aşağıda kullanılan koordinasyon SMILES gösterimlerinde koordinatif bağlar, $\rightarrow$ ve $\leftarrow$, kullanılır. Eşleşen halka numaraları, noktanın iki tarafındaki ligand ile demiri birbirine bağlar. Bu dizgeler bağlanma düzenini ve formal yükleri belirtir; koordinasyon geometrisi sözel olarak açıklanmıştır.

8.4 — Katalitik ara ürünler ve elektron sayımı

L 'ye yan grup olarak bağlı karboksilik asit grubu değişmeden kalır; dolayısıyla L nötrdür ve $4 \times 2 = 8$ elektron verir.

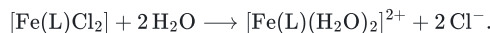
8. grup metali olan demir için

$$d\text{-elektron sayısı} = 8 - OS.$$

İyonik sayım yönteminde, koordine olmuş her su, karbonil, azot donörü veya X tipi donör iki elektron katkıda bulunur.

9 — Diakua(L)demir(II) iyonu

1'in her iki klorido ligandı da su ile yer değiştirir:



Demirin çevresine dört azot donörünü ve daha önce klorürün bulunduğu konumlara iki su ligandını çiziniz.

SMILES:

[OH2]->[Fe+2]6789<-[OH2].O=C(O)c1ccc(-c2ccn->6c(-c3cccc(-c4cccc(-c5ccccc5->7)n4->8)n3->9)c2)cc1

Tüm ligandlar nötrdür; dolayısıyla $Z = OS = +2$. Elektron sayısı şöyledir:

$$VE = 6 + 8 + 2(2) = 18, \quad CN = 6.$$

10 — Akua(L)demir(II) iyonu

Bir su ligandının kaybının eşlik ettiği, 9'un bir elektronla indirgenmesi 10'u verir:



Dört azot donörünü ve bir su ligandını çiziniz.

SMILES:

[OH2]->[Fe+2]6789.O=C(O)c1ccc(-c2ccn->6c(-c3cccc(-c4cccc(-c5ccccc5->7)n4->8)n3->9)c2)cc1

Böylece

$$OS = +1, \quad Z = +1, \quad CN = 5, \quad VE = 7 + 8 + 2 = 17.$$

11 — Demir(III)'ün C,O üzerinden bağlı karbonit kompleksi

Kalan suyun yerini karbondioksit alır. Cevap kağıdındaki bilgiler $OS = +3$ ve $CN = 6$ olduğunu belirtir. Dört koordinasyon merkezi L 'den geldiği için karbondioksit iki atom üzerinden bağlanmalıdır.

Karbonun ikinci oksijene ayrıca çift bağla bağlı olduğu, **üç üyeli bir Fe–C–O halkası** çiziniz. Bu, C,O üzerinden bağlı, formal olarak iki elektronla indirgenmiş karbondioksit ligandı, CO_2^{2-} , olup sıklıkla karbonit olarak adlandırılır.

SMILES:

[Fe+3]16789<-[O-][C-](=O)->1.O=C(O)c1ccc(-c2ccn->6c(-c3cccc(-c4cccc(-c5ccccc5->7)n4->8)n3->9)c2)cc1

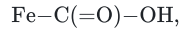
Bu ligandın oluşumunda, formal olarak demir(II)'den karbondioksite iki elektron aktarılır ve demir(III) oluşur. Sonuç olarak,

$$Z = (+3) + (-2) = +1, \\ CN = 4 + 2 = 6, \quad VE = 5 + 8 + 4 = 17.$$

12 — Hidroksikarbonil(L)demir(II) iyonu

Bir elektron eklenmesi, demir(III)'ü demir(II)'ye indirger. Koordine oksijenin protonlanması Fe–C–O halkasını açar ve geriye karbon üzerinden bağlı bir hidroksikarbonil ligandı kalır.

Bağlanma düzenini



dört azot donörünün tümü bağlı kalacak ve su ligandı bulunmayacak şekilde çiziniz.

SMILES:

[Fe+2]6789<-[C-](=O)O.O=C(O)c1ccc(-c2ccn->6c(-c3cccc(-c4cccc(-c5ccccc5->7)n4->8)n3->9)c2)cc1

Hidroksikarbonil ligandının formal yükü -1 'dir; dolayısıyla

$$OS = +2, \quad Z = +1, \quad CN = 5, \quad VE = 6 + 8 + 2 = 16.$$

13 — Akua(hidroksikarbonil)(L)demir(II) iyonu

Su, 12'ye koordine olur:



Karbon üzerinden bağlı aynı hidroksikarbonil grubunu, bir ek su ligandı ile birlikte çiziniz.

SMILES:

[OH2]->[Fe+2]6789<-[C-](=O)O.O=C(O)c1ccc(-c2ccn->6c(-c3cccc(-c4cccc(-c5ccccc5->7)n4->8)n3->9)c2)cc1

Suyun koordinasyonu ne yükü ne de yükseltgenme basamağını değiştirir:

$$OS = +2, \quad Z = +1, \quad CN = 6, \quad VE = 6 + 8 + 2 + 2 = 18.$$

14 — Akua(karbonil)(L)demir(II) iyonu

Hidroksikarbonil grubunun protonlanması, su kaybını mümkün kılar ve bir karbonil ligandı oluşturur:



Karbonmonoksiti, bağlı kalan su ligandı ile birlikte, karbon üzerinden bağlı olacak şekilde çiziniz.

SMILES:

[OH2]->[Fe+2]6789<-[C-]#[O+].O=C(O)c1ccc(-c2ccn->6c(-c3cccc(-c4cccc(-c5ccccc5->7)n4->8)n3->9)c2)cc1

Karbonmonoksit nötr bir iki elektron donörüdür. Bu nedenle

$$OS = +2, \quad Z = +2, \quad CN = 6, \quad VE = 6 + 8 + 2 + 2 = 18.$$

15 — Akua(L)demir(II) iyonu

Karbonmonoksit ayrılır:



Demiri dört azot donörüne ve bir su ligandına koordine olmuş şekilde çiziniz.

SMILES:

[OH2]->[Fe+2]6789.O=C(O)c1ccc(-c2ccn->6c(-c3cccc(-c4cccc(-c5cccn5->7)n4->8)n3->9)c2)cc1

Böylece

$$OS = +2, \quad Z = +2, \quad CN = 5, \quad VE = 6 + 8 + 2 = 16,$$

verilen elektron sayısı ile uyumludur. Su eklenmesi 9'u yeniden oluşturur.

Çevrimdeki tepkimelerin toplanması, 8.1'deki indirgenme yarı tepkime denklemini verir.

8.5 — Katalizör moleküllerinin yüzey yoğunluğu

Kütle kesrinin standart tanımını kullanınız:

$$w = \omega_{\text{cat}} = \frac{m_{\text{cat}}}{m_{\text{cat}} + m_{\text{support}}} = 0.038.$$

1.000 g yüklenmiş malzeme alındığında

$$m_{\text{cat}} = 0.038 \text{ g}, \quad m_{\text{support}} = 0.962 \text{ g}.$$

Katalizör moleküllerinin sayısı şöyledir:

$$N = \frac{0.038 \text{ g}}{557.21 \text{ g mol}^{-1}} (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) = 4.1068 \times 10^{19}.$$

Belirtilen özgül yüzey alanı çıplak C_3N_4 'ün gramı başına verilmişse yüzey alanı şöyledir:

$$S = (0.962 \text{ g})(17.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}) = 17.1236 \text{ m}^2 = 1.71236 \times 10^{19} \text{ nm}^2.$$

Böylece

$$N_{\text{cat}} = \frac{w N_A}{(1 - w) M_{\text{cat}} s 10^{18}} = 2.398 \approx 2.4 \text{ molekül nm}^{-2}.$$

$17.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ bunun yerine **yüklenmiş malzemenin** gramı başına alan ise $1 - w$ çarpanı yer almaz:

$$N_{\text{cat}} = \frac{w N_A}{M_{\text{cat}} s 10^{18}} = 2.307 \approx 2.3 \text{ molekül nm}^{-2}.$$

8.6 — Kuantum verimi

Her karbonmonoksit molekülü için iki elektron gerekir.

Önce verilen 10 mg değerini çıplak desteğin kütlesi olarak yorumlayalım. Bu durumda katalizörün kütlesi

$$m_{\text{cat}} = \frac{w}{1 - w} m_{\text{support}} = \frac{0.038}{0.962} (0.010 \text{ g}) = 3.9501 \times 10^{-4} \text{ g}.$$

Sonuç olarak,

$$n_{\text{cat}} = \frac{3.9501 \times 10^{-4}}{557.21} = 7.0891 \times 10^{-7} \text{ mol}.$$

Bir saatte,

$$n_{\text{CO}} = (8 \text{ h}^{-1})(7.0891 \times 10^{-7} \text{ mol})(1 \text{ h}) = 5.6713 \times 10^{-6} \text{ mol}.$$

Tepkimeye giren elektron sayısı şöyledir:

$$N_e = 2n_{\text{CO}} N_A = 6.8305 \times 10^{18}.$$

Gelen her fotonun enerjisi şöyledir:

$$E_\gamma = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J s})(2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1})}{390 \times 10^{-9} \text{ m}} = 5.0935 \times 10^{-19} \text{ J}.$$

Bir saatte gelen enerji

$$Pt = (0.050 \text{ J s}^{-1})(3600 \text{ s}) = 180 \text{ J},$$

dolayısıyla

$$N_\gamma = \frac{180}{5.0935 \times 10^{-19}} = 3.5339 \times 10^{20}.$$

Bu nedenle

$$\varphi = \frac{6.8305 \times 10^{18}}{3.5339 \times 10^{20}} \times 100\% = 1.93\%.$$

10 mg, **yüklenmiş malzemenin toplamını** ifade ediyorsa

$$m_{\text{cat}} = (0.038)(0.010 \text{ g}) = 3.80 \times 10^{-4} \text{ g},$$

ve aynı hesaplama şu sonucu verir:

$$\varphi = 1.86\%.$$

Her iki yorumda da sonuç yaklaşık 1.9%'dur.

8.7 — Katalizör yüklemesine bağlı toplam hız

TOF, katalizör molekülü başına hızdır. Yüklenmiş malzemenin gramı başına katalizör miktarı, kütle kesriyle orantılı olarak artar; dolayısıyla

$$r_{\text{CO}} = \frac{w}{M_{\text{cat}}} \text{TOF}.$$

Bu nedenle toplam hızı belirleyen, tek başına TOF değil, w TOF çarpımıdır.

Katalizör yüklemesi	TOF / h ⁻¹	w TOF / h ⁻¹
0.1%	62	0.062
0.3%	56	0.168
0.6%	37	0.222
1.0%	29	0.290
2.0%	15	0.300
2.9%	11	0.319

Bu çarpım, grafikte verilen aralığın tamamında artar. Bunun yerine çıplak desteğe göre normalleştirme yapılması, yine artan ve sonucu değiştirmeyen $1/(1 - w)$ çarpanını getirir.

a) artar

8.8 — Işınlama koşullarının belirlenmesi

Boş **a** konumu, ışınlama yapılmayan **N** koşuluna karşılık gelir.

Foton enerjileri

$$E_{\text{blue}} > E_{\text{green}} > E_{\text{red}},$$

sıralamasını izler; çünkü $E = hc/\lambda$.

Hidrojen oluşumu kolunda, +1.832 eV'luk bir basamak da dâhil olmak üzere, serbest enerjinin arttığı basamaklardaki değişimler belirgin biçimde daha büyüktür. Sorunun amaçladığı nitel yoruma göre, daha yüksek enerjili ışık, yarışan bu yolun daha fazla katkıda bulunmasını sağlar.

Hidrojen kesirleri **b**'den **c**'ye ve **d**'ye doğru azalır; yaklaşık olarak sırasıyla 28%, 8% ve 4%'tür. Buna göre,

$$\boxed{a = N, \quad b = B, \quad c = G, \quad d = R}.$$

8.9 — Sönümlenme verimleri

Sistemler arası geçiş ve ters sistemler arası geçiş ihmal edildiğinde, her uyarılmış hâl için birbiriyle yarışan iki tür bozunma vardır:

- toplam hız sabiti $k_0 = 1/\tau_0$ olan doğal bozunma;
- yalancı birinci dereceden hız sabiti $k_q[\text{Red}]$ olan indirgen sönümlenme.

Dolayısıyla uyarılmış bir molekülün sönümlenme olasılığı şöyledir:

$$\eta_q = \frac{k_q[\text{Red}]}{k_0 + k_q[\text{Red}]} \times 100\% = \frac{k_q[\text{Red}]\tau_0}{1 + k_q[\text{Red}]\tau_0} \times 100\%.$$

Singlet hâl için,

$$k_S[\text{Red}]\tau_0(S_1) = (2.7 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1})(0.1 \text{ M})(2.9 \times 10^{-9} \text{ s}) = 0.783.$$

Böylece

$$\boxed{\eta_q(S_1) = \frac{0.783}{1 + 0.783} \times 100\% = 43.9\%}.$$

Triplet hâl için,

$$k_T[\text{Red}]\tau_0(T_1) = (1.5 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1})(0.1 \text{ M})(84 \times 10^{-6} \text{ s}) = 1260.$$

Dolayısıyla

$$\boxed{\eta_q(T_1) = \frac{1260}{1261} \times 100\% = 99.92\%}.$$

Triplet hâlin sönümlenme hız sabiti daha küçük olsa da, sönümleyici yokluğundaki çok daha uzun ömrü, sönümlenmeyi neredeyse nicel hâle getirir.

8.10 — Emisyon ömrünün indirgeyici derişimine bağılılığı

Gözlenen ömür şöyledir:

$$\boxed{\tau = \frac{1}{k_0 + k_q[\text{Red}]} = \frac{\tau_0}{1 + k_q[\text{Red}]\tau_0}}.$$

İndirgeyici derişiminin artması, toplam bozunma hızını artırır ve dolayısıyla her iki uyarılmış hâlin de ömrünü azaltır.

8.9'da kullanılan derişimde ömürler şöyledir:

$$\tau(S_1) = \frac{2.9 \text{ ns}}{1.783} = 1.63 \text{ ns},$$

$$\tau(T_1) = \frac{84 \text{ } \mu\text{s}}{1261} = 0.0666 \text{ } \mu\text{s} = 66.6 \text{ ns}.$$

Dolayısıyla doğru seçenek

b) her iki hâl için de azalır

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 9: Siklodekstrin Kimyası

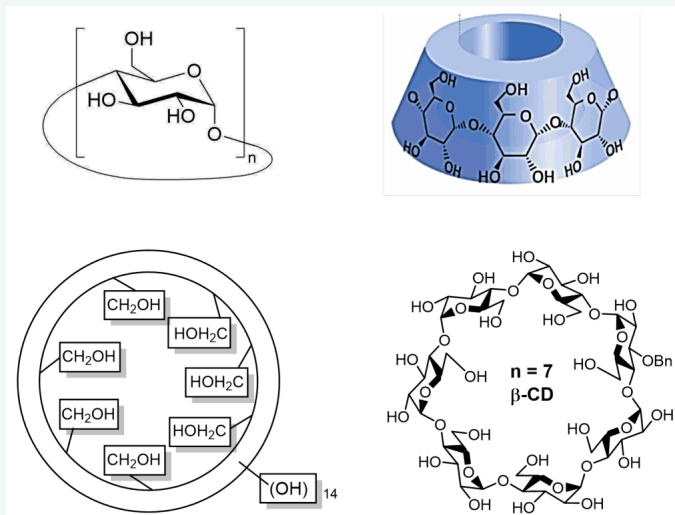
T9. Siklodekstrin Kimyası

7%

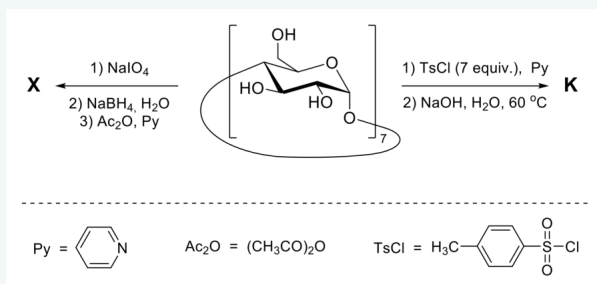
9.1	9.2	9.3	9.4	9.5	9.6	9.7	9.8	9.9	Σ
2	6	8	3	2	4	6	18	4	53

Siklodekstrinler (CD), α -1,4-glikozidik bağlarla birbirine bağlanmış glikoz alt birimlerinden oluşan halkalı oligosakkaritler ailesidir. En yaygın üç siklodekstrin (α -, β -, γ -siklodekstrin), sırasıyla 6, 7 ve 8 α -D-glikopiranozit birimi içerir.

9.1 β -CD'nin molar kütleini **hesaplayınız**. $M_w(\text{glikoz}) = 180.16 \text{ g mol}^{-1}$ olduğunu **varsayınız**. **2.0 puan**

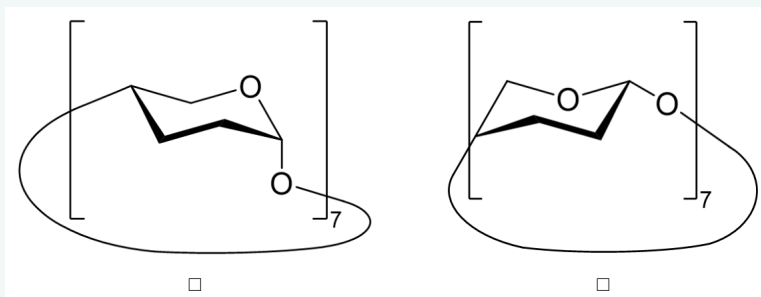


CD'ler, **X**'in sentezinde gösterildiği gibi, makrosiklik özellikleri glikoz kimyasıyla birleştirir. Birincil ve ikincil hidroksil grupları, CD'lerin bir parçası olmaları nedeniyle farklı reaktivite gösterir. Stoddart ve ark., glikopiranozit birimi başına yalnızca bir OH grubunun serbest kaldığı **K** bileşiğini sentezlemiştir.



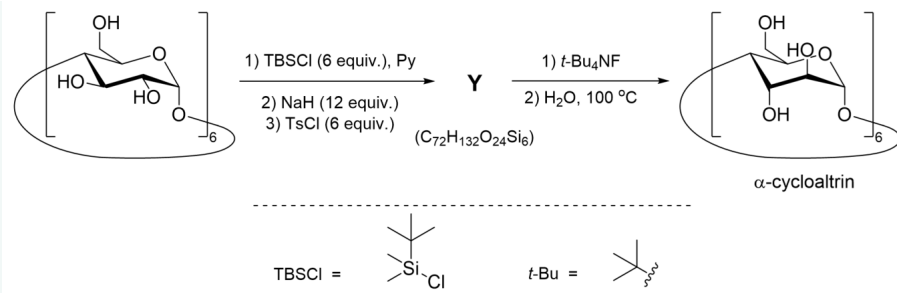
equiv.= eşdeğer

9.2 Tercih edilen sandalye konformasyonunu **işaretleyiniz** ve CD şablonunu tamamlayarak **K**'nın yapısını **çiziniz**. Stereokimyayı açık ve kesin biçimde **gösteriniz**. **6.0 puan**

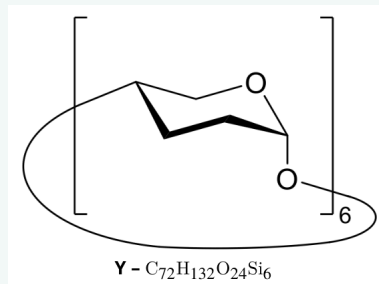


9.3 **X** makrohalkasının halka büyüklüğünü, *rs*, **belirleyiniz**. **X**'teki stereomerkez sayısını, *sc*, **veriniz**. **8.0 puan**

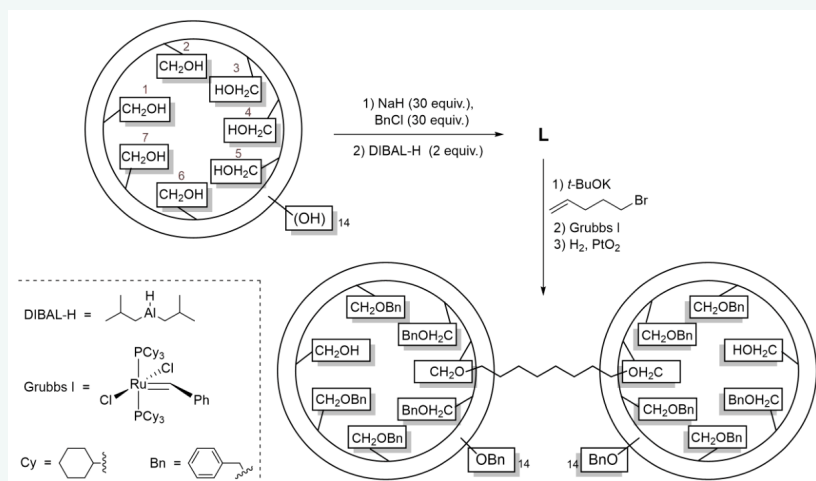
α -CD'nin sentetik bir analogu olan α -sikloaltrin aşağıdaki gibi sentezlenmiştir.



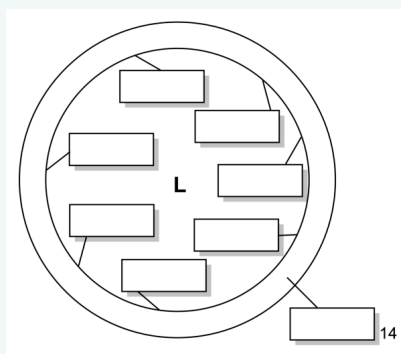
9.4 CD şablonunu tamamlayarak **Y**'nin yapısını stereokimyasıyla birlikte **çiziniz. 3.0 puan**



2000 yılında Sinay ve ark., 1. birimdeki tek bir protik grubun (NH ve OH), bir birincil OH grubunun **bir sonraki** indirgeyici debenzilasyonunu makrosiklik halkada 4. birime (ya da 4. birimdeki konum uygun değilse 3. birime) yönlendirdiğini göstermiştir. Bu, aşağıdaki β -CD dimerinin, bağlanma biçimleri farklı yapı izomerlerinin bir karışımı olarak sentezlenmesini sağlamıştır.

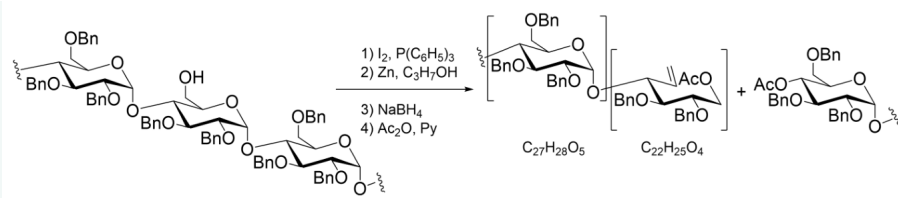


9.5 β -CD şablonu üzerinde **L**'nin yapısını **çiziniz. Tüm kutuları doldurunuz. 2.0 puan**



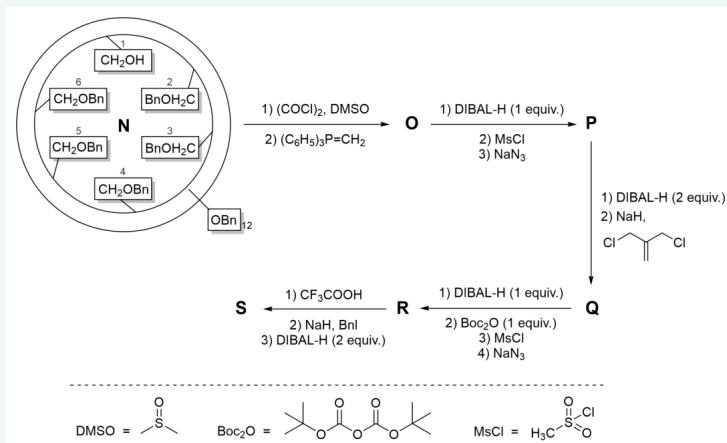
9.6 Sinay ve ark. tarafından gerçekleştirilen sentez sırasında oluşabilecek β -CD dimeri izomerlerinin sayısını **belirleyiniz. 4.0 puan**

Debenzilasyon konumlarını doğrulamak için **L**, aşağıda gösterildiği gibi "hekso-5-enoz bozunması" tepkimesine tabi tutulmuştur. Ürünler daha sonra kütle spektrometrisiyle analiz edilmiştir.

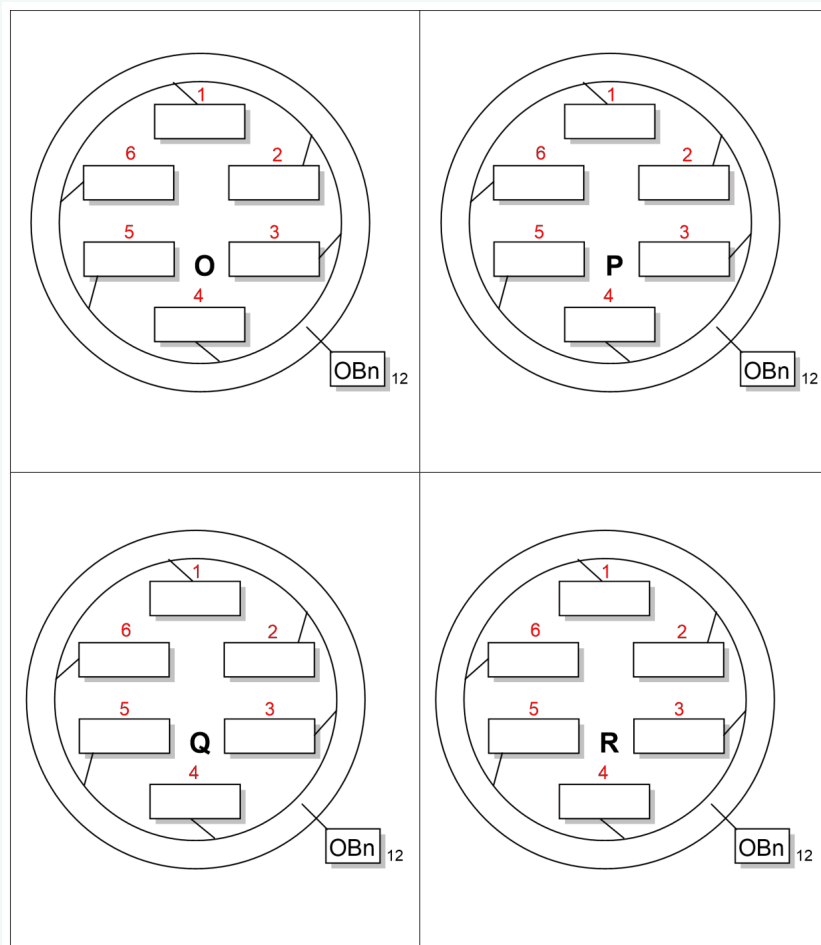


9.7 L'nin bozunma ürünleri için gözlenen iki $[M+Na]^+$ pikinin m/z değerlerini **hesaplayınız**. Atom kütlelerinin tam sayı değerlerini **kullanınız**. **6.0 puan**

Daha sonra Sollogoub ve ark., altı birimi farklılaştırılmış α -CD **S**'nin sentezi için alkenlerin debenzilasyonu "orto"-glikopiranoz birimine yönlendirme özelliğinden yararlanmıştır:

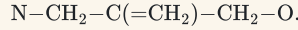


9.8 α -CD şablonları üzerinde **O-S**'nin yapılarını **çiziniz**. Tüm kutuları **doldurunuz**. Uygun olduğunda yapıları kutuların dışına çizebilirsiniz. 1,2-birim modifikasyonunun **saat yönünde**, 1,3-birim modifikasyonunun ise **saat yönünün tersine** gerçekleştiğini **varsayınız**. Protik grupların yönlendirme etkileri alkenlerinkinden daha güçlüdür. **18.0 puan**

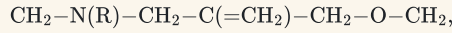


Bileşik	Birim 1	Birim 2	Birim 3	Birim 4	Birim 5	Birim 6
O	CH=CH ₂	CH ₂ OBn	CH ₂ OBn	CH ₂ OBn	CH ₂ OBn	CH ₂ OBn
P	CH=CH ₂	CH ₂ N ₃	CH ₂ OBn	CH ₂ OBn	CH ₂ OBn	CH ₂ OBn
Q	CH=CH ₂	CH ₂ NH, köprü ucu	CH ₂ OBn	CH ₂ OBn	CH ₂ O, köprü ucu	CH ₂ OBn
R	CH=CH ₂	CH ₂ N(Boc), köprü ucu	CH ₂ OBn	CH ₂ OBn	CH ₂ O, köprü ucu	CH ₂ N ₃
S	CH=CH ₂	CH ₂ N(Bn), köprü ucu	CH ₂ OH	CH ₂ OBn	CH ₂ O, köprü ucu	CH ₂ NH ₂

Q, R ve S'de, 2. birimde belirtilen azotu 5. birimdeki oksijene şu yapı üzerinden bağlayınız:



Böylece köprünün tamamı 2. birimden 5. birime şu şekilde uzanır:



burada **Q, R ve S**'de sırasıyla $R = \text{H}$, Boc ve Bn'dir.

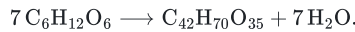
Çözüm

Aşağıdaki SMILES gösterimleri, moleküllerdeki bağlanma düzenini ve stereokimyası eksiksiz olarak belirtir. Sandalye konformasyonları ve basılı şablonlardaki konumlar ayrıca sözel olarak belirtilmiştir.

Süstitüent kısaltmaları şunlardır: benzil, Bn, *Cc1ccccc1; asetil, Ac, *C(=O)C; tert-bütildimetilsilil, TBS, *[Si](C)(C)C(C)(C)C; ve tert-bütoksikarbonil, Boc, *C(=O)OC(C)(C)C. Burada *, süstitüentin bağlanma noktasını gösterir.

9.1

Yedi glikoz molekülünün oluşturduğu halkalı yapı **yedi** glikozidik bağ içerir. Dolayısıyla β-CD oluşurken yedi su molekülü ayrılır:



Verilen atom kütleleri kullanıldığında,

$$M(\text{H}_2\text{O}) = 2(1.008) + 16.00 = 18.016 \text{ g mol}^{-1},$$

ve dolayısıyla

$$\begin{aligned} M(\beta\text{-CD}) &= 7(180.16) - 7(18.016) \\ &= 1135.008 \text{ g mol}^{-1} \\ &\approx \boxed{1135.0 \text{ g mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

α-D-glikopiranoz biçimindeki glikozun SMILES gösterimi OC[C@H]1O[C@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H]1O; suyun SMILES gösterimi ise o şeklindedir.

β-Siklodekstrinin, C_{42}H_{70}O_{35}, SMILES gösterimi şöyledir:

OC[C@H]1O[C@@H]2O[C@@H]3[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H](O)[C@@H]4[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H](O)[C@@H]5[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H](O)[C@@H]6[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H](O)[C@@H]7[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H](O)[C@@H]8[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H](O)[C@@H]1[C@H](O)[C@@H]2O[C@@H]3CO)O[C@@H]7CO)O[C@@H]6CO)O[C@@H]5CO)O[C@@H]4CO)O[C@@H]3CO

9.2

Yedi eşdeğer tosil klorür, tercihen yedi birincil C6 hidroksil grubunu etkinleştirir. Bazık koşullarda her glikoz kalıntısının C3 alkoksiti, molekül içi S_N2 yer değiştirmesiyle tosilatı uzaklaştırarak kendi C6 karbonuna saldırır. Bu, bir **3,6-anhidro eter köprüsü** oluşturur.

C2 hidroksil grubu serbest kalır. Süstitüsyon, stereojenik olmayan C6 karbonunda gerçekleştiği için glikoz stereomerkezlerinin mevcut konfigürasyonları korunur.

3,6 köprüsü, **sağdaki şablon** olan ters dönmüş $^1\text{C}_4$ **sandalye konformasyonunu** gerektirir. Bunu tamamlamak için:

- C5–C6 süstitüentini halkanın üstüne yerleştiriniz.
- C6'yı oksijen üzerinden yine üst yüzde bulunan C3'e bağlayınız.
- Kalan C2–OH grubunu **aksiyal ve aşağı yönlü** çiziniz.
- Önceden gösterilmiş α-glikozidik bağlantıları koruyunuz.

Heptakis(3,6-anhidro)-β-siklodekstrin olan **K**'nın formülü C_{42}H_{56}O_{28}, SMILES gösterimi ise şöyledir:

O[C@H]1[C@H]2O[C@@H]3[C@@H]4OC[C@H]3O[C@H](O[C@@H]3[C@@H]5OC[C@H]3O[C@H](O[C@@H]3[C@@H]6OC[C@H]3O[C@H](O[C@@H]3[C@@H]7OC[C@H]3O[C@H](O[C@@H]3[C@@H]8OC[C@H]3O[C@H](O[C@@H]3[C@@H]9OC[C@H]3O[C@H](O[C@@H]3[C@@H]8O)[C@@H]7O)[C@@H]6O)[C@@H]5O)[C@@H]4O

9.3

Periyodat, C2 ve C3 bir komşu diol grubu taşıdığı için her glikoz kalıntısının C2–C3 bağı kırar. Buna karşılık gelen genel atom denkliği şöyledir:



Borohidür her iki aldehidi de birincil alkollere indirger. Ardından asetik anhidrit, başlangıçtaki C2, C3 ve C6 konumlarında bulunan hidroksil gruplarını asetiller.

C2–C3 bağı kırılmasından sonra, her kalıntı boyunca korunmuş olan makrosiklik yol



şeklindedir ve bu yol boyunca bir sonraki kalıntının C1 atomuyla devam eder. Glikozdan türeyen her birim başına makroalkada beş atom bulunur:

$$\boxed{rs = 7 \times 5 = 35}.$$

$$M(C_{27}H_{28}O_5) = 27(12) + 28 + 5(16) = 432,$$

$$M(C_{22}H_{25}O_4) = 22(12) + 25 + 4(16) = 353,$$

$$M(C_2H_3O_2) = 2(12) + 3 + 2(16) = 59.$$

Böylece

$$M_n = 432(n - 1) + 353 + 59.$$

Üç birimli parça için,

$$M_3 = 2(432) + 353 + 59 = 1276,$$

ve dört birimli parça için,

$$M_4 = 3(432) + 353 + 59 = 1708.$$

Tam sayı kütlesi 23 ve yükü +1 olan bir sodyum iyonu eklendiğinde,

$$\left(\frac{m}{z}\right)_3 = 1276 + 23 = 1299, \quad \left(\frac{m}{z}\right)_4 = 1708 + 23 = 1731.$$

Nötr parçaların formülleri sırasıyla $C_{78}H_{84}O_{16}$ ve $C_{105}H_{112}O_{21}$ şeklindedir.

Üç birimli bozunma parçasının sodyum katılma iyonunun, $[C_{78}H_{84}O_{16} + Na]^+$, SMILES gösterimi şöyledir:

C=C[C@H](O[C@H]1O[C@H](COCC2CCCC2)[C@H](O[C@H]2O[C@H](COCC3CCCC3)[C@H](OC(C)=O)[C@H](OCC3CCCC3)[C@H]2OCC2CCCC2)[C@H](OCC2CCCC2)[C@H]1OCC1CCCC1)[C@H](OCC1CCCC1)[C@H](COCC(C)=O)OCC1CCCC1.[Na+]

Dört birimli bozunma parçasının sodyum katılma iyonunun, $[C_{105}H_{112}O_{21} + Na]^+$, SMILES gösterimi şöyledir:

C=C[C@H](O[C@H]1O[C@H](COCC2CCCC2)[C@H](O[C@H]2O[C@H](COCC3CCCC3)[C@H](O[C@H]3O[C@H](COCC4CCCC4)[C@H](OC(C)=O)[C@H](OCC4CCCC4)[C@H]3OCC3CCCC3)[C@H](OCC3CCCC3)[C@H]2OCC2CCCC2)[C@H](OCC2CCCC2)[C@H]1OCC1CCCC1)[C@H](OCC1CCCC1)[C@H](COCC(C)=O)OCC1CCCC1.[Na+]

Bu SMILES gösterimlerindeki bağlantısız sodyum bileşeni, katılma iyonunun bileşimini belirtir; soruda belirli bir sodyum koordinasyon geometrisi ortaya konmamıştır.

9.8

Bu tepkime dizisi boyunca on iki ikincil benzil eter değişmeden kalır.

O'nun oluşumu. Swern yükseltgemesi, 1. birimdeki serbest CH_2OH grubunu bir aldehide dönüştürür. Ardından Wittig metilenlemesi bu yan zinciri $CH=CH_2$ grubuna dönüştürür. 2–6. birimlerde CH_2OBn korunur.

1. biriminde vinil grubu bulunan α -siklodekstrin türevi **O'nun** SMILES gösterimi şöyledir:

C=C[C@H]1O[C@@H]2O[C@@H]3[C@H](OCC4CCCC4)[C@@H](OCC4CCCC4)[C@@H](O[C@H]4[C@H](OCC5CCCC5)[C@@H](OCC5CCCC5)[C@@H]O[C@@H]5[C@H](OCC6CCCC6)[C@@H](OCC6CCCC6)[C@@H](O[C@H]6[C@H](OCC7CCCC7)[C@@H](OCC7CCCC7)[C@@H](O[C@H]7[C@H](OCC8CCCC8)[C@@H](OCC8CCCC8)[C@@H](O[C@H]1[C@H](OCC1CCCC1)[C@H]2OCC1CCCC1)O[C@@H]7COCC1CCCC1)O[C@@H]6COCC1CCCC1)O[C@@H]5COCC1CCCC1)O[C@@H]4COCC1CCCC1)O[C@@H]3COCC1CCCC1

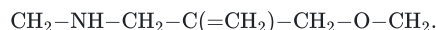
P'nin oluşumu. 1. birimdeki alken, ilk debenzilasyonu saat yönündeki komşusu olan 2. birime yönlendirir. Mesillemeyi izleyen azit ile yer değiştirme, oluşan CH_2OH grubunu CH_2N_3 grubuna dönüştürür.

O'nun 2. biriminde azidometil grubu bulunan türevi **P'nin** SMILES gösterimi şöyledir:

C=C[C@H]1O[C@@H]2O[C@@H]3[C@H](OCC4CCCC4)[C@@H](OCC4CCCC4)[C@@H](O[C@H]4[C@H](OCC5CCCC5)[C@@H](OCC5CCCC5)[C@@H]O[C@@H]5[C@H](OCC6CCCC6)[C@@H](OCC6CCCC6)[C@@H](O[C@H]6[C@H](OCC7CCCC7)[C@@H](OCC7CCCC7)[C@@H](O[C@H]7[C@H](OCC8CCCC8)[C@@H](OCC8CCCC8)[C@@H](O[C@H]1[C@H](OCC1CCCC1)[C@H]2OCC1CCCC1)O[C@@H]7COCC1CCCC1)O[C@@H]6COCC1CCCC1)O[C@@H]5COCC1CCCC1)O[C@@H]4COCC1CCCC1)O[C@@H]3CN=[N+]=[N-]

Q'nun oluşumu. DIBAL-H önce 2. birimdeki azidi bir birincil amine indirger. Bunun protik NH grubu daha sonra debenzilasyonu karşıdaki birime, **5. birime**, yönlendirir.

Dolayısıyla tepkimeye girebilecek iki grup, 2. birimdeki CH_2NH_2 ve 5. birimdeki CH_2OH gruplarıdır. **1,3-Dikloro-2-metilenpropan**, $C=C(CC1)CC1$, ile tepkime bunları bir N,O köprüsü üzerinden birbirine bağlar:



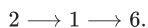
Bir N-H bağı kaldığından azot bir sonraki debenzilasyonu yönlendirebilir.

2. birim ile 5. birim arasında N,O köprüsü bulunan α -siklodekstrin türevi **Q'nun** SMILES gösterimi şöyledir:

C=C[C@H]1O[C@@H]2O[C@@H]3[C@H](OCC4CCCC4)[C@@H](OCC4CCCC4)[C@H]4O[C@@H]5[C@H](OCC6CCCC6)[C@@H](OCC6CCCC6)[C@@H]O[C@@H]6[C@H](OCC7CCCC7)[C@@H](OCC7CCCC7)[C@@H](O[C@H]7[C@H](OCC8CCCC8)[C@@H](OCC8CCCC8)[C@@H](O[C@H]8[C@H](OCC9CCCC9)[C@@H](OCC9CCCC9)[C@@H](O[C@H]1[C@H](OCC1CCCC1)[C@H]2OCC1CCCC1)O[C@@H]8COCC1CCCC1)O[C@@H]7COCC(=C)CNC[C@H]3O4)O[C@@H]6COCC1CCCC1)O[C@@H]5COCC1CCCC1

R'nin oluşumu. 2. birimdeki ikincil NH, en güçlü yönlendirici gruptur. Olağan 1,4 hedefi olan 5. birim, köprüye zaten katılmıştır ve uzaklaştırılabilecek bir benzil eter içermez.

Bu nedenle alternatif yol, 2. birimden **saat yönünün tersine** bir 1,3 modifikasyonudur:



DIBAL-H, 6. birimdeki birincil OH grubunu açığa çıkarır. Boc ile koruma köprü azotunu bloke ederken, mesilleme ve azit ile yer değiştirme, 6. birimde yeni açığa çıkan yan zinciri CH_2N_3 grubuna dönüştürür.

Q'nun N-Boc korumalı ve 6. biriminde azidometil grubu bulunan türevi R'nin SMILES gösterimi şöyledir:

```
C=C[C@H]1O[C@@H]2O[C@@H]3[C@H](OCc4ccccc4)[C@@H](OCc4ccccc4)[C@H]4O[C@@H]5[C@H](OCc6ccccc6)[C@@H](OCc6ccccc6)[C@@H](O[C@@H]6[C@H](OCc7ccccc7)[C@@H](OCc7ccccc7)[C@@H](O[C@@H]7[C@H](OCc8ccccc8)[C@@H](OCc8ccccc8)[C@@H](O[C@@H]8[C@H](OCc9ccccc9)[C@@H](OCc9ccccc9)[C@@H](O[C@@H]1[C@H](OCc1ccccc1)[C@H]2OCc1ccccc1)O[C@@H]8CN=[N+]=[N-])O[C@@H]7COCC(=C)CN(C(=O)OC(C)(C)C)[C@H]3O4)O[C@@H]6COCC1ccccc1)O[C@@H]5COCC1ccccc1
```

S'nin oluşumu. Trifloroasetik asit Boc grubunu uzaklaştırır. Ardından benzilleme, köprü azotunu bir üçüncül N-benzil amine dönüştürerek onun N-H yönlendirici grubunu ortadan kaldırır.

DIBAL-H, 6. birimdeki azidi CH_2NH_2 grubuna indirger. Yeni oluşan bu protik grup, debenzilasyonu karşıdaki birime, **3. birime**, yönlendirir ve burada CH_2OH oluşur. 4. birim, birincil benzil eterini korur.

Böylece son durumdaki altı yan zincirin tümü farklılaştırılmıştır: saat yönünde sırasıyla vinil, köprü oluşturan N-benzilamino, hidroksimetil, benziloksimetil, köprü oluşturan oksimetil ve aminometil.

Altı birimi farklılaştırılmış α -siklodekstrin türevi S'nin SMILES gösterimi şöyledir:

```
C=C[C@H]1O[C@@H]2O[C@@H]3[C@H](OCc4ccccc4)[C@@H](OCc4ccccc4)[C@H]4O[C@@H]5[C@H](OCc6ccccc6)[C@@H](OCc6ccccc6)[C@@H](O[C@@H]6[C@H](OCc7ccccc7)[C@@H](OCc7ccccc7)[C@@H](O[C@@H]7[C@H](OCc8ccccc8)[C@@H](OCc8ccccc8)[C@@H](O[C@@H]8[C@H](OCc9ccccc9)[C@@H](OCc9ccccc9)[C@@H](O[C@@H]1[C@H](OCc1ccccc1)[C@H]2OCc1ccccc1)O[C@@H]8CN)O[C@@H]7COCC(=C)CN(Cc1ccccc1)[C@H]3O4)O[C@@H]6COCC1ccccc1)O[C@@H]5CO
```

9.9

Altı farklı sübstitüent, etiketlenmiş altı konuma $6!$ farklı biçimde yerleştirilebilir. α -CD halkasının tamamını döndürmek yeni bir diziliş oluşturmadığından her diziliş altı kez sayılmıştır:

$$N = \frac{6!}{6} = 5! = \boxed{120}.$$

Ayrıca ikiye bölme yapılmaz. Halkadaki sırayı tersine çevirmek, belirli bir yönü olan kiral α -D-glikopiranozit iskeletinin bir simetri işlemi değildir.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.