

## 5.111 Ders Özeti #12

**Bugün için okuma:** Bölüm 2.9 (3. Baskıda 2.10) , Bölüm 2.10 (3. Baskıda 2.11), Bölüm 2.11 (3. Baskıda 2.12), Bölüm 2.3 (3. Baskıda 2.1), Bölüm 2.12 (3. Baskıda 2.13).

**Ders #13 için okuma:** Bölüm 3.1 (3. ve 4. Baskıda) – Temel VSEPR Modeli, Bölüm 3.2 (3. ve 4. Baskıda) – Merkez Atom Üzerinde Yalın Çiftler.

**Konular: I. Oktet kuralından sapmalar**

**Durum 1.** Tek sayılı değerlik elektronları

**Durum 2.** Oktet boşluğu olan moleküller

**Durum 3.** Değerlik kabuğu genişlemesi

**II.** İyonik bağlar

**III.** Polar kovalent bağlar ve polar moleküller

## I. OKTET KURALINDAN SAPMALAR

### Durum 1. Tek sayılı değerlik elektronları

Tek sayılı **değerlik** elektronları içeren moleküllerde, molekül içinde her bir atomun oktete sahip olması mümkün değildir, çünkü oktet kuralı \_\_\_\_\_ elektron ile tanımlanmıştır.

Örnek: CH<sub>3</sub>

2) 3(1) + 4 = \_\_\_\_\_ değerlik elektronları

3) 3(2) + 8 = \_\_\_\_\_ oktet için gerekli elektronlar

4) 14 – 7 = \_\_\_\_\_ bağ elektronları



**Radikal türler:** \_\_\_\_\_ elektronlu moleküller.

Radikaller genellikle çok reaktiftir. Radikal türlerin reaktivliği ilginç (ve bazen zararlı) biyolojik etkilere neden olur.

### Biyolojide serbest radikaller : bir paradoks

*Serbest radikaller DNA'ya zarar verir.*

- Oldukça reaktif oksijen radikalleri metabolizmanın yan ürünüdür ve DNA'ya zarar verirler.
- Sigara dumanı serbest radikal içerir. Akciğer hücrelerinde DNA'ya zarar verir ve kansere neden olur.



*Antioksidanlar zengin yaban mersini*

- Antioksidanlar (vitamin A, C ve E gibi) vücutta radikalleri "tuzaklayarak" DNA'ların zarar görmesini azaltır.

*Serbest radikaller yaşamın temel unsurudur.*



- Serbest radikaller hücre sinyal iletiminde görev alırlar (s.2' de NO örneğine bakınız)
- Bazı enzimler vücuttaki temel tepkimelerde serbest radikalleri kullanır.


Örneğin, ribonükleotit redüktaz (RNR) adı verilen protein, DNA sentezinde ve onarımında önemli bir adımı serbest radikalleri kullanarak katalizler.

Bazı radikaller daha kararlıdır. Örneğin, NO

NO            N   O

- 1) İskelet yapısını çiziniz.
- 2)  $5 + 6 = 11$  değerlik elektronları
- 3)  $8 + 8 = 16$  oktet için gereken elektron
- 4)  $16 - 11 = \underline{\hspace{2cm}}$  bağ elektronları



 <p>Vazodilatasyon: kan damarının genişlemesi MIT açık ders materyalleri</p>	<p><i>Nitrik oksit, NO</i></p> <ul style="list-style-type: none"><li>• İnsanlarda önemli bir hücre-sinyal iletim molekülüdür.</li><li>• Hücre duvarlarından kolayca difüzenir ve kan damarlarındaki düz kasların gevşemesi için sinyal verir. Sonuçta damar genişler (vazodilatasyon) ve kan akışı artar.</li><li>• NO radikali vücutta kısa yarı ömre sahiptir, bu durum onu komşu hücreler arasında ideal bir kurye molekül yapar.</li><li>• NO'nun enzime bağlanmasını engelleyen ve sonuçta kan akışını arttıran şu ilaca aşına olabilirsiniz: _____</li></ul>
---	--

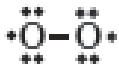
O<sub>2</sub> molekülünü düşünelim.

Beklentimiz nedir?      O   O

- 2) \_\_\_\_\_ tane değerlik elektronu
- 3) \_\_\_\_\_ tane oktet için gereken elektron
- 4) \_\_\_\_\_ tane bağ elektronu
- 5) Her bağ için iki elektron kullanın.
- 6) Geriye iki bağ elektronu kalır. İkili bağ yapın.
- 7) \_\_\_\_\_ tane değerlik elektronunu yalnız çift olarak kullanın.



Lewis yöntemi burada geçerli gibi görünüyor, fakat gerçekte O<sub>2</sub> \_\_\_\_\_ dir.

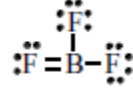


Molekül Orbital (MO) Teorisine ihtiyaç duyulur (Ders #14)

## Durum 2. Oktet boşluğu bulunan moleküller

Bazı moleküller **tamamlanmamış** oktete sahip durumda kararlıdır. Grup 13 elementleri \_\_\_\_ ve \_\_\_\_ bu özelliğe sahiptir.

$\text{BF}_3$  molekülünü düşünün.



Önce, her atomun okteti sağlayabildiği Lewis yapısını yazalım.

- 2)  $3 + 3(7) = \underline{\hspace{2cm}}$  tane değerlik elektronu
- 3)  $8 + 3(8) = \underline{\hspace{2cm}}$  tane oktet için gerekli elektron
- 4)  $32 - 24 = \underline{\hspace{2cm}}$  tane bağ elektronu
- 5) Her bağ için iki elektron kullanın.
- 6)  $8 - 6 = 2$  fazladan bağ elektronu kalır.
- 7)  $24 - 8 = 16$  -yalın çift elektronu
- 8) Formal yükleri hesaplayın.

$$\text{FY}_B = 3 - 0 - (\frac{1}{2})(8) = \mathbf{-1}$$

$$\text{FY}_{\text{FDB}} = 7 - \underline{\hspace{1cm}} - (\frac{1}{2})(\underline{\hspace{1cm}}) = \underline{\hspace{1cm}}$$

$$\text{FY}_F = 7 - \underline{\hspace{1cm}} - (\frac{1}{2})(\underline{\hspace{1cm}}) = \underline{\hspace{1cm}}$$

Fakat deneysel veriler her üç B-F bağının aynı uzunlukta, yani \_\_\_\_ bağ olduğunu göstermektedir.



$$\text{FY}_B = 3 - 0 - (\frac{1}{2})(6) = \mathbf{0}$$

$$\text{FY}_F = 7 - 6 - (\frac{1}{2})(2) = \mathbf{0}$$

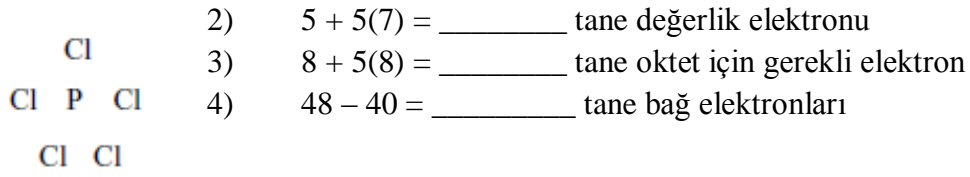
Bu formal yükler bu yapı için daha uygundur.

## Durum 3. Değerlik kabuğu genişlemesi

$n \geq 3$  olan elementler boş \_\_\_\_ orbitallerine sahiptir, bu durum merkez atomun çevresine sekizden fazla elektronun yerleştirilebileceği anlamına gelir.

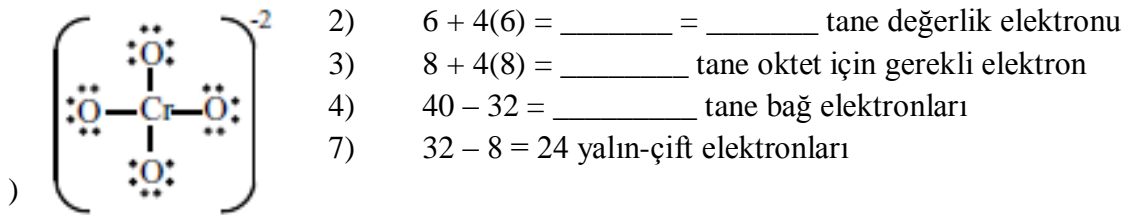
Genişlemiş değerlik kabukları, merkez atomun \_\_\_\_ olduğu ve O, F, Cl gibi oldukça elektronegatif ve küçük atomlara bağlandığı durumlarda görülür.

PCl<sub>5</sub> molekülünü düşünün.



Beş tane P-Cl bağı yapmak için,  $\underline{\hspace{2cm}}$  tane değerlik elektronu gerekir. Bu nedenle  $40 - 10 = 30$  tane yalnız çift elektronu

CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> iyonunu düşünün.



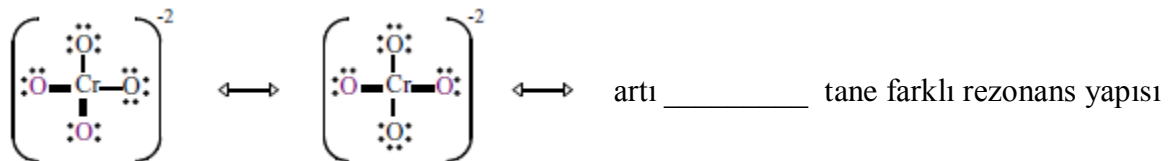
8) Formal yükü hesaplayın.

$$\text{FY}_{\text{Cr}} = 6 - 0 - (\frac{1}{2})(8) = +2$$

$$\text{FY}_{\text{O}} = 6 - 6 - (\frac{1}{2})(2) = -1$$

$$\text{Toplam yük} = 2 + 4(-1) = -2$$

Fakat deneysel olarak, Cr-O bağ uzunluğunun ve bağ kuvvetinin tek ve ikili bağ arasında olduğu gözlenmiştir!



$$\text{FY}_{\text{Cr}} = 6 - 0 - (\frac{1}{2})12 = \mathbf{0}$$

$$\text{FY}_{\text{ODB}} = 6 - 4 - (\frac{1}{2})4 = \mathbf{0}$$

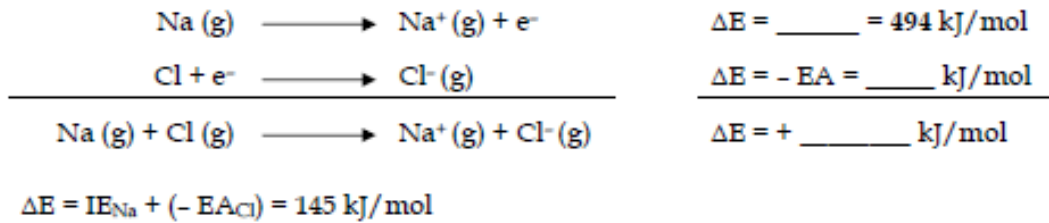
$$\text{FY}_{\text{O}} = 6 - 6 - (\frac{1}{2})2 = \mathbf{-1}$$

Cr etrafında değerlik kabuğu genişlemesi, daha \_\_\_\_\_ yük ayırımına neden olur. En kararlı yapı budur.

## II. İYONİK BAĞLAR

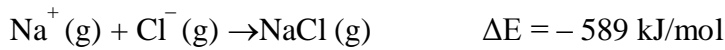
İyonik bağlarda bir veya daha fazla elektron iki atom arasında tamamen \_\_\_\_\_ olur. Anyon ve katyon arasındaki elektrostatik çekim iyonik bağı oluşturur.

Nötr atomlar Na ve Cl'dan NaCl'ün oluşumunu düşünelim.



Problem :  $\text{Na (g)} + \text{Cl (g)} \Rightarrow \text{Na}^+ \text{(g)} + \text{Cl}^- \text{(g)}$  pozitif bir  $\Delta E$  değerine sahiptir. Enerji \_\_\_\_\_ dir.

Çözüm : Coulomb çekimi



**Tüm tepkimelerden sonra, enerjideki net değişim:**



Zıt yüklü iyonlar arasında karşılıklı çekim, enerji açığa çıkarır. NaCl oluşumunda net enerji değişimi sonunda, enerjide **azalma** meydana gelir.

Coulomb çekim kuvvetini iki iyon arasındaki uzaklığa bağlı olarak hesaplayabiliriz ( burada iyonlar nokta yükler olarak kabul edilir):

$$\boxed{U(r) = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi \epsilon_0 r}} \quad \begin{array}{l} 2 \text{ farklı yük için,} \\ Z = \text{iyonlardaki yük sayısı} \end{array}$$

e = elektron üzerindeki yükün mutlak değeri ( $1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ )

$\text{Na}^+$  ve  $\text{Cl}^-$  için  $U(r)$  değerini hesaplayın. NaCl' nin bağ uzunluğu ( $r$ ) = 2.36 Å.

$$U(r) = \frac{(\quad)(\quad)}{4\pi(8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2\text{J}^{-1}\text{m}^{-1})(\quad)} =$$

kJ/mol değerine çevirin.

$$U(r) = -9.774 \times 10^{-19} \text{ J} \times \underline{\hspace{2cm}} \times \underline{\hspace{2cm}} =$$

Basit iyonik model öngörüsü:  $\Delta E = -\Delta E_d = -444 \text{ kJ/mol}$

Deneyisel ölçüm:  $\Delta E = -\Delta E_d = -411 \text{ kJ/mol}$

Deneyisel ve teorik değer arasındaki fark, aşağıdaki varsayımlardan kaynaklanır:

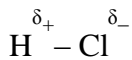
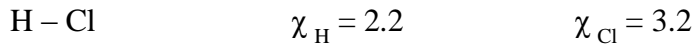
- İtme etkileşimleri ihmal edilmiştir. Sonuç: deneysel değerden daha  $\underline{\hspace{2cm}}$   $\Delta E_d$
- $\text{Na}^+$  ve  $\text{Cl}^-$   $\underline{\hspace{2cm}}$  olarak kabul edilmiştir.
- Kuantum mekaniği ihmal edilmiştir.

Bu basit model sadece iyonik karakteri yüksek bağlara uygulanabilir.

### III: POLAR KOVALENT BAĞLAR

Tamamen- iyonik ve tamamen-kovalent bağ iki ekstrem bağ türüdür. Gerçekte, pek çok bağ bu iki durum arasındadır. **Polar kovalent bağ** elektronegatiflikleri ( $\chi$ ) farklı iki atom arasındaki elektronların  $\underline{\hspace{2cm}}$  paylaşımı ile oluşur.

H-Cl' ye karşı H-H molekülünü düşünelim. (Pauling elektronegatiflik değerleri aşağıda verilmektedir.)



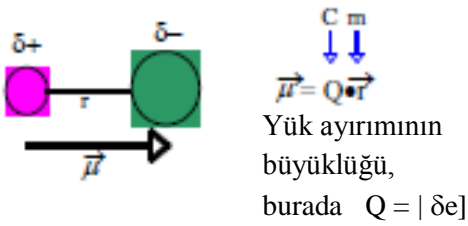
Burada,  $\delta$  asimetrik olarak dağılmış tam bir yükün(e) fraksiyonudur.

H - H  $\text{H}_2$  "tam" bir kovalent bağa sahiptir,  $\delta = 0$ .

## Dipol moment

Belli bir uzaklık ile birbirinden ayrılmış iki farklı yük, yani asimetrik yük dağılımı elektrik dipolü oluşturur.

Yük ayrımı dipol moment ( $\vec{\mu}$ ) ile tanımlanır ve ölçülür.

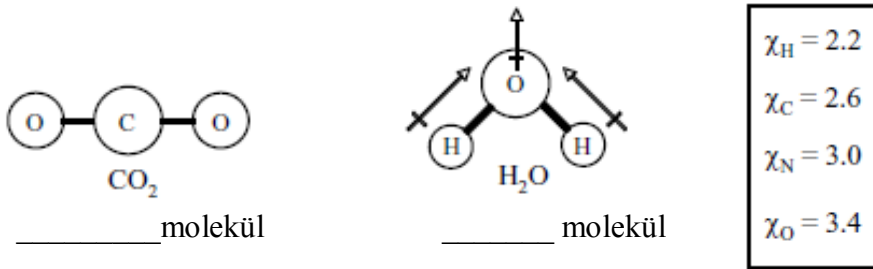


Dipol moment,  $C \cdot m$  veya Debye birimi ile ölçülür

$$1 \text{ Debye} = 1 \text{ D} = 3.336 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot m$$

Kimyada, polar bağlarda, ok pozitif yükten negatif yüke doğru gösterilir.

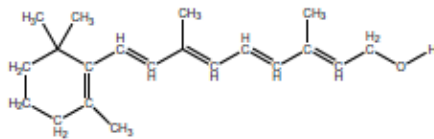
**Polar moleküller** sıfırdan farklı net dipol momente sahiptir.



Büyük organik moleküllerde ve biyomoleküllerde, protein gibi, molekül içinde çok sayıda polar grup olduğu bilinmektedir.

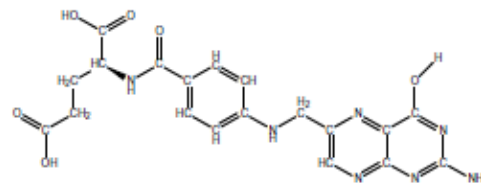
Örneğin, A vitamini ile B9 vitaminini karşılaştıralım.

Hangi vitamin daha çok sayıda polar bağ içerir? Vitamin \_\_\_\_\_



Vitamin A

\_\_\_\_\_ çözünür



Vitamin B9 ( \_\_\_\_\_ )

\_\_\_\_\_ çözünür