

Redoks Kimyasını Gözden Geçirme

I. Yükseltgenme Durumu ya da Sayısı

Bir bileşiğin **yükseltgenme durumu** ya da sayısı, ne derece **yükseltgenmiş** (elektronca fakir) ya da **indirgenmiş** (elektronca zengin) bir bileşik olduğuna dair *göreceli* bir ölçü verir. Sayı görecelidir, çünkü hangisinin daha yükseltgenmiş ya da indirgenmiş olduğunu belirlemek amacıyla sadece başka bir bileşiğin sayısı ile karşılaştırıldığı zaman anlamlı olur.

Bir moleküldeki bir elementin yükseltgenme durumunu hesaplamak için kurallar (Brock, *Biology of Microorganisms*, 11th Ed. Appendix A-1'den)

1. Elementer bir yapıdaki elementin yükseltgenme durumu (örn. H_2 , O_2) sıfırdır.
2. Bir elementin iyonunun yükseltgenme durumu, o iyonun yüküne eşittir (örn. $Na^+ = +1$, $O^{2-} = -2$)
3. Nötr bir moleküldeki tüm atomların yükseltgenme sayılarının toplamı sıfırdır. Bu durumda H_2O nötrdür, çünkü her biri +1 olan iki H ve -2 olan bir O'ya sahiptir.
4. Bir iyondaki tüm atomların yükseltgenme sayılarının toplamı, o iyon üzerindeki yüke eşittir. Bu durumda OH^- iyonunda, $O(-2) + H(+1) = -1$
5. Bileşiklerde O'nun yükseltgenme durumu her zaman -2, H'nin ki ise +1'dir (bu bazı organik bileşiklerde daha karmaşık olmaktadır).
6. Basit karbon bileşiklerinde C'nin yükseltgenme durumu mevcut H ve O atomları toplanarak ve bu elementlerin yükseltgenme durumları #5'deki gibi kullanılarak hesaplanabilir. Çünkü nötr bir bileşik içinde yükseltgenme sayılarının toplamı, 0 olmalıdır. Bu durumda, metandaki (CH_4) karbonun yükseltgenme durumu -4'tür (+1 yüklü 4 H = +4).
7. Birden fazla C atomu içeren organik bileşiklerde, her C atomuna belli bir yükseltgenme sayısı atamak mümkün olmasa da, halen bileşiğin yükseltgenme durumunu tüm olarak hesaplamak kullanışlıdır. Bu durumda glikozdaki ($C_6H_{12}O_6$) karbonun yükseltgenme durumu sıfır, etanoldeki (C_2H_6O) karbonun yükseltgenme durumu ise -2'dir.

i. Aşağıdaki bileşikler için her elementin yükseltgenme durumunu hesaplayın (cevaplar sondadır).

A. sülfat – SO_4^{-2}	S: _____	B. Hidrojen sülfid– H_2S	S: _____
C. amonyum – NH_3	N: _____	D. Nitrit – NO_2^-	N: _____
E. nitrat – NO_3^-	N: _____	F. CO_2	C: _____
G. demir hidroksit – $\text{Fe}(\text{OH})_3$	Fe: _____		

II. İndirgenme ve yükseltgenme tepkimeleri

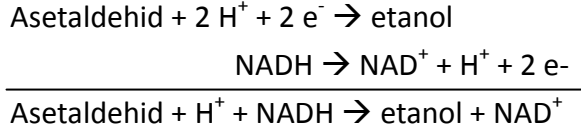
Yukarıda henüz hesaplamış olduğunuz yükseltgenme durumları, bir bileşik içindeki her elementin ne derece **indirgenmiş** (elektronca-zengin) ya da **yükseltgenmiş** (elektronca-fakir) olduğu hakkında bilgi verir. Yükseltgenme durumu ne kadar küçük (daha negatif) olursa, bir bileşik o kadar indirgenmiş olur; bunun aksine, daha büyük (daha pozitif) yükseltgenme durumları daha yükseltgenmiş bileşikler ile ilişkilidir. Fe^{+3} (yükseltgenme durumu +3) elementel Fe'den (yükseltgenme durumu 0) daha fazla yükseltgenmiştir. İndirgenme ve yükseltgenme tepkimeleri (birlikte **redoks** olarak bilinir), elektronların (e^-) bir molekülden diğerine transferini içerir. Çözeltide serbest elektronlar bulunamayacağı için bu tepkimeler her zaman eşleşmiştir (coupled). Genel olarak elektronlar indirgenmiş bileşiklerden daha yükseltgenmiş bileşiklere aktarılır, çünkü indirgenmiş bileşikler yükseltgenmiş bileşiklere oranla elektronca daha zengindir. Elektron kaybı süreci **yükseltgenme**, elektron kazanımı süreci ise **indirgenme** olarak bilinir.

Akılda tutmak için şöyle düşünülebilir: “Elektron verince yükünden kurtulan atom hafifleyip, yükseltgenir! Elektron alan atom ise ağırlaşır çöker, indirgenir!”

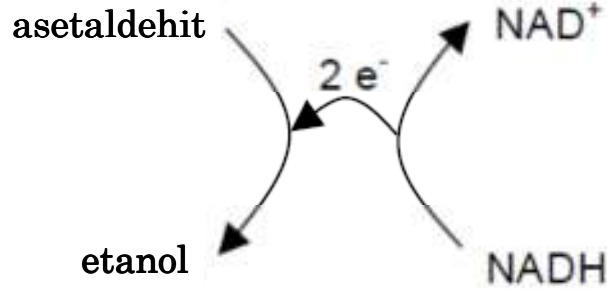
Bir redoks tepkimesinde, **yükseltgen ajan** elektronları alan reaktandır ve bundan dolayı tepkime sırasında indirgenir (diğer bileşiğin yükseltgenmesine neden olur). Bunun tersi olarak, **indirgeyici ajan** tepkime yoluyla elektronları kaybeden bileşiktir ve bundan ötürü tepkime sırasında yükseltgenir (diğer bileşiğin daha da indirgenmesine neden olur).

Redoks tepkimelerini yazmanın farklı yolları vardır. Asetaldehidin (CH_3CHO) etanole ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) indirgenmesi örneğini kullanalım. Bu, solunum sırasında meydana gelen bir süreçtir ve bu süreçte NADH elektron kaynağı olarak kullanılır. NADH sıklıkla indirgeyici güç kaynağı olarak görev yapan yaygın bir biyolojik moleküldür. Yükseltgenmiş formunda (NAD^+) olduğu zaman yaygın bir elektron kabul alıcıdır.

1. İki yarı tepkimenin toplamı:



2. Elektron-transfer diyagramı



3. Tüm tepkime (elektronları göstermemekte):

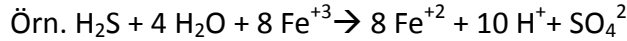


ii. Boşlukları doldurunuz.

- A. Bu redoks tepkimesi boyunca _____ yükseltgenir.
- B. _____ yükseltgenir.
- C. _____ yükseltgeyici ajandır ve _____ indirgeyici ajandır.
- D. _____ ve _____ yükseltgenmiş formlardır.
- E. _____ ve _____ indirgenmiş formlardır.

Tam bir tepkimenin verilmesi durumunda, hangi reaktanın yükseltgeyici, hangisinin indirgeyici ajan olduğunu nasıl biliriz?

Basit bileşikler için yükseltgenme durumlarını Kısım 1'deki genel kurallar ile kullanabiliriz.



Soru: S ya da Fe indirgenmekte midir yoksa yükseltgenmekte midir?

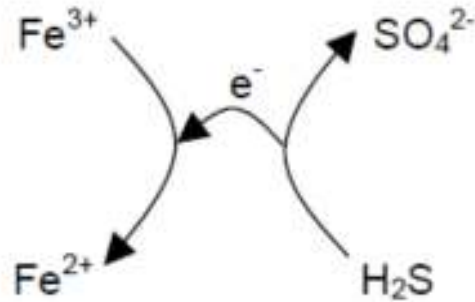
S'nin yükseltgenme sayısı: $\text{H}_2\text{S} = -2$, $\text{SO}_4^{2-} = +6$

Fe'nin yükseltgenme sayısı: $\text{Fe}^{+3} = +3$, $\text{Fe}^{+2} = +2$

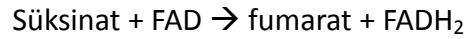
S için yükseltgenme sayısı arttığından kükürt yükseltgenmektedir.

Fe için yükseltgenme sayısı düştüğünden demir indirgenmektedir.

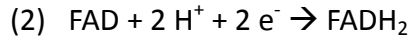
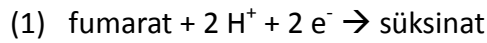
Bir elektron-transfer diyagramında, bu tepkimeyi şu yoldan çizebiliriz:



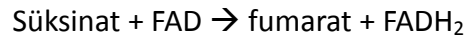
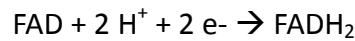
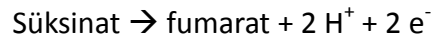
Buna rağmen, yükseltgeyici ve indirgeyici ajanları belirlemek her zaman bu kadar kolay değildir. Şanslıyız ki, çoğu yaygın indirgeme tepkimesi için yarı-tepkimleri gösteren tablolar mevcuttur, bu notun sonunda da bu tablolardan birini göreceksiniz. Sitrik asit döngüsünden gelen şu tepkimeyi kullanalım (FADH_2 , NADH 'a benzer bir bileşiktir):



Tablo 1'den, şu 2 yarı-tepkimeyi elde edebiliriz (E_0' (V) konusunda henüz endişelenmeyiniz):

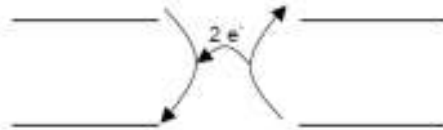


Reaktanı doğru kısma koymak için tepkime (2)'yi tersine çevirmeliyiz. Eğer elektronların sayısı iki tepkimede de aynı değilse, tepkimelerden birini ya da hepsini uygun bir sayı ile çarpın ki sonunda iki tepkime birbirine eklendiğinde e^- 'lar birbirini götürsün. Hatırlayınız; genel denklemlerde e^- gösterilmez.



iii. Boşlukları doldurunuz.

A.



B. _____ yükseltgeyici ajandır.

C. _____ indirgeyici ajandır.

III. Redoks tepkimeleri ve termodinamik

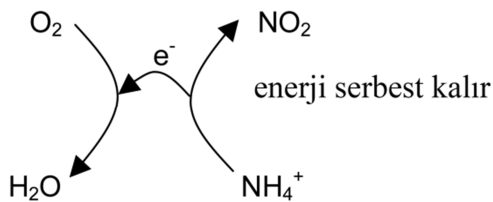
Süksinat ve FAD'ın tepkimesi kendiliğinden mi gerçekleşir (**ekzotermik tepkime**) yoksa enerji girdisine mi ihtiyaç duyar (**endotermik tepkime**)? Bu soruya cevap vermek için termodinamiği kullanabiliriz. Farklı moleküller, e^- almak ya da vermek için farklı eğilimlere sahiptir. Tablo 1'deki bileşikler yükseltgenmiş (solda) ya da indirgenmiş formda (sağda) olma eğilimlerine göre sıralanırlar. Genelleme yapmak gerekirse, bir molekül ne kadar indirgenmişse biyolojik iş yapmak için sahip olduğu potansiyel enerjiyi o derece daha fazla açığa çıkarabilir.

Tablo 1 **indirgeme potansiyeli** olan E_0' için değerler içermektedir. İndirgeme potansiyeli, indirgeme (ileri) reaksiyonunun ne kadar olası olduğunun bir ölçüsüdür. İki tepkimeyi karşılaştırırken, daha yüksek indirgeme potansiyeli (daha pozitif, örn. tabloda daha yüksek) olanın ileri yönde meydana gelmesi daha olasıdır. Aslında elektronlar, daha düşük indirgeme potansiyeline sahip tepkimedeki indirgenmiş bileşikten, daha yüksek indirgeme potansiyeline sahip tepkimedeki yükseltgenmiş bileşiğe doğru akar.

Herhangi iki denklemi ele alın. Üstteki denklemin sol kısmındaki reaktan yükseltgeyici ajan olacaktır ve indirgeyici ajan olacak (elektron vererek) olan alttaki denklemin ürününden elektron kabul edecektir. Genel olarak, tabloda üst sıralardaki yükseltgenmiş bileşikler daha alttaki yükseltgenmiş bileşiklere göre daha güçlü yükseltgeyici ajanlardır. Bunun aksine tabloda alt sıralardaki bileşikler tabloda üst seviyede olanlardan daha güçlü indirgeyici ajanlardır.

Bir örneği ele alalım	E_0' (V)
(1) $\frac{1}{2} O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2O$	+0.816
(2) $NO_2^- + 8 H^+ + 6 e^- \rightarrow NH_4^+ + 2 H_2O$	+0.34

Bu sistemde E_0' değeri tepkime (1) için daha yüksek olduğundan, tepkime (1) ileri doğru devam ederken tepkime (2) ise geriye doğru ilerleyecektir. Başka bir şekilde söylemek gerekirse, O_2 , NO_2^- 'den daha güçlü bir yükseltgeyici ajandır. Bu durumda NH_4^+ NO_2^- 'ye yükseltgenecektir ve O_2 , H_2O 'ya indirgenecektir.



Bu tepkime kendiliğinden gerçekleşir ve enerji açığa çıkarır, çünkü termodinamik olarak uygundur. Bunun ölçüsü ΔG^0 ya da **Gibbs serbest enerjisi**dir.

$\Delta G^0 < 0$ olduğu zaman enerji açığa çıkar ve tepkimeler ek enerji olmadan devam eder (tepeden aşağı kayan bir kızıağı düşünün).

$\Delta G^0 > 0$ olduğu zaman ise tepkimenin ilerlemesi için enerjiye ihtiyaç duyulur (bir kızıağı tepeye yani yukarıya doğru ittiğinizi düşünün).

NO_2^- 'nin H_2O 'yu O_2 'ye yükseltgemesi olasıdır, fakat bu fazladan enerji gerektirebilir. İndirgeme potansiyeli değerleri **Nernst Denklemi'**ne göre ΔG^0 'ı hesaplamak için kullanılabilir:

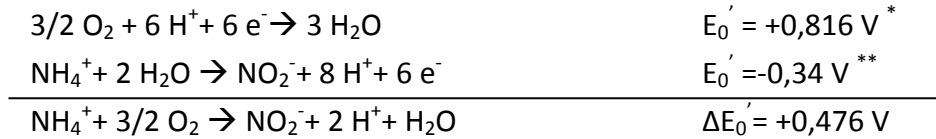
$$\Delta G^0 = -nF(\Delta E^0)$$

n = transfer edilen elektron⁻ sayısı

F = Faraday sabiti (23 kcal V⁻¹mol⁻¹)

$\Delta E_0' = E_0'$ (yükseltgeyici ajan) - E_0' (indirgeyici ajan)

$\Delta E_0'$ ve ΔG^0 zıt işaretlere sahiptir, bu durumda $\Delta E_0' > 0$ olduğu zaman ΔG^0 negatif olacaktır. NH_4^+/O_2 örneğini kullanarak, $\Delta E_0'$ ve ΔG^0 'ı hesaplayalım:



$$\Delta G^0 = -(6) \cdot (23 \text{ kcal V}^{-1}\text{mol}^{-1}) \cdot (0,476 \text{ V}) = -65,688 \text{ kcal/mol}$$

Not: * e^- 'nin uygun sayısını elde etmek için bir sabit ile çarpmak, $\Delta E_0'$ 'yi değiştirmez.

** Tepkime (2)'yi ters çevirdiğimiz zaman, ΔE_0 üzerindeki işareti değiştirmemiz gerekir.

iv. Süksinat ve FAD örneğine geri dönüp $\Delta E_0'$ ve ΔG^0 'ı hesaplayınız. Bu tepkime kendiliğinden gerçekleşir mi?

v. CO_2 ve H_2S 'in reaktanlar, H_2O , S ve bir mol glikozun ise ürün olduğu tam bir reaksiyonun $\Delta E_0'$ ve ΔG^0 değerlerini hesaplayınız. Bu tepkime kendiliğinden gerçekleşir mi?

Son notlar:

Bu kısım oldukça basitleştirilmiştir. Daha eksiksiz bir anlatım için lütfen bir termodinamik ya da kimya kitabına başvurunuz.

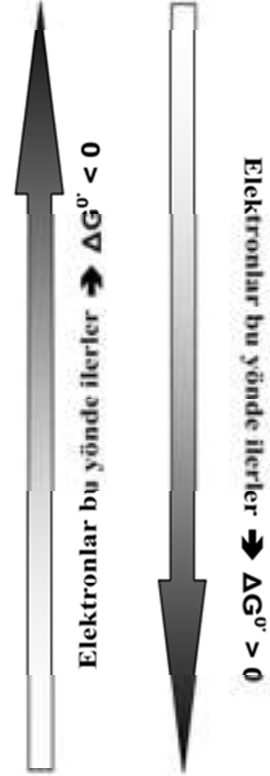
Tüm bu tepkimeler, pH ile ürünlerin ve reaktanların konsantrasyonlarından etkilenir. Dahası, bazı ürünler ve reaktanlar diğer kimyasal tepkimeler tarafından daha da ileri derecede kararlı hale getirilebilir (örn. Fe^{+3} , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ olarak çökebilir), bu da dengeyi etkiler.

Termodinamik kararlı durumdaki bir dünyayı tanımlar, fakat bizim dünyamız termodinamik dengede değildir. Kinetik ya da tepkimelerin dengesi aynı zamanda bir tepkimenin gerçekleşip gerçekleşmeyeceğini belirler. Termodinamik dünya üzerindeki tüm karbonun CO_2 'ye yükseltgenmesini öngörebilir. Çünkü O_2 çok güçlü bir yükseltgeyicidir (Tablo 1'deki yerine dikkat ediniz). Ancak, güneş enerjisinin indirgenmiş karbon bileşiklerine ototroflar tarafından indirgenmesi daha yüksek enerji konfigürasyonlarına yol açar ve bu da termodinamik olarak kararsız konfigürasyonların (bizim vücutlarımız gibi) meydana gelebileceği anlamına gelir.

Tablo 1. Standart indirgeme potansiyelleri (E_0') değerleri (25°C ve pH 7 altında)

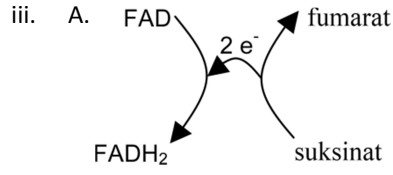
e^- 'ler reaktanlara denklemin sol tarafından eklendięi için bu tepkimeler indirgeme tepkimelerini göstermektedir.

Yarı tepkime	E_0' (V)
$\frac{1}{2} O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \Rightarrow H_2O$	+0.816
$Fe^{3+} + e^- \Rightarrow Fe^{2+}$	+0.771
$NO_3^- + 6 H^+ + 6 e^- \Rightarrow \frac{1}{2} N_2 + 3 H_2O$	+0.75
$NO_3^- + 2 H^+ + 2 e^- \Rightarrow NO_2^- + H_2O$	+0.421
$NO_3^- + 10 H^+ + 8 e^- \Rightarrow NH_4^+ + 3 H_2O$	+0.36
$NO_2^- + 8 H^+ + 6 e^- \Rightarrow NH_4^+ + 2 H_2O$	+0.34
$CH_3OH + 2 H^+ + 2 e^- \Rightarrow CH_4 + H_2O$	+0.17
fumarat + 2 H^+ + 2 e^- $\Rightarrow$ sukcinat	+0.031
$2 H^+ + 2 e^- \Rightarrow H_2$ (pH 0)	+0.00
oksalasetat + 2 H^+ + 2 e^- $\Rightarrow$ malat	-0.166
$CH_2O + 2 H^+ + 2 e^- \Rightarrow CH_3OH$	-0.18
pirüvat + 2 H^+ + 2 e^- $\Rightarrow$ laktat	-0.185
asetaldehit + 2 H^+ + 2 e^- $\Rightarrow$ etanol	-0.197
$SO_4^{2-} + 8 H^+ + 6 e^- \Rightarrow S + 4 H_2O$	-0.20
$SO_4^{2-} + 10 H^+ + 8 e^- \Rightarrow H_2S + 4 H_2O$	-0.21
$FAD + 2 H^+ + 2 e^- \Rightarrow FADH_2$	-0.219
$CO_2 + 8 H^+ + 8 e^- \Rightarrow CH_4 + 2 H_2O$	-0.24
$S + 2 H^+ + 2 e^- \Rightarrow H_2S$	-0.243
$N_2 + 8 H^+ + 6 e^- \Rightarrow 2 NH_4^+$	-0.28
$NAD^+ + H^+ + 2 e^- \Rightarrow NADH$	-0.320
$NADP^+ + H^+ + 2 e^- \Rightarrow NADPH$	-0.324
$2 H^+ + 2 e^- \Rightarrow H_2$ (pH 7)	-0.414
$CO_2 + 4 H^+ + 4 e^- \Rightarrow \frac{1}{6} \text{ glikoz} + H_2O$	-0.43
$Fe^{2+} + 2 e^- \Rightarrow Fe$	-0.85



Örnek problemlerin cevapları:

- | | | | |
|---------|----------|----------|---------|
| A. S:+6 | B. S: -2 | C. N: -3 | D. N:+3 |
| E. N:+5 | F. C:+4 | G. Fe:+3 | |
- | |
|--|
| A. NADH NAD ⁺ 'ya yükseltgenir |
| B. Asetaldehid etanole indirgenir. |
| C. Asetaldehid yükseltgeyici, NADH ise indirgeyici ajandır. |
| D. Asetaldehid ve NAD ⁺ yükseltgeyici formlardır. |
| E. Etanol ve NADH indirgenmiş formlardır. |



B. FAD yükseltgeyici ajandır.

C. Suksinat indirgeyici ajandır.

iv. $\Delta E_0' = -0.250 \text{ V}$; $\Delta G^{0'} = +11.5 \text{ kcal/mol}$; Hayır

v. $\Delta E_0' = -0.187 \text{ V}$; $\Delta G^{0'} = +103.2 \text{ kcal/mol}$; Hayır. Bu tepkime, yüksek miktarda enerji gerektirdiğini bildiğimiz glikoz üretimini anlatmaktadır. Bu tepkime bir fotosentez reaksiyonu olduğu için, gerekli enerji güneş ışığından alınmaktadır.

MIT OpenCourseWare

<http://ocw.mit.edu>

1.018J / 7.30J Ekoloji I: Dünya

Güz 2009

Bu materyallere atıfta bulunmak ya da kullanım koşulları için <http://ocw.mit.edu/terms> adresini ziyaret ediniz.