

Biyoinorganik Kimya

3.HAFTA

İÇİNDEKİLER

1. Temel Kimyasal Elementler
2. Canlı Sistemlerinin Elementleri
3. İnorganik Kimyanın Temelleri

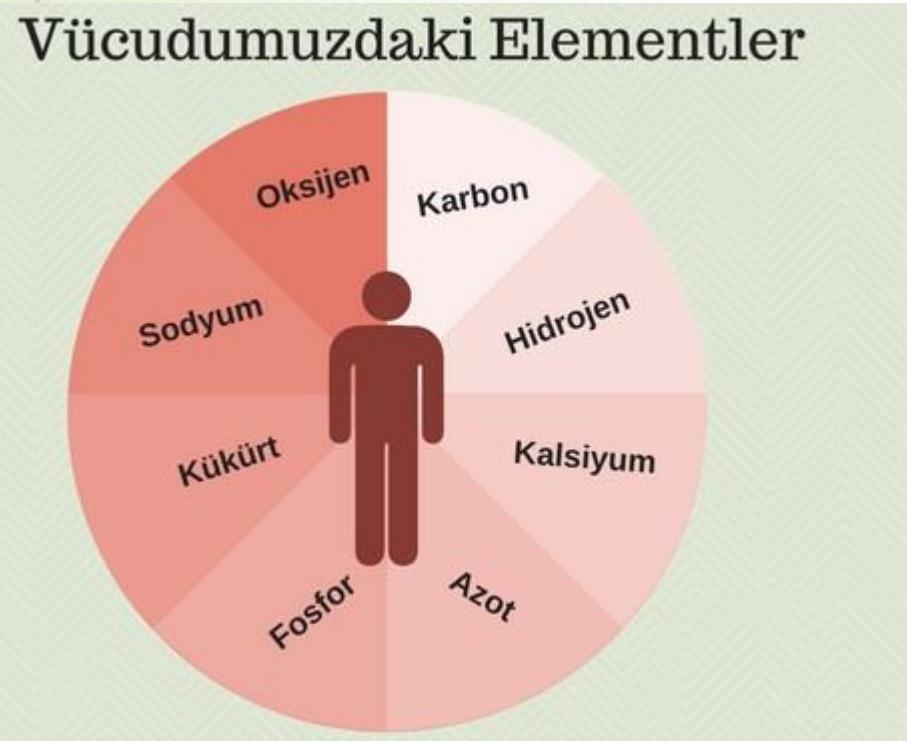
1. Temel Kimyasal Elementler

Canlılar için gerekli kimyasal elementler dört ana kategoriye ayrılabilir

1. Hacimli Elementler (H/H^+ , C, N, O²⁻/ O₂⁻² , P, S / S⁻²)
2. Makro mineraller ve iyonlar (Na/Na^+ , K/K^+ , Mg/Mg⁺², Ca/Ca⁺², Cl⁻, PO₄⁻³, SO₄⁻²)
3. Eser elementler (Fe / Fe^{II} / Fe^{III} / Fe^{IV}, Zn/Zn^{II}, Cu / Cu^I / Cu^{II} / Cu^{III})
4. Ultra eser elementler (F / F⁻, I / I⁻, Se / Se⁻², Si / Si^{IV}, As, B)

2. Canlı sistemlerinin Elementleri

İnsan vücudunun büyük bir kısmı sudan oluşmuştur. Hücrelerin toplam ağırlığının %65-90 seviyelerine kadar su içeriği bilinmektedir. Bu sebeple insan vücudunun kütlesinin içeriği en fazla elementin oksijen olması süpriz degildir.



İnsan vücudunda bütün elementler bulunmaz. Çeşitli oranda bulunan elementlerin 26 tane civarında olduğu düşünülmektedir. Elementler insan vücudunda genellikle bileşik halinde bulunurlar.

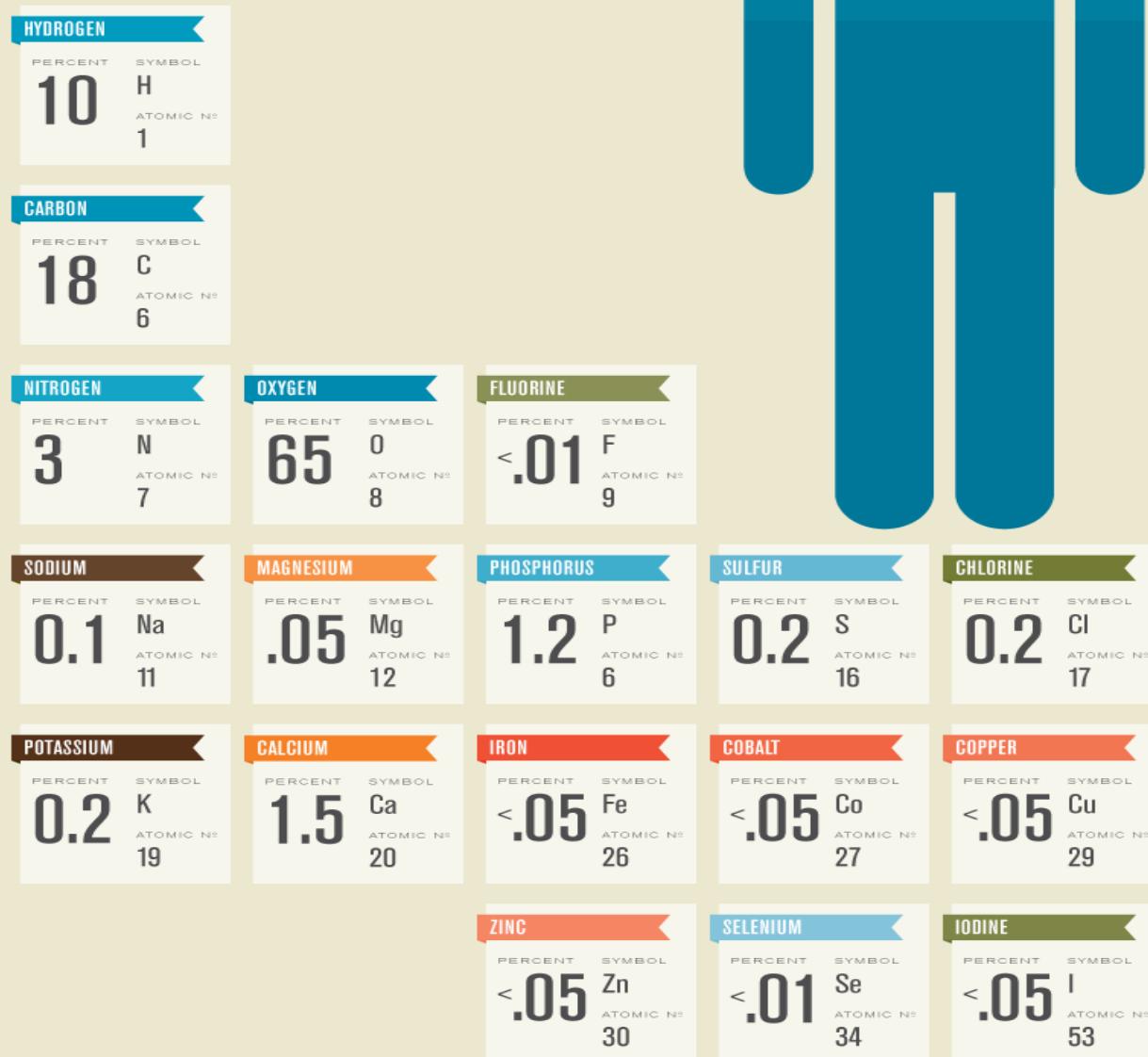
THE HUMAN BODY

ELEMENTAL COMPOSITION BY MASS



İnsan Vücutunda;

1. Oksijen (%65)
2. Karbon (%18)
3. Hidrojen (%10)
4. Azot (%3)
5. Kalsiyum (%1.5)
6. Fosfor (%1.0)
7. Potasyum (%0.35)
8. Sülfür (%0.25)
9. Sodyum (%0.15)
10. Magnezyum (%0.05)
11. Bakır, çinko, selenyum, molibden, flor, klor, iyot, manganez, kobalt, demir (%0.70)
12. Lityum, stronsiyum, alüminyum, silisyum, kurşun, vanadat, arsenik, brom (eser miktarda)



Biyoinorganik kimyada bu elementler önemlidir. Bu elementlerin çoğu bileşikler içinde bulunur. Su ve mineraller inorganik bileşiklerdir. Organik bileşikler yağ, protein, karbonhidratlar ve nükleik asitleri içerir.

Biyolojik sistemlerde metaller bir dizi işlevlerine göre farklı şekillerdedir. Grup 1 ve 2 metalleri ozmotik denge ve yükün sürdürülmesi veya yapısal elementler olarak işlev görürüler.

Tablo 3.1. Biyolojik sistemlerde metaller

Metal	Koordinasyon sayısı, Geometrisi	Tercih edilen ligantalar	Fonksiyon, örnek
Na ⁺	6, oktaedral	O-eter, hidroksil, karboksilat	yük taşıyıcı, osmatik denge, sinir uyarıları
K ⁺	6-8, esnek	O-eter, hidroksil, karboksilat	yük taşıyıcı, osmatik denge, sinir uyarıları

Geçiş metal iyonları çinko (II) gibi tek oksidasyon basamağında bulunurlar. Süperoksit dismutazda yapısal elementler, protein aktivitesi için başlatıcı fonksiyon işlevleri görürler.(Tablo 1.2)

Tablo 1.2 Biyolojik sistemlerde metaller :yapısal, tetikleyiciler

Metal	Koordinasyon sayısı, Geometrisi	Tercih edilen ligantalar	Fonksiyon, örnek
Mg^{+2}	6, oktaedral	O-karboksilat, Fosfat	Hidroliz, fosfat aktarımı, izomeraz, tetikleyici reaksiyonlar
Ca^{+}	6-8, esnek	O-karboksilat, Fosfat, Karbonil	Yapı, yük taşıyıcı, fosfat aktarımı, sinir uyarıları
Zn^{+2} (d^{10})	4, tetrahedral	O-karboksilat, Karbonil, S-tiyolat, N-imidazol	Yapıda zinko, gen regülasyonu, anhidraz
Zn^{+2} (d^{10})	5, kare pramit	O-karboksilat, Karbonil, N-imidazol	Hidroliz, peptidaz
Mn^{+2} (d^5)	6, oktaedral	O-karboksilat, fosfat, N-imidazol	
Mn^{+3} (d^4)	6, tetragonal	O-karboksilat, fosfat, hidroksit	Yapıda oksijen, fotosentez

Geçiş metalleri elektron taşıyıcı olarak birden fazla oksidasyon basamağında bulunur.

Tablo 1.3 Metals in Biological Systems: Electron Transfer

Metal	Coordination Number, Geometry	Preferred Ligands	Functions and Examples
Iron, Fe^{2+} (d^6)	4, tetrahedral	<i>S</i> -Thiolate	Electron transfer, nitrogen fixation in nitrogenases
Iron, Fe^{2+} (d^6)	6, octahedral	<i>O</i> -Carboxylate, alkoxide, oxide, phenolate	Electron transfer in oxidases
Iron, Fe^{3+} (d^5)	4, tetrahedral	<i>S</i> -Thiolate	Electron transfer, nitrogen fixation in nitrogenases
Iron, Fe^{3+} (d^5)	6, octahedral	<i>O</i> -Carboxylate, alkoxide, oxide, phenolate	Electron transfer in oxidases
Copper, Cu^+ (d^{10}), Cu^{2+} (d^9)	3, trigonal planar	<i>N</i> -Imidazole	Electron transfer in Type III heme–copper oxidases (Cu_B in cytochrome c oxidase, for example)
Copper, Cu^+ (d^{10}), Cu^{2+} (d^9)	4, tetrahedral	<i>S</i> -Thiolate, thioether, <i>N</i> -imidazole	Electron transfer in Type I blue copper proteins and Type III heme– copper oxidases (Cu_A in cytochrome c oxidase, for example)

Table 1.3 Metals in Biological Systems:Dioxygen Transfer

Metal	Coordination Number, Geometry	Preferred Ligands	Functions and Examples
Copper, Cu ²⁺ (d^9)	5, square pyramid 6, tetragonal	<i>O</i> -Carboxylate, <i>N</i> -imidazole	Type II copper oxidases, hydroxylases Type III copper hydroxylases, dioxygen transport in hemocyanin
Iron, Fe ²⁺ (d^6)	6, octahedral	<i>N</i> -Imidazole, porphyrin	Dioxygen transport in hemoglobin and myoglobin

3. İnorganik Kimyanın Temelleri

Sert-Yumuşak Asit Baz Teorisi:

Periyodik çizelgedeki tüm iyonların Lewis asit baz etkileşimi dikkate alındığında iyonların A ve B gibi iki temel sınıfaya ayrıldığı görülür: Bunların halonjenür iyonları ile yaptığı komplekslerin oluşum sabitleri (K_f) zıt sıralıdır.

A sınıfı $I^- < Br^- < Cl^- < F^-$

B sınıfı $F^- < Cl^- < Br^- < IA^-$

A sınıfı asitlere sert asitler, B sınıfı asitlere yumuşak asitler denir. Al^{3+} sert bir asite, Hg^{2+} yumuşak bir asite örnek verilebilir. Sert asitlerde elektrostatik parametre (Z^2/r) artıkça bazlık kuvveti (olüşüm sabiti) artar.

Bu hal bağlanmanın iyonik modele uyumunu gösterir. Yumuşak asitlerde polarize olabilme yeteneği arttıkça bağ kuvveti artar. Bu da bağlanmanın kovalent karakterini gösterir.

Benzer bir sınıflandırma nötr moleküller asitler ve bazlar içinde uygulanır.

Örneğin; Lewis asidi fenol, $(C_2H_5)_2O$: ile $(C_2H_5)_2S$: den daha kararlı bir kompleks oluşturur.

Bu Al^{3+} ‘ün F^- ’u Cl^- dan daha çok tercih etmesine benzer.

Buna karşın Lewis asidi I_2 , $(C_2H_5)_2S$: ile daha kararlı bir kompleks yapar. Çünkü Fenol A sınıfı bir asit, I_2 B sınıfı bir asittir.



Sert asitler grup içinde daha hafif bazik atomları bağlamayı tercih eder.



Yumuşak asitler her grupta zıt eğilim gösterir



Yukardaki açıklamalara göre böyle bir genelleme yapabiliriz: Sert asitler sert bazlarla ,yumuşak asitler yumuşak bazlarla bağlanma eğilimi gösterir.

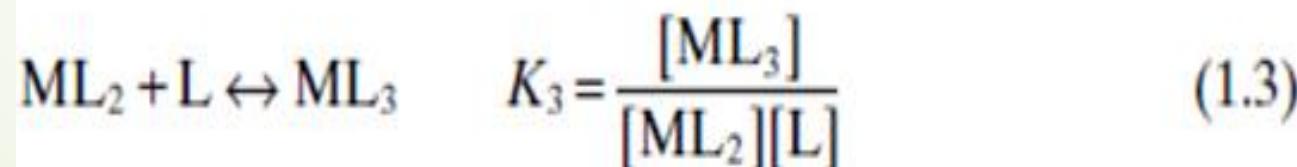
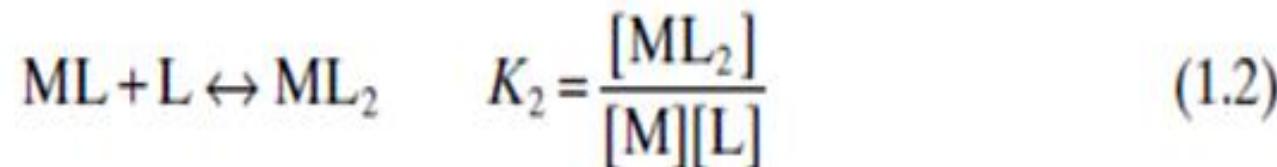
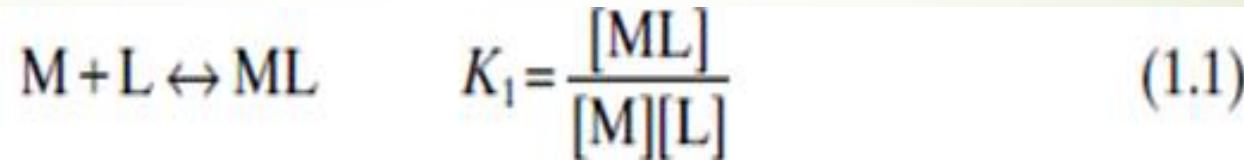
Tablo 1.4 Sertlik ve yumuşaklığa göre bazı metallerin tercih ettiği ligantlar

Metals, Ions, Molecules				Ligands
HARD				HARD
H^+	Mg^{2+}	Al^{3+}	SO_3	Oxygen ligands in H_2O , CO_3^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , ROPO_3^{2-} , $(\text{RO})_2\text{PO}_2^-$, CH_3COO^- , OH^- , RO^- , R_2O , and crown ethers
Na^+	Ca^{2+}	Co^{3+}	CO_2	Nitrogen ligands in NH_3 , N_2H_4 , RNH_2 , or Cl^-
K^+	Mn^{2+}	Cr^{3+}		
	VO^{2+}	Ga^{3+}		
		Fe^{3+}		
		Ti^{3+}		
		Ln^{3+}		
		MoO^{3+}		
INTERMEDIATE				INTERMEDIATE
Fe^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Ru^{2+} , Au^{3+} , SO_2 , NO^+				Br^- , SO_3^{2-} , Nitrogen ligands in NO_2^- , N_3^- , N_2 ,
SOFT				
Cu^+	Pt^{2+}	Pt^{4+}		
Au^+	Pb^{2+}			Sulfur ligands in RSH , RS^- , R_2S , R_3P , RNC , CN^- , CO , R^- , H^- , I^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $(\text{RS})_2\text{PO}_2^-$, $(\text{RO})_2\text{P(O)S}^-$
Ti^+	Hg^{2+}			
Ag^+	Cd^{2+}			
Hg_2^{2+}	Pd^{2+}			

Biyolojik Metal-İyon kompleksleşmesi

Termodinamikler:

Metal iyonlarının kararlılık termodinamikleri adım adım oluşum sabitleriyle aşağıda gösterilmiştir.



Biyolojik metal-ligand etkileşimlerini daha iyi ölçmek için $K_{MLX} [M]$ kavrama faktörü belirlenmiştir. K_{ML} , K_1 karalılık sabiti, $[M]$ ise metal iyonunun konsantrasyon sabitidir. Doğal olarak sulu ortamlarda meydana gelen metal iyon konsantrasyon değişikliği metal türleri için iyi seçiciliği olarak aşağı yukarı şu değerlerdedir;

K^+, Na^+	Ca^{2+}, Mg^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Fe^{2+}
$10^{-1} M$	$\sim 10^{-3} M$	$< 10^{-9} M$	$< 10^{-12} M$	$\sim 10^{-17} M$

Kinetikler:

Reaksiyon oranlarının, oranları belirlemede yer alan reaktantların sayısına bağlı olarak çeşitli sınıflara ayrılır. Bunlar;

1. Sıfırıncı tercih: reaksiyon oranları reaktantların konsantrasyonundan bağımsızdır
2. İlkinci tercih: reaksiyon oranı bir reaktantın konsantrasyonuna bağlıdır.
3. İlkinci tercih: reaksiyon oranı iki reaktantın konsantrasyonuna bağlıdır.
4. Yüksek tercih: reaksiyon oranı ikiden fazla reaktantın konsantrasyonuna bağlıdır.

Biyoinorganik kinetikler;

Kompleks enzimatik reaksiyonların reaksiyon oranlarını çalışır,

Sık sık reaksiyonun ilgisini izole etmek için durumları basitleştirir,

Ve enzimin katalitik aktivitesi için önerilen mekanizmayla ilişki kurar.