

BİYOİNORGANİK KİMYA

Prof. Dr. Ahmet KARADAĞ

2018

Biyoinorganik Kimya

1.HAFTA

İÇİNDEKİLER

1. İnorganik (Anorganik) Kimya
2. Koordinasyon Kimyası
3. Biyoinorganik Kimyaya Giriş

İNORGANİK KİMYA: Karbon dışındaki elementlerin ve bileşiklerin yapılarını, kimyasal ve fiziksel özelliklerini, tepkime verme eğilimlerini inceleyen bir bilim dalı olarak tanımlanabilir.

İnorganik kimya; sadece kimyanın analitik, organik ve fizikokimya gibi geleneksel alanları ile değil, aynı zamanda biyoloji, fizik ve jeoloji gibi bilim dalları ile de örtüşmektedir.

İnorganik bileşikler;

- Genellikle karbon atomu içermezler. (CO₂ dışında)
- Canlı vücudunda sentezlenmeyip dışarıdan hazır olarak alınırlar.
- Sindirime uğramadan doğrudan hücre içine geçecek yapıdadırlar.
- Canlıda çoğunlukla düzenleyici roller üstlenirler.



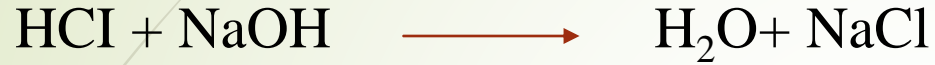
Doğal İnorganik Bileşikler

Su: Su hayat için gerekli olan en önemli inorganik bileşiktir. Su kimyasal tepkimelerde rol alan çok iyi bir çözücüdür. Bu sayede sindirime büyük ölçüde yardımcı olur. Su molekülünün belirgin bir polaritesi ve hidrojen bağı oluşturmak için büyük bir eğiliminin olması nedeniyle su, hem iyonik hem de iyonik olmayan maddelere karşı çok iyi bir çözücüdür.



- Su pek çok organizmanın vücudunda taşıyıcı ortam olarak görev yapar. Maddelerin vücutta bir bölgeden diğer bölgeye taşınması suyla sağlanır. Ayrıca, su besin maddelerini kan plazması olarak taşır.
- Su, Metabolizma olaylarını hızlandırır. Enzimler ancak sulu bir ortamda çalışır.
- Su ,bitkilerde 'fotosentez' ana elemanı olarak bu canlılar için de çok büyük önem taşır.
- Absorbe ettiği fazla ısı ile Dünya'mızın çevresel ısısını düzenler.

Tuz, Asitlerle bazlar karıştığında asitin H⁺ iyonu ile bazın OH⁻ iyonu birleşir. Bu birleşim sırasında bir molekül su açığa çıkar ve tuz meydana gelir.



Kaya tuzu; sodyum klorürün mineral formudur. Binlerce yılda oluşmuş tuz kayalarından elde edilir

- İçeriğinde 84 tane mineral vardır ve insan vücuduna alınması gereklidir
- Doğal **kaya tuzu**'nun anti-ödem özelliklerinin olduğunu bilinmektedir.
- Kaya tuzunun radyasyon emici özelliğe sahiptir.
- Astım, bronşit gibi rahatsızlıklarda kaya tuzu mağaraları olumlu etkilere sahiptir.



Mineraller: Doğal Şekilde oluşan ve belirli bir kristal 6z yapıları olan inorganik kristalleŐmiŐ katılardır.

Doğal olarak yer katmanlarında bulunan, canlıların 6retmediği artı değerli metallere ve eksi değerli anyonların oluŐturduđu metal 6retmek iÇin hammadde olarak kullanılan kimyasal bileşikler olarak ta tanımlanır. 6rneğin; zeolit, **ametist** , kireŐ taŐı, mermer, granit v.b maddeler minerallerden oluşur.



zeolit



Azurit, formülü $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ olan önemli bir bakır mineralidir.



Kuvarşın en saf hali olan bir kayaç kristalidir. SiO_2 ile sembolize edilir



Pirit, formülü FeS_2 olan, kübik sistemde billurlaşan demir sülfür



Akik, kalsedon kuvarşının bir türü olan yarı saydam mineral. Ana bileşeni SiO_2 dir.

İnsan vücudunda bulunan minerallerin bazı özellikleri;



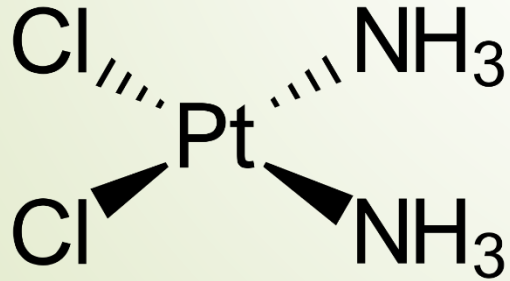
- Sindirilmeden direk olarak kana alınırlar.
- Enzimlerin yapısına katılırlar.
- Vitaminlerle birlikte düzenleyici olarak görev yaparlar.
- Mineraller hücrede protein,karbonhidrat,yağ gibi,organik maddelere bağlı olarak buldukları gibi hücrede tuz halinde de bulunabilirler.
- Mineraller, vitamin-hormon-enzim v.b. moleküllerin yapısına katılırlar.
- Mineraller kanın osmotik basıncının ayarlanmasında, kas kasılmasında, kanın pıhtılaşmasında ve sinirlere uyarının iletilmesinde önemli role sahiptir.

İnsan vücudu için gerekli minerallerin vücuda nasıl alındığı ve görevleri;

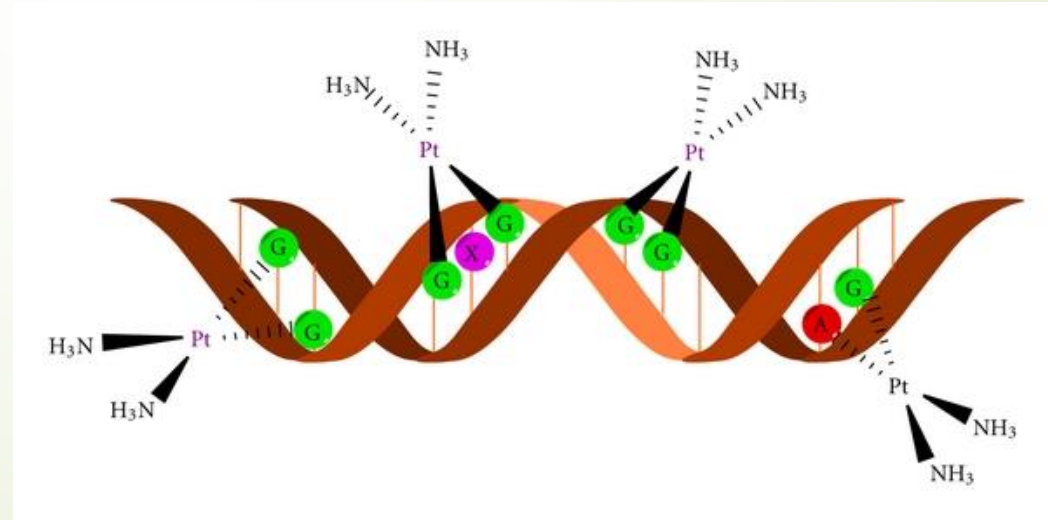
Mineral	Bulunduğu besin maddeleri	Görevleri
Demir	Kırmızı et, tahıl, yumurta sarısı, yeşil yapraklı sebzeler, kabuklu yemişler	Bağışıklık sistemini güçlendirir, kanda oksijeni taşıyan hücrelerin üretilmesine yardımcı olur.
Fosfor	Proteince zengin besin maddeleri	Kas ve kemik gelişimini sağlar, hücrede enerji üretimine katılır.
Çinko	Et, deniz ürünleri, baklagiller, yumurta sarısı, süt ve süt ürünleri	Büyüme ve gelişmeye yardımcıdır. Bağışıklık sistemini güçlendirir.
İyot	Deniz ürünleri, yeşil yapraklı sebzeler	Beyin ve sinir sisteminin düzenli çalışmasına yardımcı olur. Büyüme ve gelişmede rol oynar.
Potasyum	Özellikle meyve ve sebzeler (muz, kabak, incir, avokado, patates)	Vücuttaki su ve mineral dengesinin korunmasına yardımcı olur. Sinir sisteminin sağlığı açısından önemlidir.
Sodyum	İyotlu tuz, kırmızı et ve et ürünleri, balık, ekmek, maden suyu	Vücutta su dengesinin korunmasında, sinir sisteminin sağlığının korunmasında yardımcıdır.
Kalsiyum	Süt ve süt ürünleri, brokoli, lahana, koyu yeşil yapraklı sebzeler, badem, ceviz	Kemik oluşumu ve diş sağlığı açısından önemlidir. Kanın pıhtılaşmasına yardımcı olur.
Magnezyum	Badem, fıstık, fındık, ceviz, soya fasulyesi, tam tahıllı ekmek, koyu yeşil yapraklı sebzeler	Sinir sisteminin sağlığı, vücut sıcaklığının dengede tutulması, kemik ve diş sağlığı açısından önemlidir.
Klor	Su ve sofrata tuzu	Vücuttaki su dengesini sağlamak ve kilo kaybını önlemek açısından önemlidir.

Biyoaktivite gösteren inorganik temelli bileşikler;

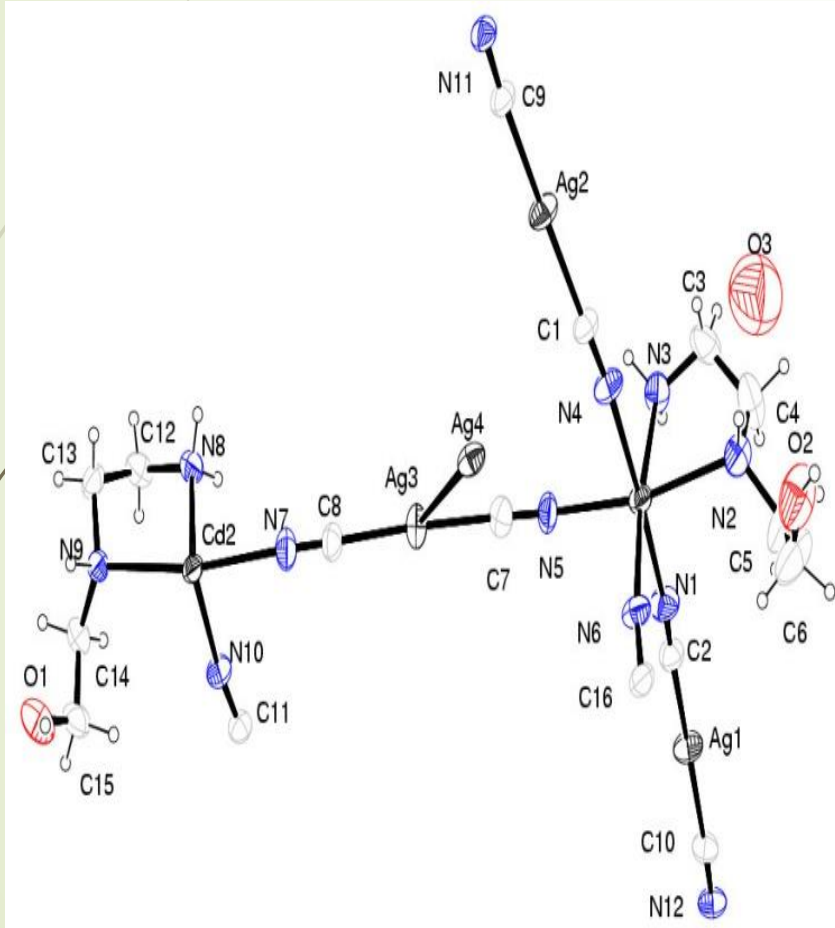
Hücre büyümesi olarak ifade edilen proliferasyon sonsuz büyüme özelliği gösteren kanser hücre hatlarında ciddi bir sorundur. Bu durum kanserli hücreyi normal hücreden ayıran en temel özelliklerden biridir. Hücre büyümesinin inhibe edilmesi (antiproliferatif etkisi) kanser çalışmalarına konu olan organik, anorganik maddelerin etkinliklerinin belirlenmesinde kullanılır. **Cis-platin**; kanser tedavisinde kullanılan inorganik temelli bir bileşiktir. Yapısındaki Cl lar ile DNA omurgasına bağlanarak, hücrelerin kontuolsüz çoğalmaları durdurur.



Cis-platin



Biyoaktivite gösteren inorganik temelli bileşikler;



[Cd₂(hydeten)₂Ag₄(CN)₈].H₂O kompleks bileşiği

Bu bileşikte cis-platinde olduğu gibi kanser hücre hatlarındaki kontrolsüz hücre büyümesini durdurucu etkiye sahip olduğu rapor edilmiştir.

Bu bileşiğin aynı zamanda insan vücudunda hastalık yapan bakteriler üzerinde etkili olduğu, Anti fungal çalışmalarda da kayda değer sonuçları yapılan çalışmalar sonucu ortaya konmuştur.

2. KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİ

Bir merkezi atomun (M), ligant (L) adı verilen değişik sayıda atom veya atom gruplarınca koordine edilmesi ile oluşan bileşige **koordinasyon bileşigi** veya **kompleks** adı verilir.

Merkezi atom, ligantlar ve koordinasyon bileşigi nötral veya iyonik olabilir.

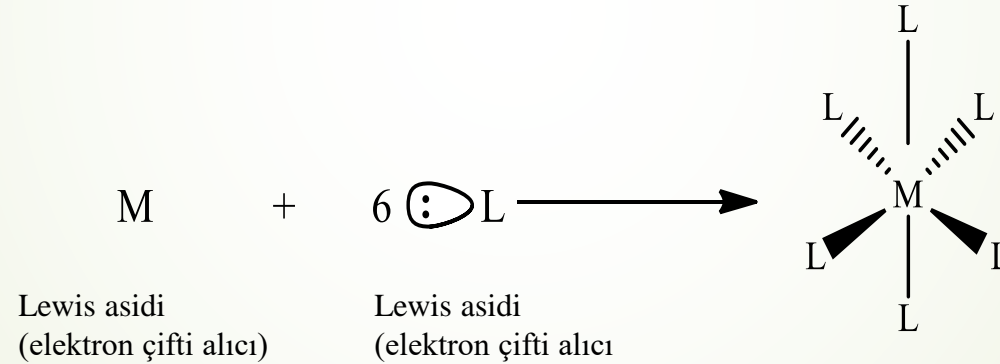
Merkezi atom genellikle pozitif yüklü geçiş elementidir. Ligantlar ise anyonik veya molekülerdir ve üzerlerinde bir veya daha çok sayıda ortaklanmamış elektron çifti bulunur.

Tablo 25-1 Geçiş Metallerinin *d*-Elektronlarının Sayısı ve Yaygın Yükseltgenme Basamakları

Sc +3 d^0	Ti +3 d^1 +4 d^0	V +3 d^2 +5 d^0	Cr 0 d^6 +2 d^4 +3 d^3 +4 d^2 +6 d^0	Mn +1 d^6 +2 d^5 +3 d^4 +5 d^2 +7 d^0	Fe 0 d^8 +2 d^6 +3 d^5	Co 0 d^9 +1 d^8 +2 d^7 +3 d^6	Ni 0 d^{10} +2 d^8	Cu +1 d^{10} +2 d^9	Zn +2 d^{10}
Y +3 d^0	Zr +4 d^0	Nb +3 d^2 +5 d^0	Mo 0 d^6 +2 d^4 +4 d^2 +6 d^0	Tc +1 d^6 +3 d^4 +5 d^2 +7 d^0	Ru 0 d^8 +2 d^6 +3 d^5	Rh 0 d^9 +1 d^8 +2 d^7 +3 d^6	Pd 0 d^{10} +2 d^8 +4 d^6	Ag +1 d^{10}	Cd +2 d^{10}
La +3 d^0	Hf +4 d^0	Ta +3 d^2 +5 d^0	W 0 d^6 +2 d^4 +4 d^2 +6 d^0	Re +1 d^6 +2 d^5 +3 d^4 +5 d^2 +7 d^0	Os 0 d^8 +2 d^6 +3 d^5	Ir 0 d^9 +1 d^8 +2 d^7 +3 d^6	Pt 0 d^{10} +2 d^8 +4 d^6	Au +1 d^{10} +2 d^9 +3 d^8	Hg +2 d^{10}

KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİ

Koordinasyon bileşiği oluşumu reaksiyonu, ortaklaşa kullanılmak üzere merkez atomunun elektron çifti alıcı, ligantların ise elektron çifti verici oldukları dikkate alınır, bir Lewis asit-baz reaksiyonu olarak düşünülebilir.



Ortaklaşa kullanılan her iki elektron da ligant tarafından sağlandığı için M-L bağının koordine kovalent bağ olduğu kabul edilir.

Yaygın olarak kullanılan ligantlar ve donör atomları

- ^a Ligand ikinci bir metal merkeze bağlanırken azot donör atom görevi görebilir fakat bunun gerçekleşmesi için karbonun birinci metal merkeze bağlı olması gerekmektedir.
- ^b Nitrito ligandında oksijen donör atom olarak davranır.

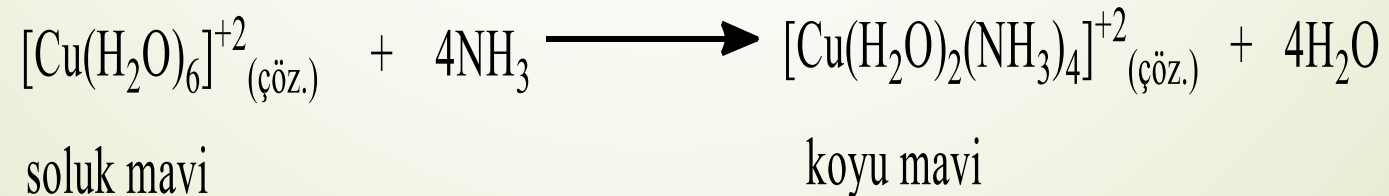
Tablo 25-4 Tipik Basit Ligandlar ile Bunların Donör Atomları (Renklendirilmiş)

Molekül	İsim	Ligand İsmi	İyon	İsim	Ligand İsmi
:NH_3	amonyak	amin	$\text{:}\ddot{\text{Cl}}\text{:}^-$	klorür	kloro
$\text{:}\ddot{\text{O}}\text{H}_2$	su	akua	$\text{:}\ddot{\text{F}}\text{:}^-$	florür	floro
$\text{:C}\equiv\text{O:}$	karbon monoksit	karbonil	$\text{:C}\equiv\text{N:}^-$	siyanür	siyano ^a
:PH_3	fosfin	fosfin	$\text{:}\ddot{\text{O}}\text{H}^-$	hidroksit	hidrokso
$\text{:}\dot{\text{N}}=\ddot{\text{O}}$	azot oksit	nitrosil oksit	$\text{:}\ddot{\text{N}}=\ddot{\text{O}}\text{:}^-$ $\text{:}\ddot{\text{N}}-\ddot{\text{O}}\text{:}$	nitrit	nitro ^b

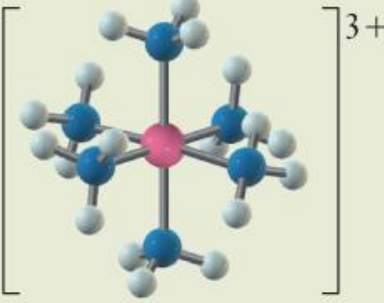

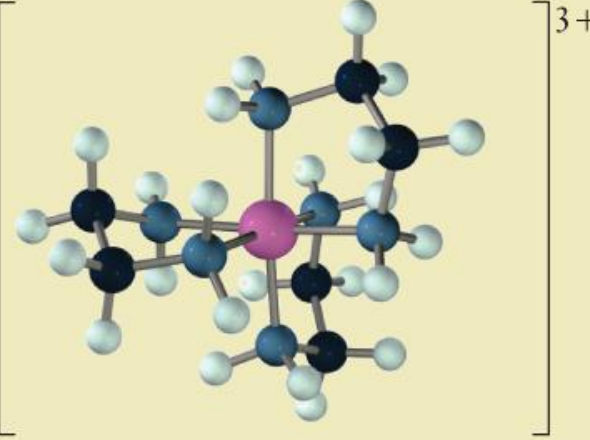
KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİ

Koordinasyon bileşikleri, özelliklerini hem kristal fazda ve hem de çözeltide koruyan bileşiklerdir. Çözeltilerine kompleks iyon ile tamamlayıcı iyonu verirler.

Çözelti fazındaki metal iyonlarının özellikle birçok kararlı kompleks veren geçiş metalleri iyonlarının kimyası, aslında komplekslerin kimyasıdır. Çünkü, çözeltide serbest metal iyonları, çözücü molekülleri veya diğer ligantlarla koordine edilir ve kompleks iyonu şeklinde bulunur.

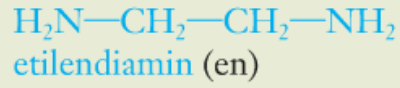


Tablo 25-5 Bazı Ligandlar ve Koordinasyon Küreleri (Kompleksleri)

Ligand(lar)	Sınıfı	Koordinasyon Küresi	Metalin Koordinasyon Sayısı	Metalin Oksidasyon Basamağı
NH_3 amin	tek dişli	 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ hekzaaminkobalt(III)	6	+3
$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ (veya ) etilendiamin (en)	çift dişli	 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ tris(etilendiamin)kobalt(III) iyonu	6	+3

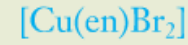
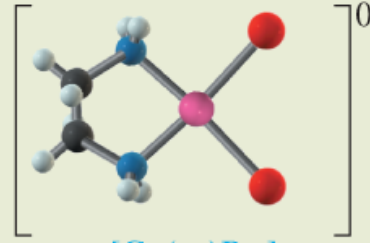


βρομο



tek dişli

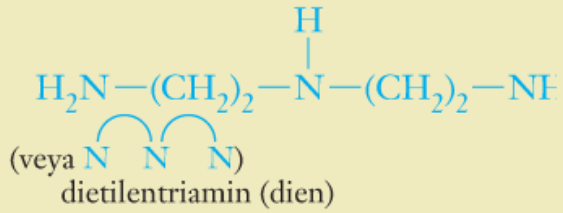
çift dişli



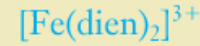
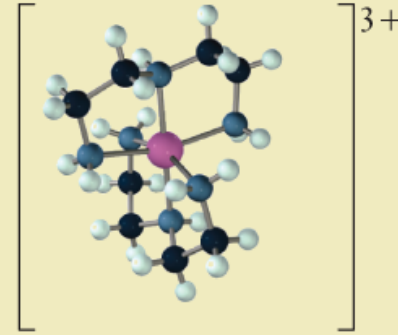
dibromoetilendiaminbakır(II)

4

+2



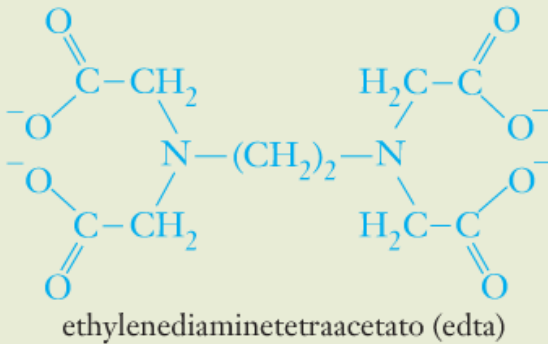
üç dişli



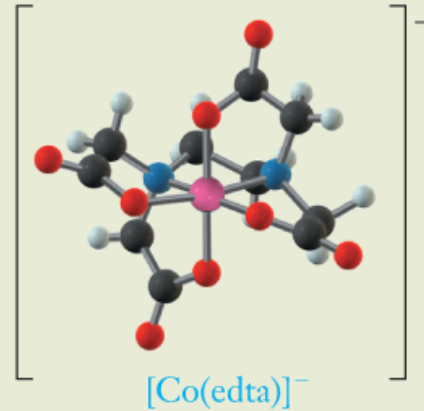
bis(dietilentriamin)demir(III) iyon

6

+3



altı dişli



etilendiamintetraasetatkobaltat(III) iyonu

6

+3

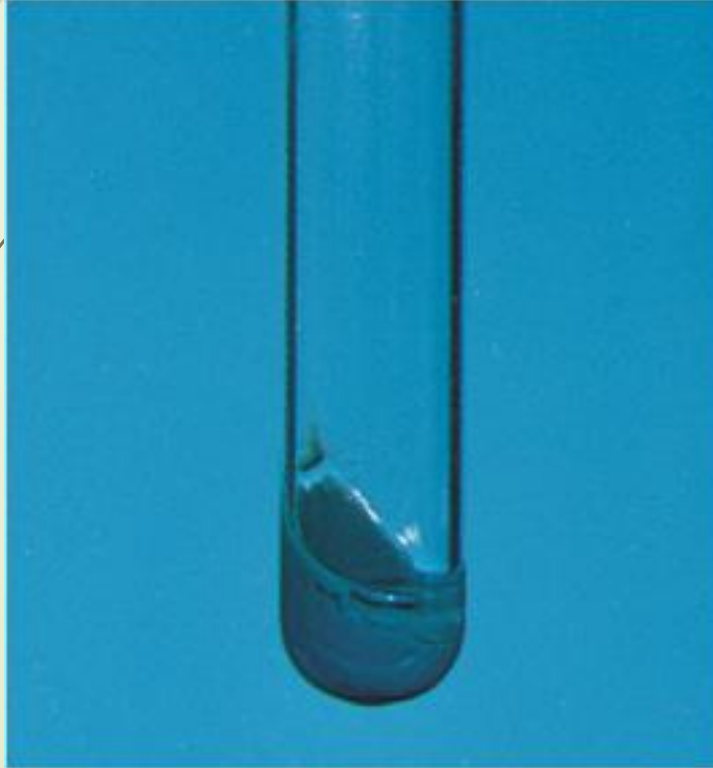


Koordinasyon bileşiklerinde renk metal ve liganda bağlıdır.
 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ iyonu mordur.
 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ iyonu yeşildir.
 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ iyonu açık mavidir ve
 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ iyonu koyu mavidir.

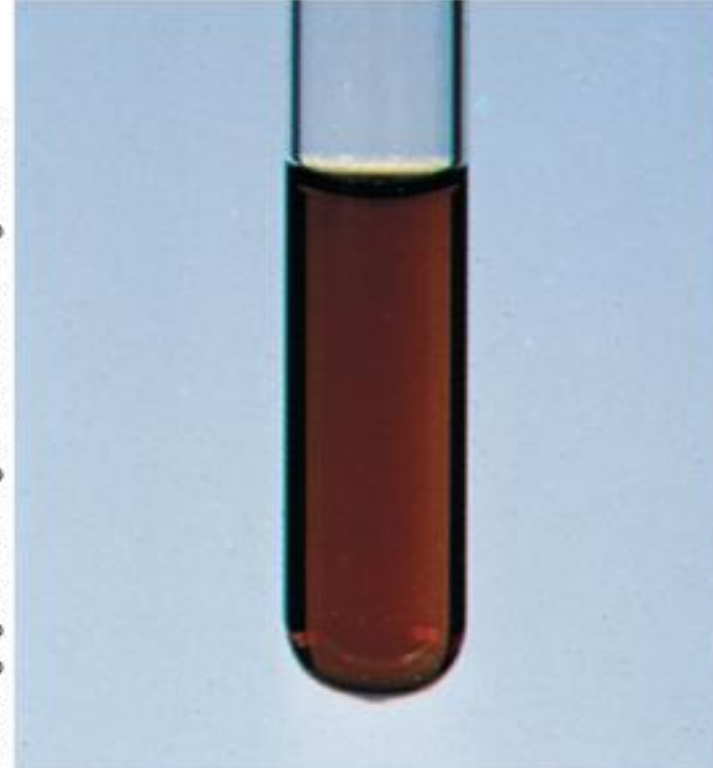


Cu^{2+} iyonlarının bulunduğu açık mavi çözeltiliye (beherin alt kısmında) yavaşça dikkatli bir şekilde NH_3 'ün sulu çözeltisi ilave edilirse önce gri-beyaz $\text{Cu}(\text{OH})_2$ çökeleği oluşur (beherin orta kısmında) ve daha sonra çözünerek koyu mavi tetramin kompleksine dönüşür, $([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+})$ (beherin üst kısmında).

Mavi renkli Co(OH)_2 bileşigi aşırı NH_3 ile çözüldüğünde sarı portakal renkli $[\text{Co(NH}_3)_6]^{2+}$ iyonunu oluşturur.



© Cengage Learning/James W. Morgenthaler



3. Biyoorganik kimya, kimya disiplinlerinin arasında bir araştırma dalıdır. Biyoorganik kimyanın amacı, klasik inorganik elementlerinin ve metallerin canlı mekanizmasında ki fonksiyonlarının aydınlatılmasıdır, yani biyokimyanın temel unsurlarını oluşturan ve anorganik elementleri içeren pek çok molekül ve makromolekülün yapı ve fonksiyonlarının incelenmesi ve ortaya çıkarılmasını amaçlayan bir bilim dalıdır.

Biyoorganik Kimya en genel anlamda: inorganik kimya ve biyolojinin girişim yaptığı alanda yer alan bir bilim dalıdır.

Biyoinorganik kimya

- Biyoinorganik maddeler (Metalobiyomoleküller) metal iyonu içeren doğal ürünlerdir.
- Canlı mekanizmasında genellikle metaller proteinlerin (metaloenzimlerin) aktif merkezlerinde yer almaktadır.
- Enzimlerin gerekli fonksiyonlarını ve görevlerini yerine getirebilmesi için bu metallerin varlığı zorunludur.
- Metaloproteinleri çok büyük ligantlar ile metal kompleksler oluştururlar.
- Biyokimyada Ligant, reseptörlere bağlanan hücre dışında bir bileşik.