

Biyoinorganik Kimya

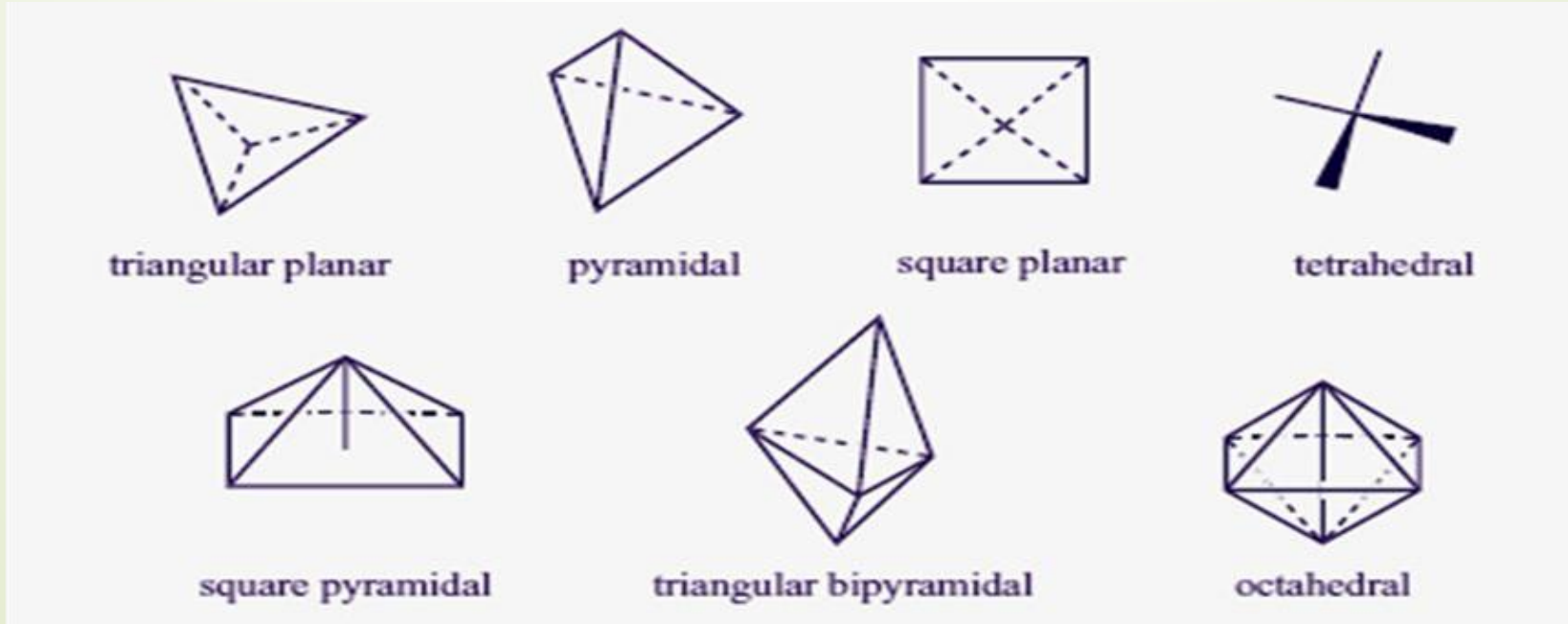
4.HAFTA

İÇİNDEKİLER

1. Biyolojik Sistemlerde Metallerin Geometrik ve Elektronik Yapıları
2. Koordinasyon Bileşiklerinde Bağlanma
3. Canlı Sistemlerde Koordinasyon Bileşikler

1. Biyolojik Sistemlerde Metallerin Geometrik ve Elektronik Yapıları

Biyolojik sistemlerde metal iyonları tarafından oluşturulan bazı önemli geometriler aşağıda listelenmiştir. Unutulmamalıdır ki biyolojik sistemlerdeki bu geometriler genellikle hem bağ uzunluğu hem de bağ açısı olarak bozulmuştur.



Elementlerin Elektronik Yapıları

- Bir atomda elektronların düzenlenme şekline **atomun elektronik yapısı** denir.
- Elektronlar, orbitalleri üç kurala uyarak doldururlar. **Bunlar:**
- Elektronlar, orbitalleri en az enerjili orbitalden başlayarak doldururlar. Düşük enerji seviyeli bir orbital tamamen dolmadan, bir üst seviyedeki orbitale elektron giremez.

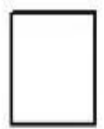
(**Aufbau İlkesi**)

Elementlerin Elektronik Yapıları

- Bir orbitale en fazla ters spinli iki elektron girebilir
- **(Pauli İlkesi)**.
- Atom içerisinde elektronların girebileceği aynı (**eş**) enerjili birden fazla boş orbital varsa, elektronlar bu orbitallere önce paralel spinlerle tek tek girerler.
- Böylece, eş enerjili orbitallerin tamamı yarı dolmuş (yani tek elektronlu) duruma geldikten sonra, gelen elektronlar, zıt spinlerle bu yarı dolmuş orbitalleri doldururlar
- **(Hund Kuralı)**

Elementlerin Elektron Konfigurasyonları (Dağılımları)

- Atomik orbitaller, çoğu zaman bir kare, daire yada yatay bir çizgi ile gösterilirler.
- Elektronlar ise çift çengelli oklar ile temsil edilirler.



Orbital gösterimleri



Elektron gösterimi

Atom	Z	Temel hal elektron konfigürasyonu
H	1	$1s^1$
He	2	$1s^2$
Li	3	$1s^2 2s^1$
Be	4	$1s^2 2s^2$
B	5	$1s^2 2s^2 2p^1$
C	6	$1s^2 2s^2 2p^2$
N	7	$1s^2 2s^2 2p^3$
O	8	$1s^2 2s^2 2p^4$
F	9	$1s^2 2s^2 2p^5$
Ne	10	$1s^2 2s^2 2p^6$
Na	11	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

Electrons in atoms

	4s	3d					4p		
Sc	↑↓	↑							
Ti	↑↓	↑	↑						
V	↑↓	↑	↑	↑					
Cr	↑	↑	↑	↑	↑				
Mn	↑↓	↑	↑	↑	↑				
Fe	↑↓	↑↓	↑	↑	↑				
Co	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑				
Ni	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑				
Cu	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓				
Zn	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓				

Koordinasyon Bileşiklerinde Bağlanma

Kristal alan kuramı komplekslerdeki bağlanmayı sadece elektrostatik kuvvetlere bağlı olarak açıklar. Bir kompleks iyonda iki tür elektrostatik etkileşim rol oynar. İlki pozitif metal iyonu ile negatif yüklü ligant ya da polar ligantın negatif ucu arasındaki çekimdir. Bu, ligantları metale bağlı tutan kuvvettir. İkinci tür etkileşim metalin d orbitallerindeki elektronlarla ligantların ortaklanmamış elektron çiftleri arasındaki elektrostatik itmedir.

Sekizyüzlü Komplekslerde Kristal Alan Yarılması

Önceki konulardan bildiğimiz gibi, d orbitalleri farklı yönlenmişlerdir, fakat bir dış etki olmadıkça hepsi aynı enerjiye sahiptir. Bir sekizyüzlü komplekste merkez metal atomu 6 ortaklanmamış elektron çifti ile sarılmıştır, böylece d orbitallerinin hepsi elektrostatik itmeden etkilenir.

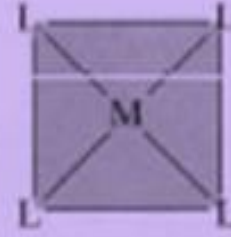
Metal atomları için tek dişli ligantlarda dört farklı geometrik düzenleme gösterilmiştir. Bu diyagramlarda yapı ile metalin koordinasyon sayısının birbiriyle bağlantılı olduğu görülmektedir.



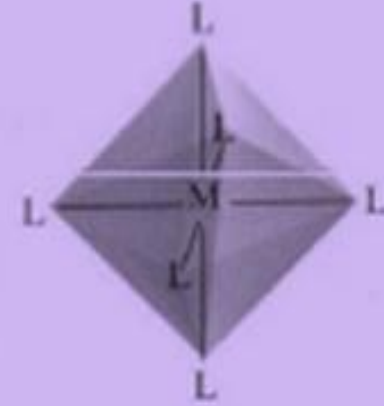
Doğrusal



Dörtüzlü



Karedüzlem



Sekizyüzlü

Koordinasyon Sayısı

Yapı

2

Doğrusal

4

Dörtüzlü veya karedüzlem

6

Sekizyüzlü

Koordinasyon Sayısı = 2

Ag^+ iyonu ile NH_3 arasındaki tepkimeden oluşan $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ kompleks iyonunun koordinasyon sayısı 2 dir ve doğrusal geometriye sahiptir.

Koordinasyon Sayısı = 4

Koordinasyon sayısı 4 için iki tür geometri vardır, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ve $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ iyonları dört yüzlü geometriye sahip iken $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ iyonu karedüzlemdir.

Koordinasyon Sayısı = 6

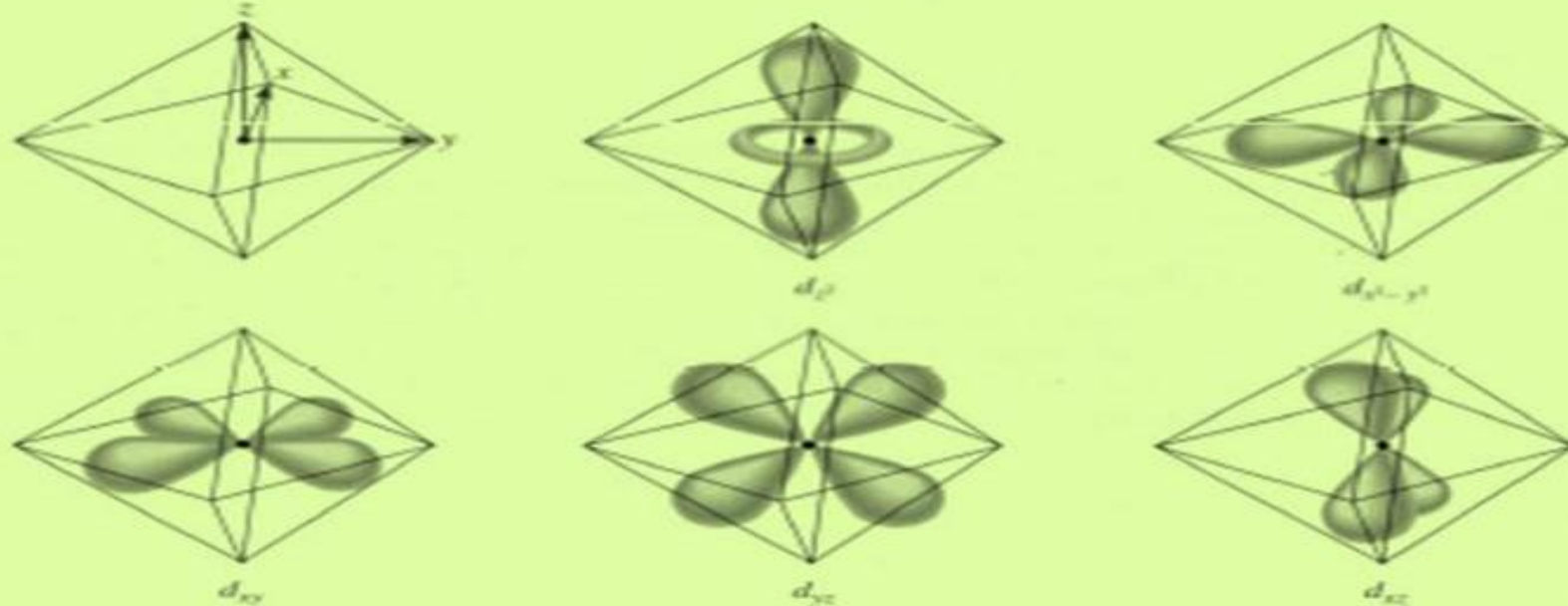
Koordinasyon sayısı 6 olan bütün kompleksler sekizyüzlü geometriye sahiptir. Sekizyüzlü komplekslerde iki ya da daha fazla farklı ligant varsa, geometrik izomerler olasıdır. İki geometrik izomer aynı sayıda ve aynı tipte bağlanmış aynı ligantlara sahip olmalarına rağmen farklı renk ve özelliktedir.

Sekizyüzlü Komplekslerde Kristal alan yarılması

d orbitalleri farklı yönlenmişlerdir, fakat bir dış etki olmadıkça hepsi aynı enerjiye sahiptir.

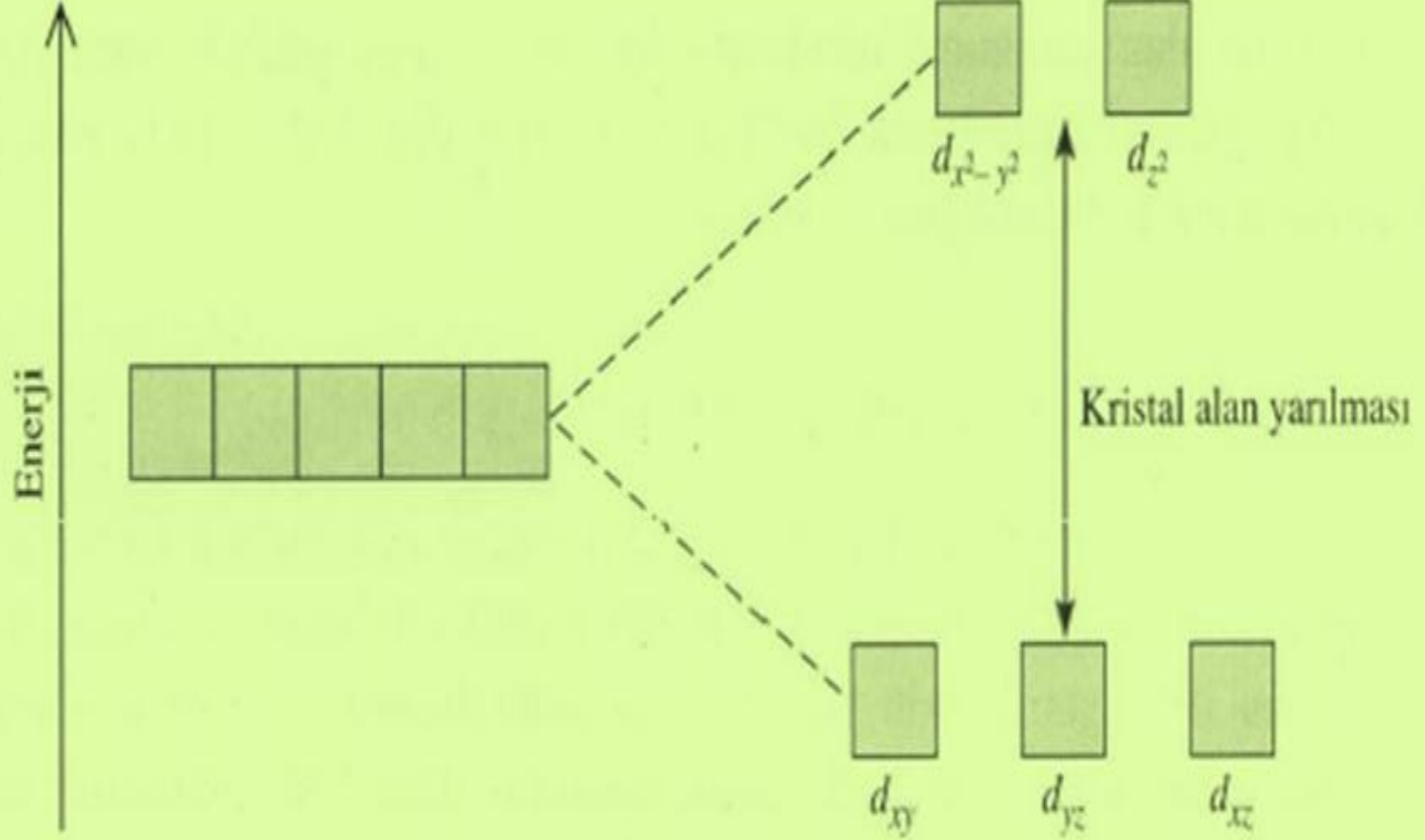
Bir sekizyüzlü komplekste merkez metal atomu 6 ortaklanmamış elektron çifti ile sarılmış, böylece d orbitallerinin hepsi elektrostatik itmeden etkilenir.

Bu itmenin büyüklüğü d orbitallerinin yönlenmesine bağlıdır. Örnek olarak dx^2-y^2 orbitali verilebilir. Bu orbitalin loplarının x ve y eksenleri boyunca bir sekizyüzlünün köşelerine doğru uzandığı görülmektedir; ortaklanmamış elektron çiftleri aynı yöndedir.



Böylece, bu orbitalde bulunan bir elektron d_{xy} orbitalindeki bir elektrona göre ligantlar tarafından daha büyük bir kuvvetle itilir. Bu nedenle $d_{x^2-y^2}$ orbitallerinin enerjisi d_{xy} , d_{xz} ve d_{yz} orbitallerine göre artar. d_{z^2} orbitalinin enerjisi de daha yüksektir, çünkü lopları z eksenini boyunca yerleşmiş ligantlara yönelmiştir.

Bu metal-ligant etkileşiminin sonucunda, bir sekizyüzlü komplekste beş d orbitali enerji düzeyleri farklı olarak iki gruba ayrılır. Bunlar eş enerjili iki orbital içeren ($d_{x^2-y^2}$ ve d_{z^2}) yüksek düzey ve üç eş enerjili orbital içeren (d_{xy} , d_{xz} ve d_{yz}) düşük düzey orbitalleridir. Ligantların varlığında bir metal atomunun d orbitallerinin, enerjide farklı iki gruba ayrılmasına, kristal alan yarılmaları (Δ) denir. Δ 'nın büyüklüğü metal ile ligantın yapısına bağlı olup kompleks iyonların renk ve manyetik özellikleri üzerinde doğrudan etkilidir.



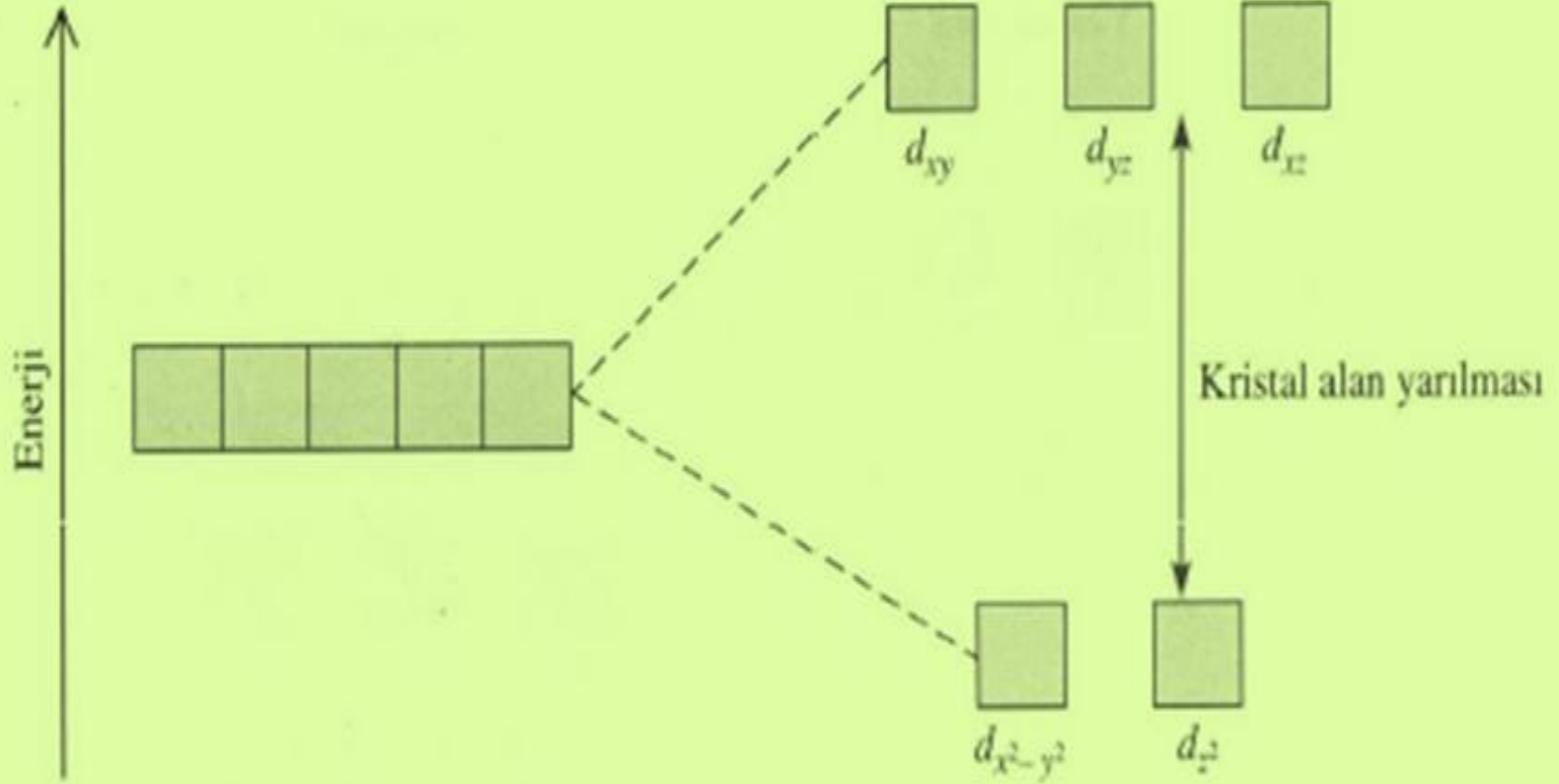
Bir sekizyüzlü komplekste d orbitalleri arasındaki kristal alan yarılması.

Dörtyüzlü ve Kare Düzlem Kompleksler

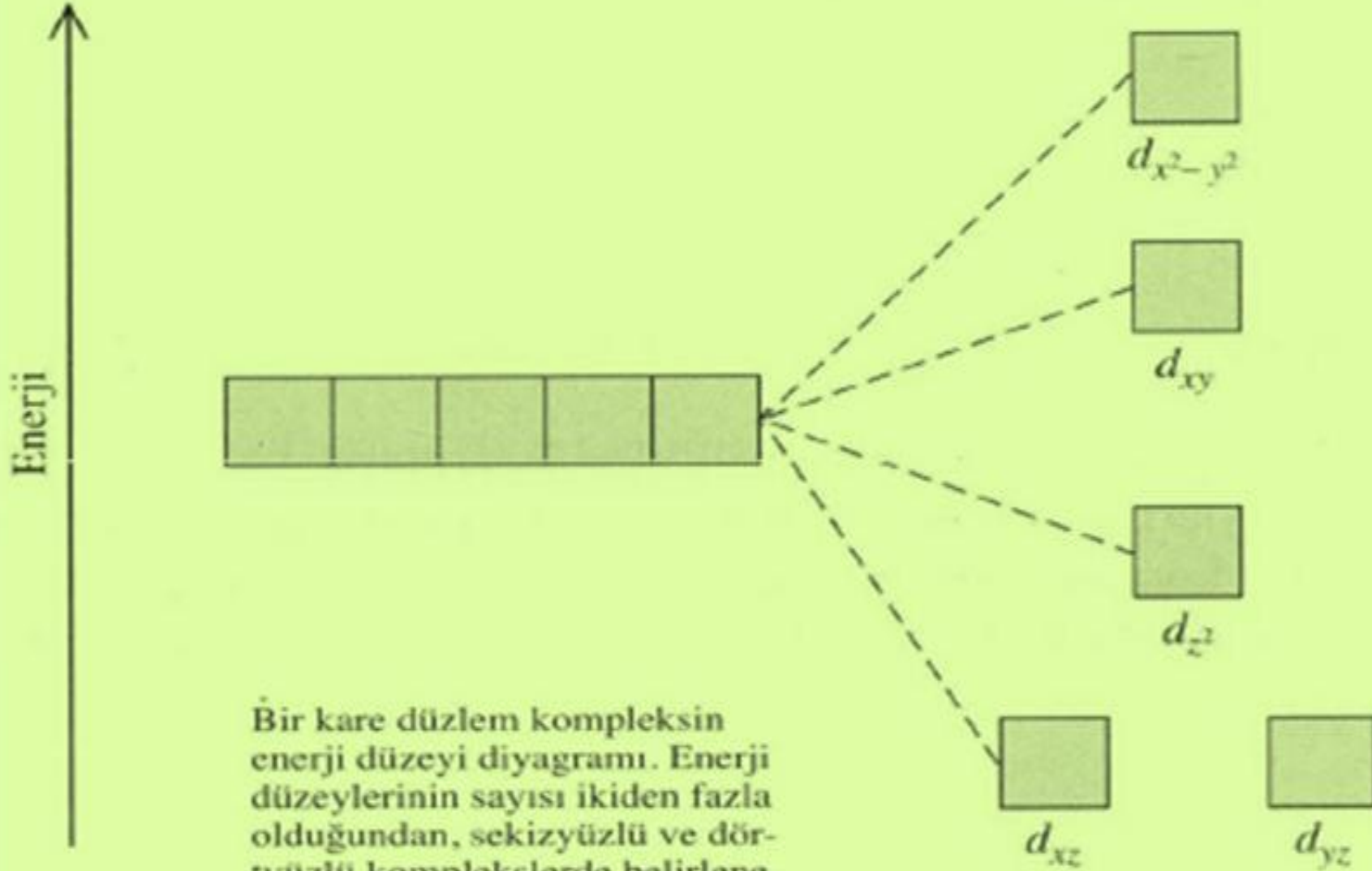
Gerçekte bir dört yüzlü iyon için yarıлма, sekizyüzlü kompleksler için olan yarıлmanın tersidir. Bu durumda d_{xy} , d_{xz} ve d_{yz} orbitalleri ligantlara daha yakın olarak yönelmişlerdir ve bu nedenle $d_{x^2-y^2}$ ve d_{z^2} orbitallerinden daha yüksek enerjilidirler. Dört yüzlü komplekslerin hepsi yüksek spin kompleksleridir.

Muhtemelen dört yüzlü düzenleme ile metal-ligant etkileşimlerinin büyüklüğü azalmakta, bu da daha düşük Δ değerlerine neden olmaktadır.

Kare düzlem komplekslerdeki yarıлmanın şekli çok karmaşıktır. Basitçe $d_{x^2-y^2}$ orbitali en yüksek enerjiye sahiptir, sonraki yüksek enerjili orbital de d_{xy} dir. Ancak d_{z^2} , d_{xz} ve d_{yz} orbitallerinin yerleri kolayca belirlenemez ve hesaplanması gereklidir.

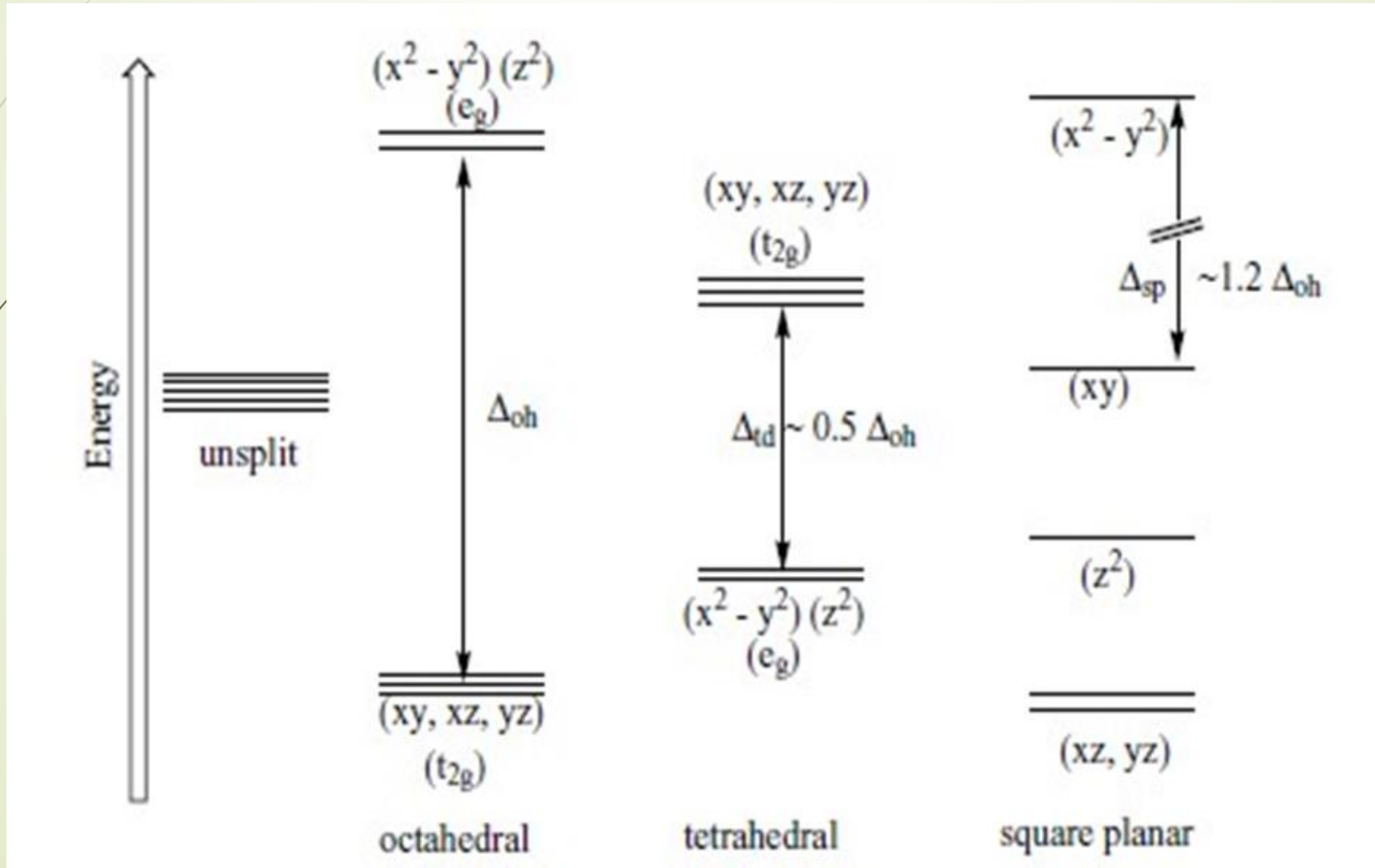


Bir dörtyüzlü komplekste d orbitalleri arasındaki kristal alan yarılmaması



Bir kare düzlem kompleksin enerji düzeyi diyagramı. Enerji düzeylerinin sayısı ikiden fazla olduğundan, sekizyüzlü ve dört-yüzlü komplekslerde belirlene-bilen kristal alan yarılması bu tip komplekslerde belirlenemez.

Oktahedral, Tetrahedral ve Kare Düzlem alanda d elektronları için yaklaşık enerji seviyeleri

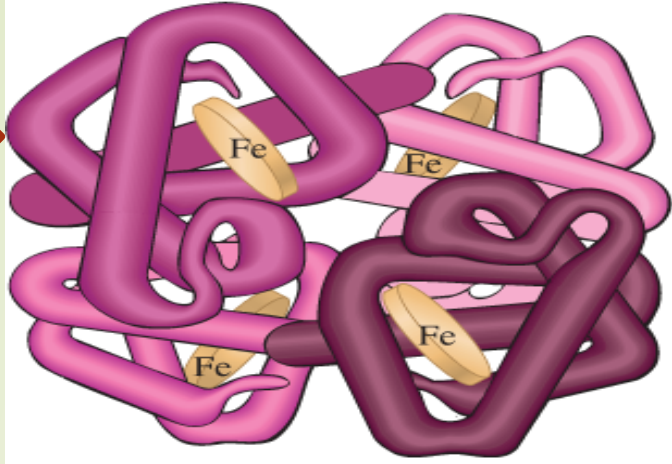


3. Canlı Sistemlerde Koordinasyon Bileşikler

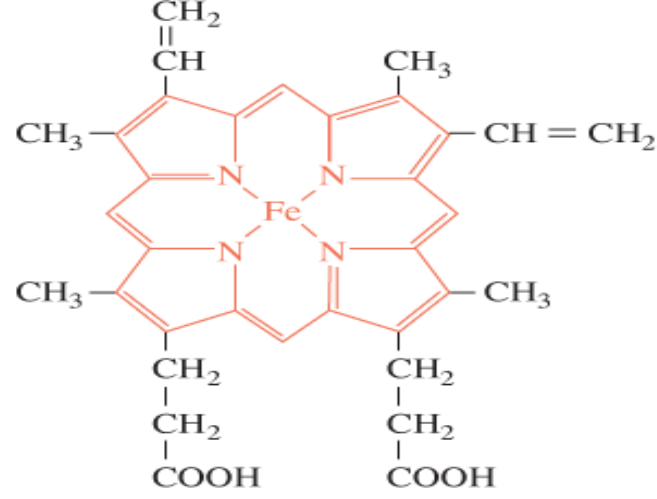
Biyolojik sistemlerde doğal olarak bulunan d-blok metalleri– V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd, W.

İlaçlarda bulunan ve/veya biyolojik sistemlerde prob olarak kullanılan d-blok metalleri Cr, Co, Y, Tc, Ag, Cd, Pt, Au, Hg

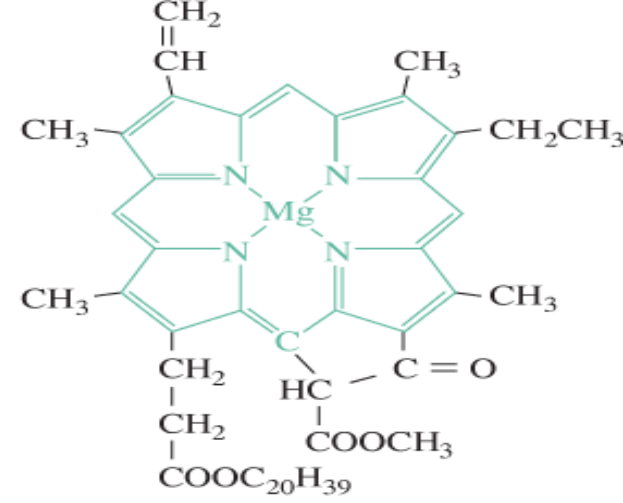
Koordinasyon bileşikleri hayvan ve bitkilerde önemli rol oynar. Bu bileşikleri; oksijen taşınması ve depolanması, elektron aktarım ajanları olarak, katalizör olarak ve fotosentezlerde gereklidir.



(a)



Porfirin halka sistemi + demir = hem grubu
(sol tarafta disk olarak gösterilen)



(b)

Klorofil a

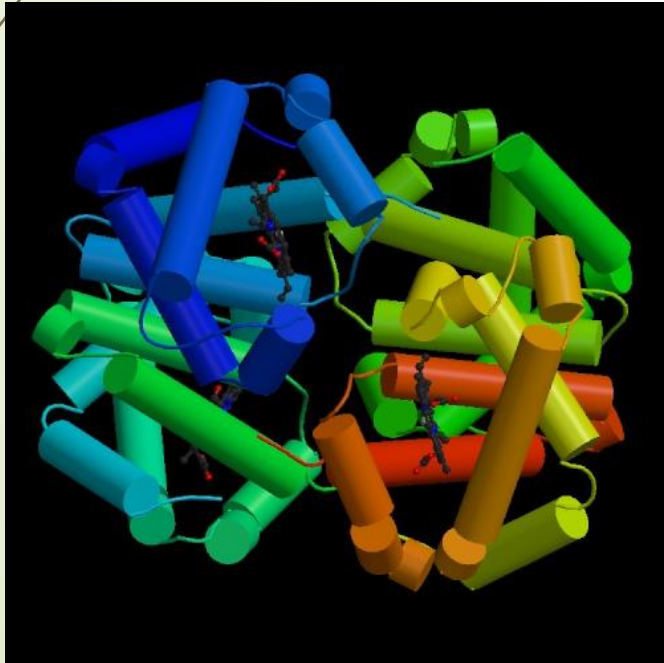
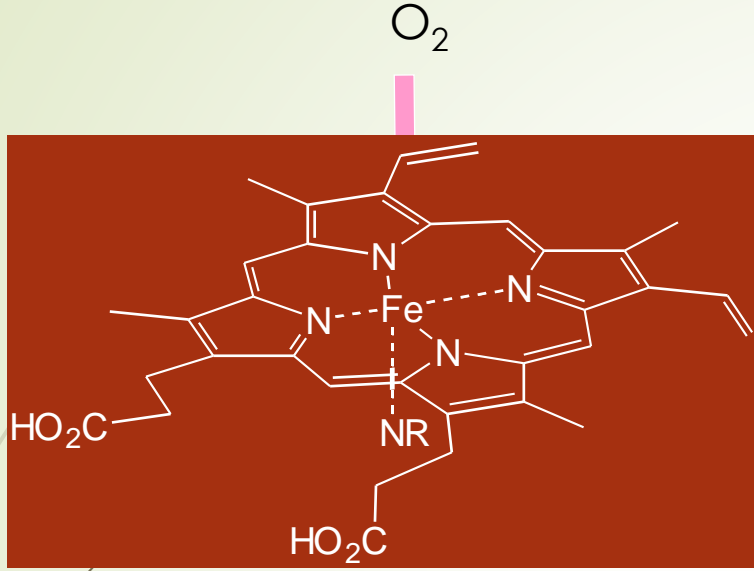
a) Hemoglobin molekülünün bir modeli

Bir hemoglobin molekülünde dört hem grubu bir disk olarak gösterilmiştir. Her bir hem grubu bir Fe^{+2} iyonu ve bir porfirin halkası içerir. Bir tek kırmızı kan hücresi 265 milyon hemoglobin molekülünü ve 1 milyardan daha fazla Fe^{+2} iyonu içermektedir.

Klorofil a yapısı merkezinde Mg^{+2} iyonu bulunduran bir porfirin halkası içermektedir.

Klorofil fotosentez için gereklidir. Molekülün porfirin halkası içeren kısmı ışığı soğurmaktadır.

Hemoglobin

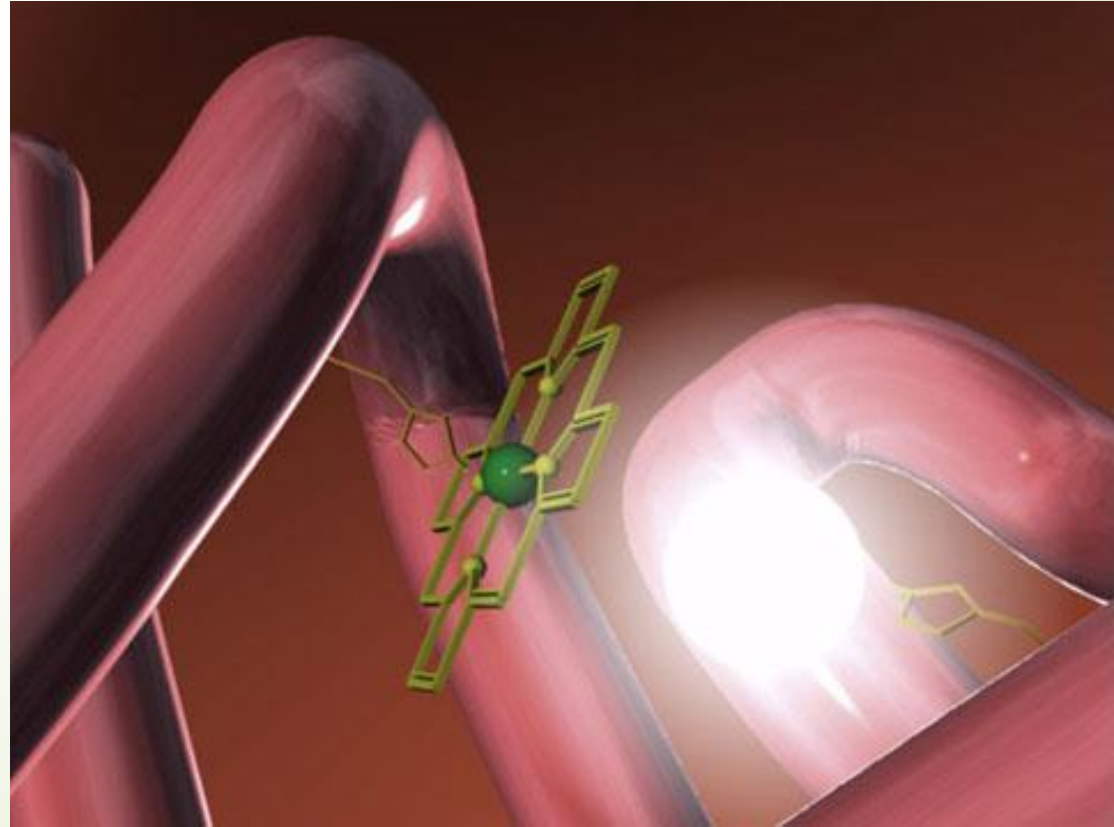


Kanda oksijen taşıyıcı

Porfirin-Fe kompleksi

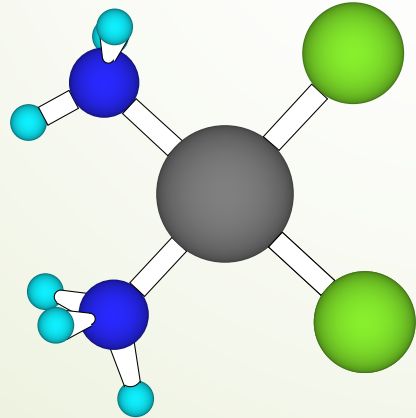
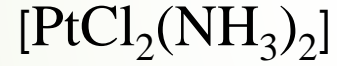
Fe(II) iyonu sekizyüzlüdür

K.S 6



Biyokimyasal sistemlerde metal iyonlarının çok çeşitliliğine bakıldığında, kalsiyum, demir, çinko ve bakır gibi bazı elementlerin günlük alımına katkı sağlamak üzere bazı metallerin verilmesi mantıklıdır. Tedavi amacıyla anorganik bileşiklerin kullanımını uzun süredir devam edegelen bir gelenektir.

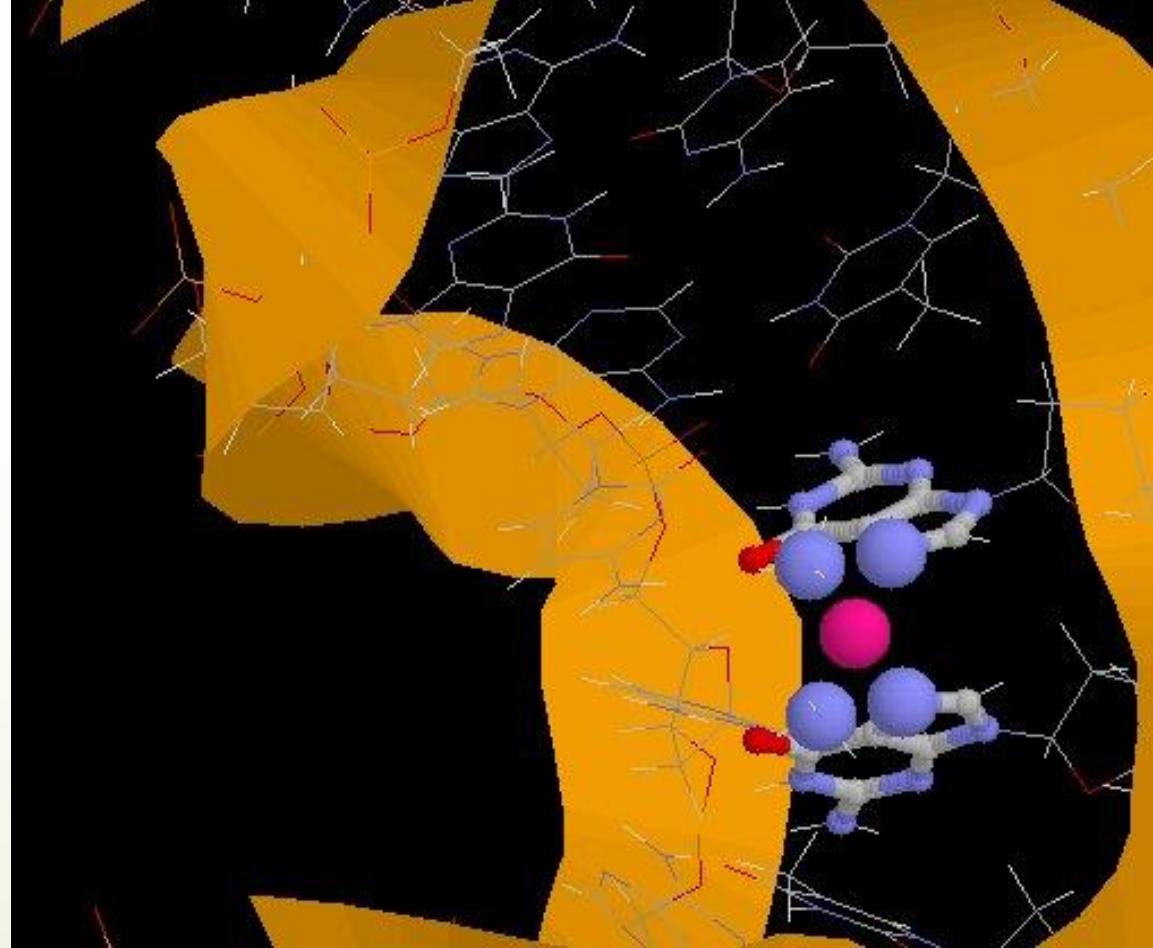
Cisplatin



Kare düzlem Pt(II)

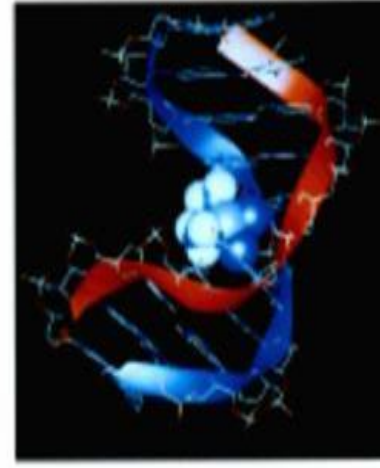
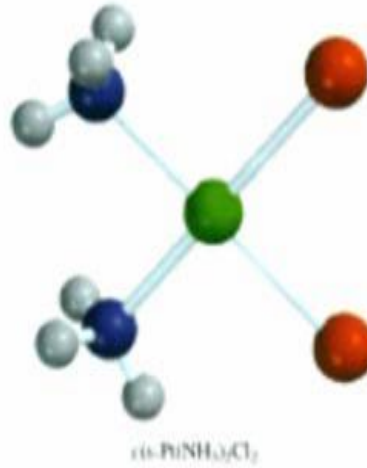
K. S. 4

cis-izomer



Cisplatin

Bilim adamları 1960'ların ortalarında bazı kanser türleri için etkili bir ilaç olan cis-diamindikloroplatin(II), cis-[Pt(NH₃)₂Cl₂] (cisplatin) i keşfettiler. Cisplatinin etki mekanizması DNA ile şelat oluşturma biçimindedir. Cisplatin, DNA ya çapraz bağlar oluşturarak bağlanır. Bu bağlanmada cisplatindeki iki klorür iyonu, DNA molekülünün iki azot verici atomu tarafından değiştirilir. Bu etki DNA nın kendini eşlemesinde bir karışıklık, sonuçta ise kanserli hücrelerin bozunmasıyla sonuçlanır.



- Basit kare düzlem pt(II) kompleksi cis-[PtCl₂(NH₃)₂] nin bakteriyel bölünmeyi durdurması gözlemine dayanarak bir dizi yeni antitümör tedavi araçları geliştirildi. Bu gözlem, tümör hücrelerinin hızla bölünmesinin platin kompleksierince durdurulabileceği görüşüne yol açmıştır. 26 Tıp çevrelerinde cisplatin olarak adlandırılan platin kompleksi hızlı gelişen tümörün DNA sına saldırır. *Testicular* kansere karşı çok etkindir.
- Cisplatin kullanılmadan önce bu kanserden %5 olan yaşama şansı, şimdi cisplatin tedavisiyle %80 in üzerine çıkarılmıştır. Bu başarı, platin kemoterapisinin etkinliğini arttırmak ve genişletmek amacıyla çok sayıda platin(II) ve platin(IV) kompleksinin denenmesine yol açmıştır.

- Diğer anorganik tedavi araçları peptik ülser ve gastrit için bizmut bileşikleri ve artrit için altın bileşikleridir.
- Galyum nitratın $[Ga(NO_3)_3]$ kanser hastalarında kemikten hızlı kalsiyum kaybına yol açan hiperkalsemiyaya karşı etkin olduğu bulunmuştur.

İlaçlardaki metal sistemleri antitümör etkili kare düzlem cis-Pt(II) komplekslerini, kalsiyum kaybını azaltmak için galyum nitratı ve artrit için altın bileşiklerini içerir