BİYOİNORGANİK KİMYA

Prof. Dr. Ahmet KARADAĞ

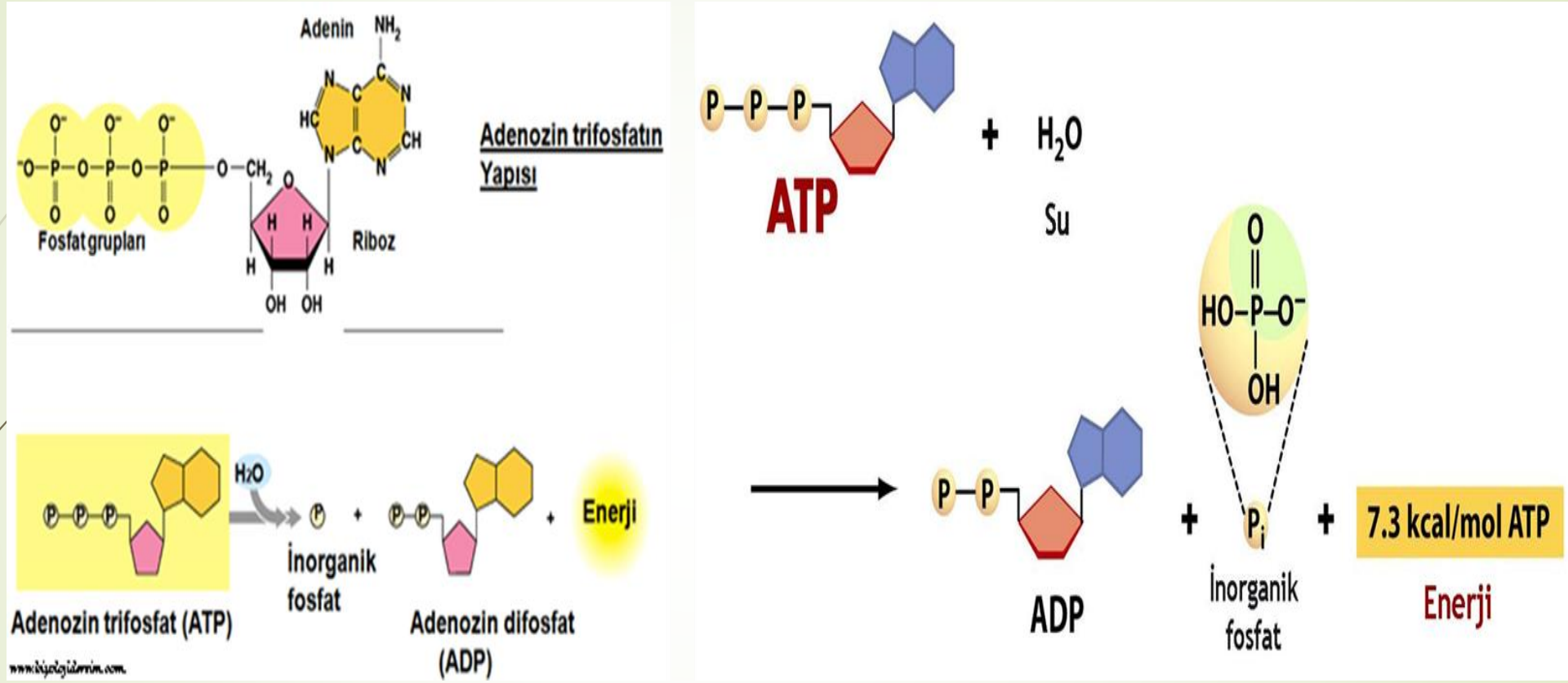
2018

Biyoinorganik Kimya
6.HAFTA

İÇİNDEKİLER

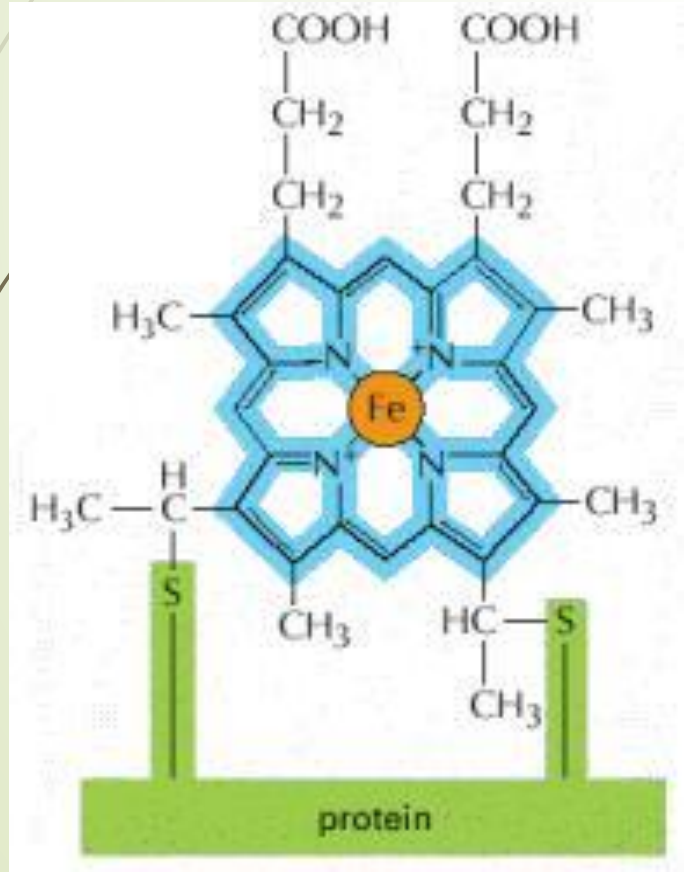
1. Redoks sistemleri
2. Demir İçeren Yiyecekler ve Eksikliği
3. Demirin Fazlası ve Uzaklaştırılması
4. Çinko Metabolizması

1. **Redoks sistemleri:** ATP hücre olayları için enerji taşıyıcıdır.



Oksijen hücreye geldikten sonra ADP'yi ATP'ye dönüştürmek için gerekli enerjiyi soğurmak üzere suya indirgenir. Bu oksijenin yanması bir seri metaloporfirinle gerçekleşir.

Elektron taşıyan metaloporfirilerin kimisi *hem* porfinli, kimisi de kükürtlüdür. Örneğin sitokrom-C de 104 amino asitten oluşan bir peptit zinciri vardır. Histidinden gelen azot ile metiyoninden gelen kükürt demir üzerindeki 5. ve 6. konumları tutmaktadırlar ve bunlar O_2 ile yer değiştiremezler.



Fakat storomlar metabolik olaylarda örneğin karbonhidratların yükselmesinde elektron aktarılmasında rol alır. Demir tersinir şekilde hızla tepkimeye girer.

$$Fe(III) + e \rightleftharpoons Fe(II)$$

Oksijenin O^{2-} ve O_2^{-2} gibi indirgenmiş ürünleri biyokimyasal sistemlere zararlıdır. Bunlar süperoksit dismütazla etkileşir.

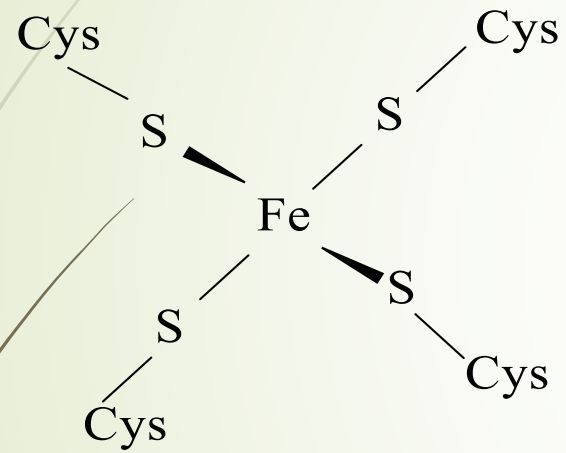
$$O_2 + 2H_3O^+ \xrightarrow[\text{dismutaz}]{\text{süperoksit}} O_2 + H_2O_2 + 2H_2O$$

Bu tepkimede oluşan H_2O_2 metaloenzim katalaz ile parçalanır.

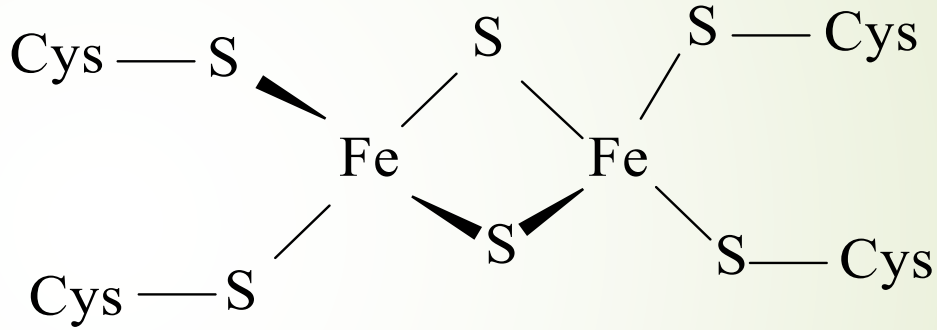
$$H_2O_2 \xrightarrow{\text{Katalaz}} O_2 + 2H_2O$$

Redoks tepkimelerinde rol alan hemsiz demir proteinleride vardır. Bunlar demir-kükürt proteinleridir. Demir düzgün dörtyüzlü yapıdadır. En basit Fe-S proteini rubredoksindir, molekülde bir demir atomu vardır ve sistein kükürt atomları ligant rolündedir.

2-Fe ve 4-Fe içeren proteinlerde vardır. Hem grubu içermeyen demir-kükürt protein bileşiklerinin koordinasyon geometrileri şu şekildedir.



Rubredoksin



Binükleer kompleks

2. Demir İçeren Yiyecekler ve Eksikliği; sağlıklı bir insan vücudunda 4-5 gram demir bulunur. Alınan 1-2 mg'lık günlük doz kayıplarla dengededir.

İnsan bedeni fonksiyonlarını yerine getirebilmek ve hareket edebilmek için çok farklı enerji kaynaklarına ihtiyaç duymaktadır. Bu kaynakların başında demir gelmektedir.

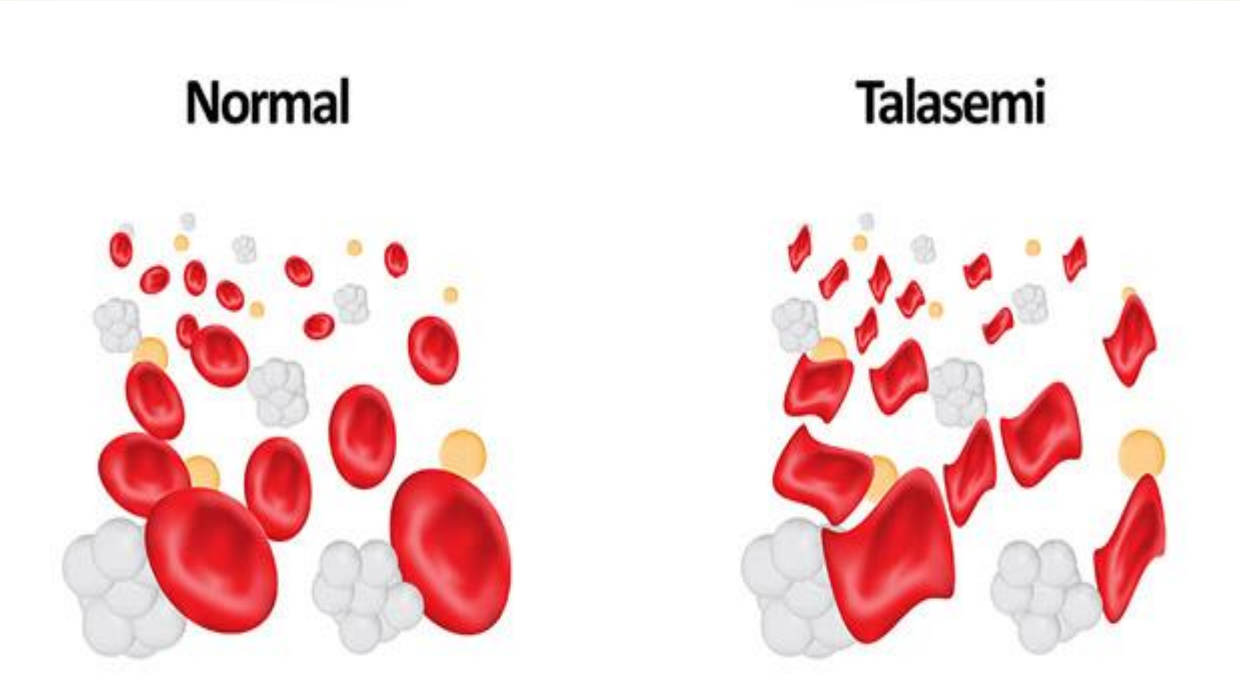
Demik eksikliği dünyada en çok görülen anemi yani kansızlık türüdür. Özellikle az gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerde **demir eksikliğine** bağlı anemi oranı yüksektir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) verilerine göre; hemoglobin değerlerinin hamile olmayan kadınlarda 12 gr/dL (gram/desilitre), erkeklerde 14 gr/dL'nin altına düşmesi durumu "anemi" olarak adlandırılmaktadır. **Demirin eksik** olduğu durumlarda anemi oluşur ve buna bağlı olarak da "**demir eksikliği anemisi"** tanısı konur. İstatistiklere göre dünyada kadınların % 35'inde, erkeklerin % 20'sinde ve hamilelerin %50'sinde **demir eksikliği anemisi (kansızlık)** görülür. Demir eksikliği kolayca giderilebilir.

Demir Fazlası; Demir fazlasını vücuttan atmak oldukça güçtür. Kanda çok fazla demir birikmesi hemokromaztoz olarak adlandırılan tıbbi bir durumdur.

Demir fazlalığı kalp, kaslar, karaciğer, pankreas hücreleri, salgı bezleri gibi vücudun farklı organlarına yük bindirip, zarar verebilir. Vücuttaki demir yüksekliği çeşitli belirtiler verir. Bunlar; kronik yorgunluk, eklem ağrısı, karın ağrısı, karaciğer hastalığı, şeker hastalığı, düzensiz kalp ritmi, kalp krizi ya da kalp yetmezliği gibi birçok belirtiler verir.

Hatta vücuttaki demir fazlalığı, paslanma benzeri oksitlenme yaparak tüm vücut hücrelerinin erken yaşlanmasına neden olur.

Demir Fazlasının Uzaklaştırılması; Redoksa girdiğinden fazlası tehlikelidir. Buna karşın globin zinciri sentezindeki aksama ile kendini gösteren ve akdeniz anemisi olarak bilinen genetik nitelikli «**talasemi**» hastalığına yakalanan çocuklar, kan verilmezse 20 yaşından sonra ölürler.



TALASEMİ

Akdeniz Anemisi; Cooley's Anemisi; Talasemi Majör; Talasemi Minör;

Talasemi kırmızı kan hücrelerinin üretimini bozan genetik hastalıklardır.
Ülkemizde çok sık görülmektedir. Hastaların kırmızı kan hücreleri hem az hemde bozuktur, bu nedenle hastalarda derin bir kansızlık görülür.

Verilen kan vücuttaki demir düzeyini zamanla yükseltir. Demir düzeyini düşürmek amacı ile «seçimli kelatlat» önerilmiştir. Desferioksamin (mikroorganizma tarafından salgılanan doğal siderofor) bu gruptandır.

ÇİNKO (Zn) METABOLİZMASI

- Yalnız Zn^{+2} değerliktedir, oksidasyona katılmaz.
- En çok et, süt ve süt ürünlerinden zengin besinlerde bulunur.
- Tahıl, bitki lifleri ve fitalatlar (fitalik asit esteri) emilimini bozar.
- Günlük gereksinim 15 mg'dır, bağırsaktan aktif emilir.
- Kanda %60 albumine, %40 α_2-makroglobuline bağlı taşınır.
- Atılımı ise başlıca dışkıyla, azı safra ve idrarla olur.
- Vücut çinkosunun %70'i sabit çinko havuzu olarak deri, kas ve kemiklerde bulunur.
- **Zn** Serum : 60-100 µg/dL

Zn Fonksiyonları;

- Hemoglobin sentezinde, kemik gelişiminde, bağ dokusu kollajen metabolizmasında
- Enzim kofaktörü olarak (SOD, Karbonik anhidraz, Alkalen fosfataz, Karboksipeptidaz, Alkoldehidrogenaz vs.)
- Pankreas β-hücrelerinde insülin sentez, depolanma ve salınmasında rolü vardır.
- DNA ve RNA stabilizasyonu, spermatogenez, embriyonel gelişim, fetal büyümede.

Zn Eksikliği;

Demir gibi çinko eksikliğinden kaynaklanan pek çok hastalık bilinmektedir. Çinkonun vücuttaki varlığı çok geç anlaşılmaktadır. Çünkü renksiz ve diamanyetik olduğundan dikkat çekmemiştir. 1940 yılında karbonik anhidrazın çinko içerdiği, 1955 de karboksipeptidazın bir çinko enzimi olduğu bulunmuştur. Bu gün 80 den fazla çinko enzimi bilinmektedir.

- Kanser ve kronik enfeksiyonlarda (viral) oluşabilir.
- İskelet gelişimi bozukluğu, yara iyileşmesinde bozulma, erkek kısırlığına, dermatite ve immun yetmezliğe sebep olabilir.
- Büyüme geriliği ile karakterize edilir. Tedavi edilmezse ölüme sebep olabilir.
- Nadir de olsa toksisite, ataksi, pankreatid, anemi, kusma vs. bulgular oluşturabilir.