

BİYOİNORGANİK KİMYA

Prof. Dr. Ahmet KARADAĞ

2018

Biyoinorganik Kimya

7.HAFTA



İÇİNDEKİLER

1. Biyo Organometalik Kimya
2. Elektron Transferi

1. Biyo Organometalik Kimya

Organometalik bileşikler metal ve karbon bağı içeren bileşiklere denir. Günümüzde silisyum ve bor gibi yarı-metallerin bileşikleriyle O, N, S, P vs üzerinden metale bağlı karbon atomu içeren bileşiklerde organometalik kimya kapsamına girmektedir.

Organometalik bileşiklerin bir kısmı (RMgX , LiR ve bazı B,Al, Ni,Cu, Pd Bileşikleri) sentez amacı ile, kimileri katlizör olarak (AlEt_3 , alkenlerin Polimerizasyonu), kimileri de vurutuyu önleyici olarak (PbEt_4 ve organomangan bileşikleri) kullanılır.

Organometalik komplekslerde 18 elektron kuralı

Organometalik kompleksler 18 ve 16 e kuralına uyarlar. Bu kurallar aşağıda gösterilmiştir. Bu kurallar aynı zamanda biyo organometalik sistemlere de uygulanabilir. 16 ve 18 elektron kuralına göre geçiş metallerinin değerlik elektronlarının 4s, 3d, 4p veya 5s, 4d, 5p kabuklarına yerleşmesiyle oluşur.

16- veya 18- elektron kuralına ligand katkıları aşağıdaki tabloda verilmiştir:

18 Elektron Kuralı

$ns^2(n-1)d^{10}np^6$	$2 + 10 + 6 = 18$
$Cr(CO)_6 (4s^13d^5)$	$6 + (2 \times 6) = 18$
$Fe(CO)_5 (4s^23d^6)$	$8 + (2 \times 5) = 18$
$Ni(CO)_4 (4s^23d^8)$	$10 + (2 \times 4) = 18$
$V(CO)_{6+} (4s^23d^3)$	$4 + (2 \times 6) = 16$

Elektron Sayımı

Nötür Ligant Yöntemi

1e verenler : H, halojenürler, alkiller (metil $\bullet\text{CH}_3$, etil $\bullet\text{C}_2\text{H}_5$, fenil $\bullet\text{C}_6\text{H}_5$ vs)

2e verenler : NR_3 (amin), PR_3 (fosfin), :CO (karbonil), $\text{:N}\equiv\text{CR}$ (nitriller)

$\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$ (alkenler), $\text{RC}\equiv\text{CR}$ (alkinler, bazen 4e verir)

3e verenler : NO (nitrozil, bazen 1e verir), C_3H_5 (allil radikali)

4e verenler : Etilendiamin (en), Dienler (bütadien, vs.)

5e verenler : Siklopentadienil (Cp)

6e⁻verenler: Benzen (bn)

Elektron Sayımı İyonik Ligant Yöntemi (e çifti vericisi yöntemi)

- Katyonik 2e verenler: NO^+ (nitrosil) M—NO (Doğrusal bağlanır)
- Anyonik 2e verenler : halojenürler (F^- , Cl^- , Br^- , I^-), R_3C^- (alkiller), Ph^- (fenil)
- H^- (hidrür), RO^- (alkoksit), RS^- (tiyolat), NO^- (nitrosil)
- Anyonik 4e verenler: O^{2-} (oksit), S^{2-} (sülfür), RN^{2-} (imit), C_3H_5^- (η^3 -allil)

Anyonik 6e verenler: N^{3-} (nitrür), P^{3-} (fosfür), Cp^- (η^5 -siklopentadienil)

- Diğerleri: $\text{M} - \text{M}$ bağları bağ başına 1e verir ; \rightarrow tek bağ 1e, iki bağ 2e
- $\text{M}=\text{CR}_2 \rightarrow$ karben nötral ve 2e vericidir
- $\text{M}=\text{CR}_2 \rightarrow$ karben nötral ve 2e vericidir
- $\mu^2\text{-COM}=\text{CR}_2 \rightarrow$ karben nötral ve 2e vericidir
- \rightarrow köprü karbonil metal başına 1e verir



Fe

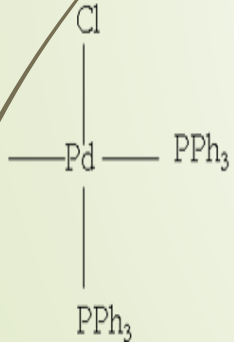


1. Yöntem
Nötr ligant

Fe(0)	3d ⁶ 4s ²	8
<u>2 Cp</u>		<u>10</u>
		18

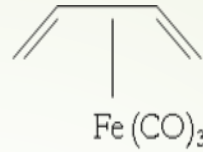
2. Yöntem
İyonik ligant

Fe ⁺²	3d ⁶	6
<u>2 Cp⁻</u>		<u>12</u>
		18



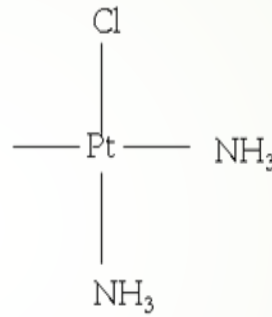
Pd(0)	4d ¹⁰	10
<u>2 x PPh₃</u>		<u>4</u>
<u>2 x Cl</u>		<u>2</u>
		16

Pd ⁺²	4d ⁸	8
<u>2 x PPh₃</u>		<u>4</u>
<u>2 Cl⁻</u>		<u>4</u>
		16



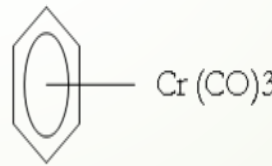
Fe(CO)₃

Fe(0)	3d ⁶ 4s ²	8
<u>3 x CO</u>		<u>6</u>
<u>2 x π</u>		<u>4</u>
		18



Pt(0)	5d ⁸ 6s ²	10
<u>2 x Cl</u>		<u>2</u>
<u>2 x NH₃</u>		<u>4</u>
		16

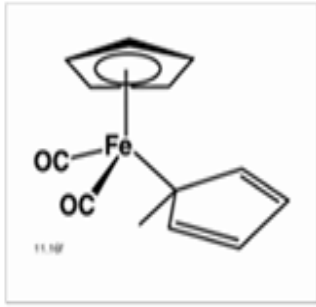
Pt(+2)	5d ⁸	8
<u>2 x Cl⁻</u>		<u>4</u>
<u>2 x NH₃</u>		<u>4</u>
		16



Cr(CO)₃

Cr(0)	3d ⁵ 4s ¹	6
<u>3 x CO</u>		<u>6</u>
<u>2 x 3π (bn)</u>		<u>6</u>
		18

Yandaki kompleks 18 e kuralına uyar mı?



Fe(0)	3d ⁶ 4s ²	8	Fe ⁺²	3d ⁶	6
2 x CO		4	2 x CO		4
η ¹ -Cp		1	η ¹ -Cp ⁻		2
η ⁵ -Cp		<u>5</u>	η ⁵ -Cp ⁻		<u>6</u>
		18			18

Na[Mn(CO)₅] 18 elektron kuralına uyar mı?

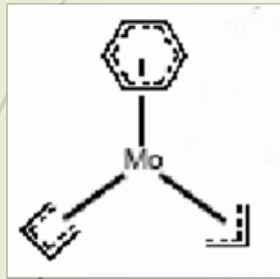
Mn ⁻¹	3d ⁶ 4s ²	8
5 x CO		<u>10</u>
		18 EVET

Vaska kompleksi IrCl(CO)(PPh₃)₂ 18 elektron kuralına uyar mı?

Ir	5d ⁷ 6s ²	9	Ir ⁺	5d ⁶ 6s ²	8
2 x PPh ₃		4	2 x PPh ₃		4
1 x CO		2	1 x CO		2
1 x Cl		<u>1</u>	1 x Cl ⁻		<u>2</u>
		16			16

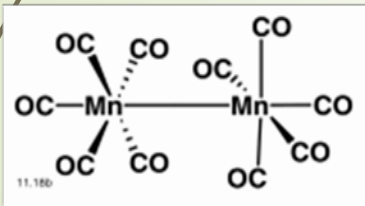
ZrClH(Cp)₂ bileşiği 18 elektron kuralına uyar mı?

C: HAYIR

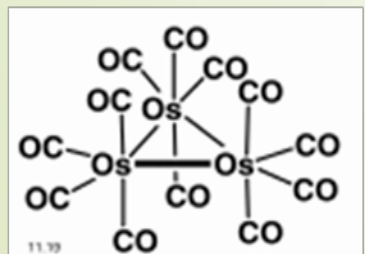


Mo(0)	4d ⁵ 5s ¹	6
η ⁶ -bn		6
η ⁴ -dien		4
η ³ -allil		<u>3</u>
		19
		$\xrightarrow{-1e}$ 18

Katyonik kompleks oluşur

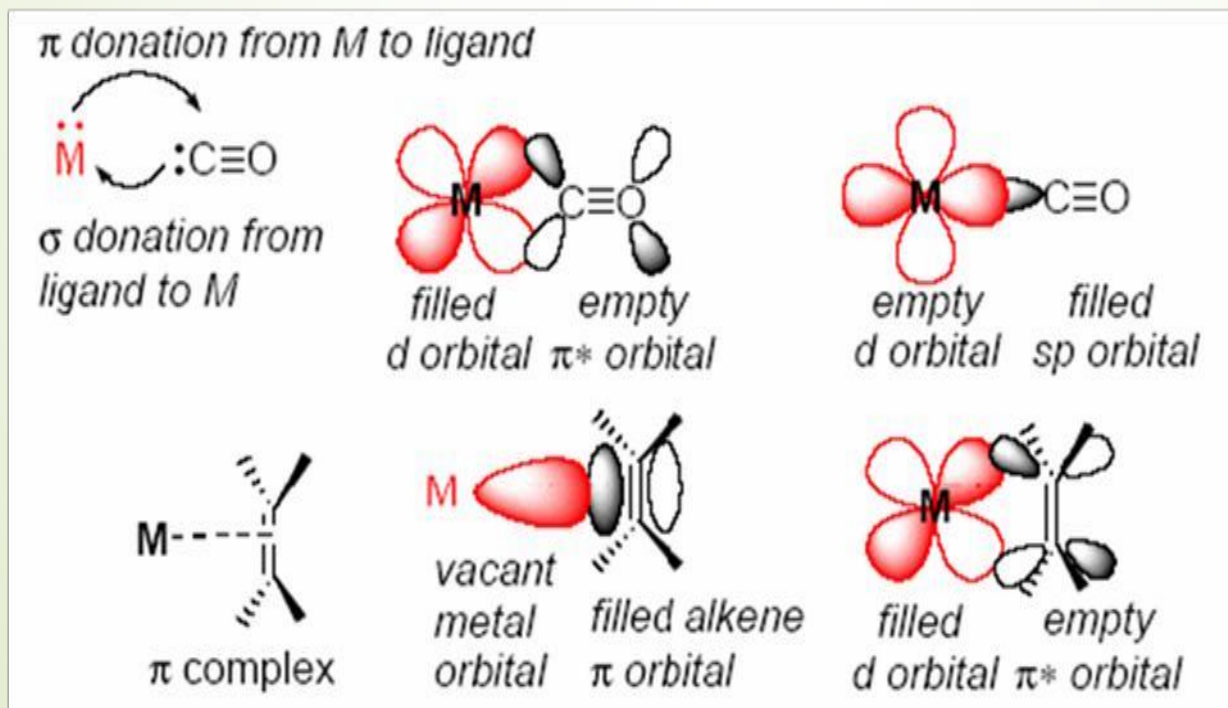
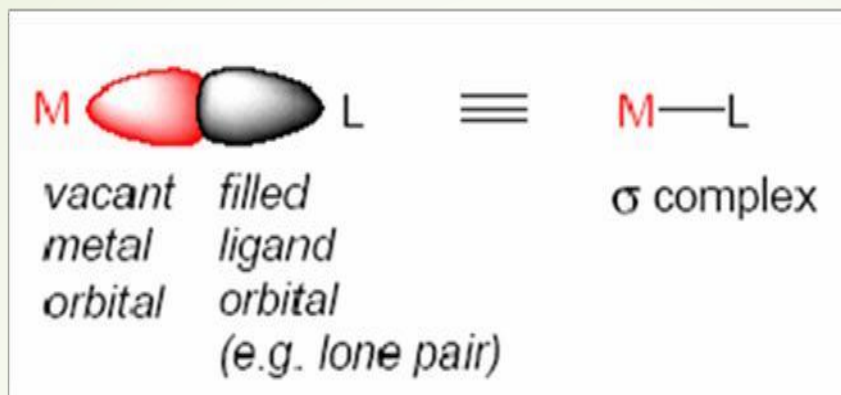


Mn(0)	3d ⁵ 4s ²	7
5 x CO		10
Mn-Mn bağı		<u>1</u>
		18

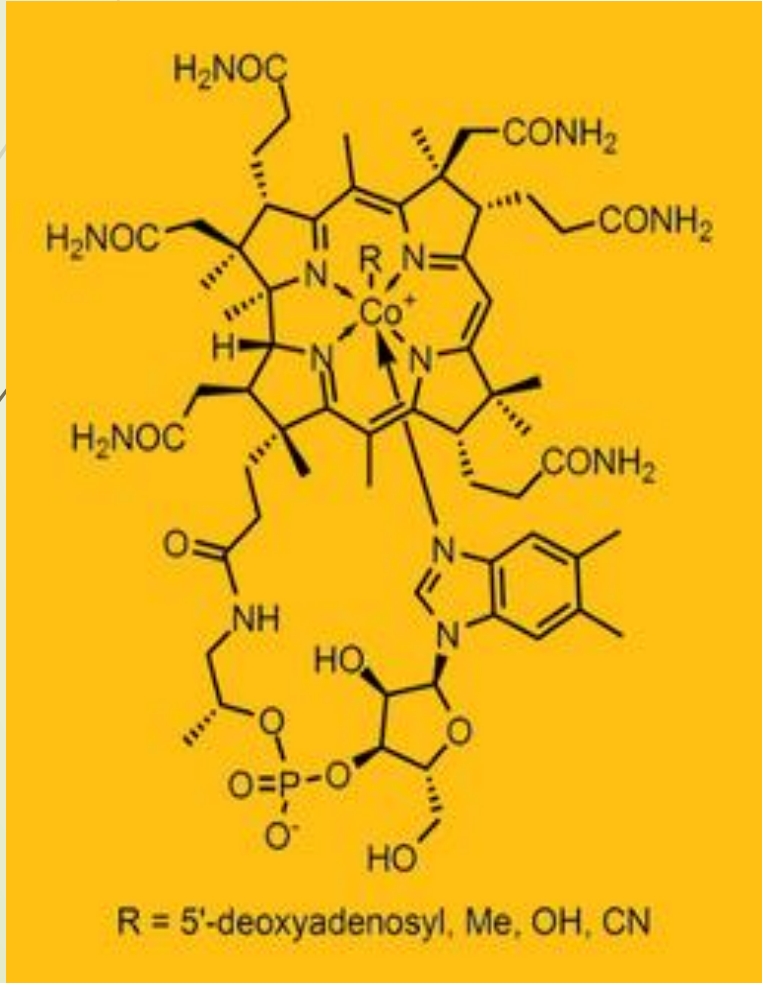


3Os(0)	5d ⁶ 6s ²	24
12 x CO		24
Os-Os bağı		<u>6</u>
		54:3 = 18

Organometal Bileşiklerinde Bağ türleri



Doğal organometalik bileşiklere en iyi örnek B12 koenzimidir. Co-C bağlarının kopması ve oluşması bu bileşiklerin temel özelliklerini oluşturmaktadır.

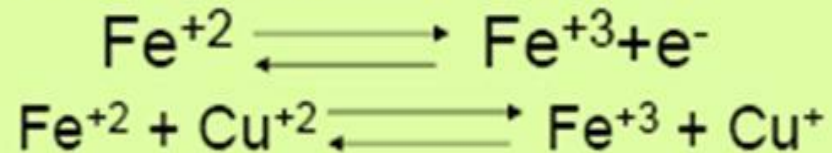



B12


Kırmızı kan hücrelerinin oluşmasını sağlayan, beyin ve sinir sisteminin fonksiyonlarının devam etmesine yardım olan kabolamin olarak da adlandırılan hayati öneme sahip vitamin. B12 içerisinde aynı zamanda kobalt bulunur, bu da vücudun tek kobalt kaynağıdır.

2. Elektron Transferi: Redoks

- Elektronların bir atom veya molekülden bir diğerine geçişleri redoks reaksiyonları olarak adlandırılmaktadır.
- Bu reaksiyonlarda moleküllerden biri elektron kaybederek oksitlenmekte (yükseltgenmekte) diğeri elektron kazanarak redüklenmekte (indirgenmektedir.)
- Oksidasyon: elektron kaybı
- Redüksiyon: elektron kazanma



- 
- Bir molekülün oksidasyonuna daima bir elektron alıcısının indirgenmesi eşlik eder.
 - Oksidasyon- redüksiyon reaksiyonlarındaki elektron transferi doğrudan veya dolaylı olarak organizmada gerçekleşen enerji olayları ile ilişkili olup, organizma tarafından gerçekleştirilen işten sorumludur.
 - Fotosentez yapmayan organizmalarda elektronların kaynağı indirgenmiş bileşiklerdir. (besin maddesi glukoz gibi)
 - Enzim katalizli oksidasyon reaksiyonları ile elektron vericilerden (metabolik yakıt maddeleri) alınan elektronlar bazı özel elektron taşıyıcılara (NAD^+ , FNM, FAD)aktarılmaktadır.

- 
- Oluşan indirgenmiş ara ürünler (NAD⁺, FNM, FAD) elektronları mitokondride solunum zincirine aktarır.
 - Solunum zincirinde bir dizi kompleks üzerinden elektronlar, en son moleküler oksijene taşınmaktadır.
 - Bu elektron akışına eşleşmiş olan proton hareketinin itici gücü ile sentezlenir.
 - Oksijenin elektrona olan ilgisinin, elektron taşıyıcı ara bileşiklerden daha yüksek olması, elektron transferinin ekzergonik (reaksiyon enerji açığa çıkaran katabolik reaksiyonlar) olmasına ve açığa çıkan enerjinin ATP sentezinde kullanılmasına yol açmaktadır.
 - Oksidasyon reaksiyonları → enerji elde edilir.
 - İndirgenme reaksiyonları → enerjiye gereksinim vardır.

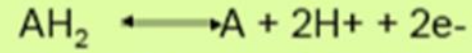
Elektron Transferi

Elektronlar bir molekülden (elektron verici), diğer moleküle (elektron alıcı) 4 farklı yoldan biriyle transfer olur.

1. Doğrudan elektron olarak



2. H atomları ($\text{H}^{+} + \text{e}^{-}$) şeklinde (FMN ve FAD bağımlı dehidrogenazlar)



A/AH₂ Konjuge redoks çiftleri

B/BH₂

3. Hidrin iyonu ($\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-}$) şeklinde NAD- bağımlı dehidrogenazlarla meydana gelir

4. Doğrudan O₂ ile reaksiyon

