

BİYOİNORGANİK KİMYA

Prof. Dr. Ahmet KARADAĞ

2018

Biyoinorganik Kimya

8.HAFTA



İÇİNDEKİLER

1. Kalsiyum Biyokimyası
2. Oksijen Taşınımı ve Depolanması

1. Kalsiyum Biyokimyası

Kalsiyum, toprak alkalileri grubundan metalik bir element. Kalsiyum, vücudumuzdaki kemik ve dişleri oluşturan, onları güçlü ve sağlıklı tutmak için gerekli olan bir elementtir. İnsan vücudunda bulunan kalsiyumun %99'u kemik ve dişlerde yer alırken; %1'lik kısmı kanın pıhtılaşmasını sağlayan, eklemleri yapılandıran, kalp atışlarını düzenleyen ve sinir sisteminin onarılmasına destek olan yumuşak dokularda ve kanda bulunur.

Her insanın günlük olarak belirli miktarlarda kalsiyumdan alması gerekir. Özellikle kemik gelişiminin devam ettiği ergenlik dönemi, bebeğin anne karnında gelişmekte olduğu gebelik dönemi, bebeğin annesinden süt emerek geliştiği emzirme döneminde ve kemik erimesi riskinin arttığı dönemlerde, vücuttaki kalsiyum dengesinin korunması, ciddi biçimde önem taşımaktadır.

Kalsiyumun faydaları

Kemik ve diş sağlığı, kas ve sinir dokularının işleyişi, beyin ile vücudun diğer bölümleri arasındaki iletişimin sağlanması, kanın vücuda dağıtılması, vücudun işleyişini etkileyen hormonların ve enzimlerin salgılanması gibi görevlere sahiptir. Kalsiyum alımı, kemik erimesini önlemeye yardımcı olur ve bazı kanser türleri için risk azaltıcı etkisi bulunmaktadır.

Süt ve süt ürünleri dışında kalsiyum içeren diğer gıdalar; soya fasulyesi, soya peyniri, fıstık, ceviz, lahana, brokoli, sardalye ve alabalık olarak sıralanabilir. Bunların dışında ise; koyu yeşil yapraklı sebzeler, kuşkonmaz, şalgam, kuru meyveler, tatlı badem, kuru baklagiller zengin gıdalardır.

Kalsiyum eksikliği

Kemik ve dişlerin zayıflaması sonucu raşitizme, kemik erimesi ve diş çürümesi gibi sorunlara neden olabilir. Ayrıca; saç ve tırnakların zayıflamasına, eklem ağrıları ve kas kramplarına, egzama, kalp çarpıntısı, yüksek tansiyon, sinirlilik hali, uykusuzluk ve depresyon gibi problemlere de yol açabilmektedir.

Özellikle gebelik döneminde ve yeni doğan bebeklerde, ihtiyaç daha fazladır. Bu nedenle bu dönemlerde kalsiyumun alımına dikkat edilmeli ve oluşabilecek gelişim bozukluklarının önüne geçilmelidir

Kalsiyum fazlalığı

Kalsiyum eksikliği nasıl ki insan vücudu üzerinde olumsuz etkilere neden oluyorsa, fazla kalsiyum alınması da aynı derecede zararlıdır. Vücuda fazla kalsiyum alınması, böbrek taşı ve kireçlenmesi, kas güçsüzlüğü, kemiklerde kireçlenme gibi sağlık problemlerine neden olabilir.

Kalsiyum Biyokimyası

Ca^{2+} hormonal harekette haber verici, kas bzlmesinde tetikleyici, kan pıhtılaşmasında başlatıcı gibi birçok biyokimyasal işlevlerde önemli roller üstlenir.

Ca^{2+} iyonunun rollerinden pek çoğu sert ligant oksijene ilgisi nedeniyle oluşturduğu komplekslerin alkali metal iyonları ve d-metal iyonlarınca ve kendisinden hafif diğer grup iyonlarınca (Be^{2+} ve Mg^{2+}) oluşturulanlara göre orta kararlıkta olmasından kaynaklanır.

Ca^{2+} ve Mg^{2+} aralarındaki farklılıkları karşılaştırırsak;

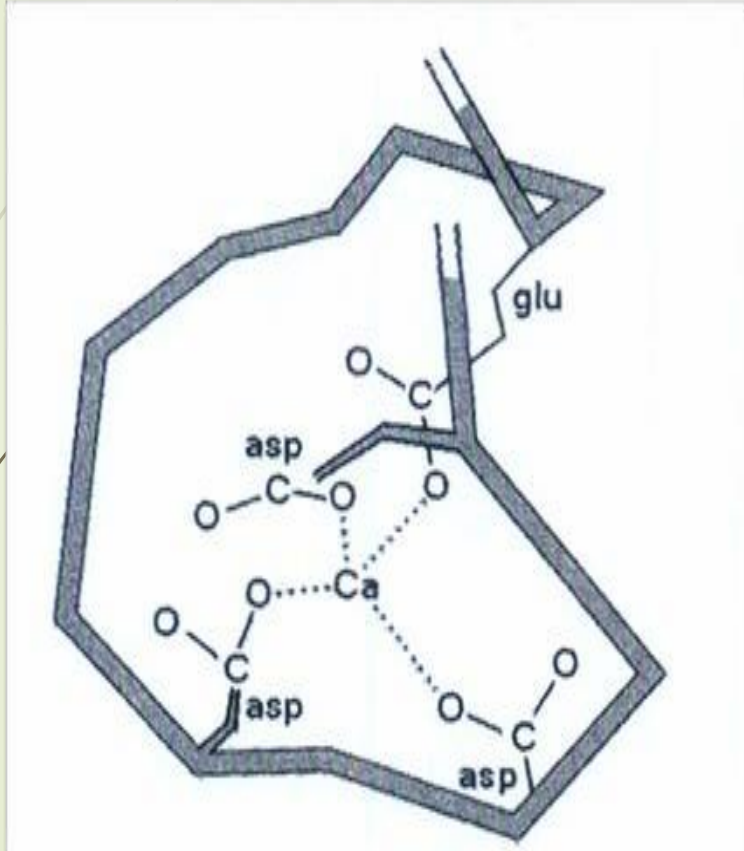
İlk olarak düşük seçiciliğinden ötürü Ca^{2+} iyonları suya karşı nötr oksijen ligantlarını (karboniller ve alkoller) bağlayabilir.

Kalsiyum Biyokimyası

İkincisi yüksek koordinasyon sayısı ve düzensiz koordinasyon geometrisini tercih etmeleri açısından Na^+ ve K^+ iyonu barındırmasıdır. +2 yükü ile alkali metal iyonlarının bağlayamayacağı anyonları bağlar.

Üçüncü fark ise Ca^{2+} ya bağlanma ve ondan ayrılma hızları yüksektir. Ayrıca Ca^{2+} nin çok yüksek tepkime vermesi yani yüksek değişim hızı zar kanallarının açılıp kapanması, iyon taşınmasının düzenlenmesi ve kasların kasılmasına bu iyonun kullanılma nedenini açıklar.

Kalsiyum Biyokimyası



Kalsiyum bağlayan proteinler aspartat ve glutamatca zengindir. Her iki grupta karboksilat yan zincirine sahip olduğundan dolayı sert anyonik ligant olarak davranır. Kalsiyum bağlayan proteine örnek olarak yandaki şekli verebiliriz. Yandaki yapıda çarpılmış düzgün dörtyüzlüde yönlenmiş dört karboksilat O atomu içeren bir Ca²⁺ vardır.

Kalsiyum Biyokimyası



- Ca^{2+} iyonu farklı aminoasitlerin anyonik yan gruplarına hatta karbonil grubuna bağlanarak bu şekilde farklı protein molekülleri arasında bir köprü görevi yapar. Bu bükülme önceki şekilde de görülür; dört CO_2^- grubu Ca^{2+} ile koordinasyon oluşturması için peptit bağının nasıl büküldüğünü gösterir.

2. Oksijen Taşınımı ve Depolanması

Oksijen solunumdaki önemi, fotosentez sırasındaki üretimi, elektron aktarımları, fotokimyasal süreçler gibi geniş bir alanda görev alır.

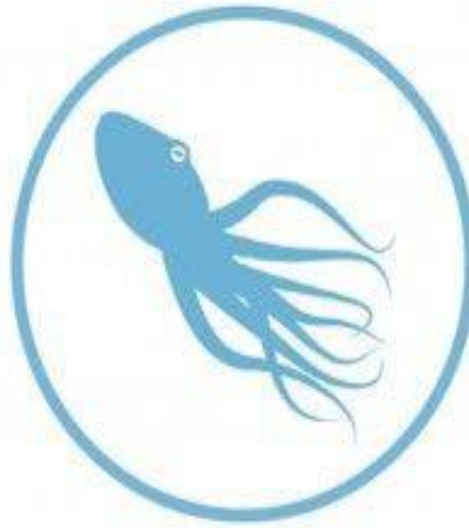
Oksijen bağlayan ve taşıyan üç protein hemoglobin, hemosiyanin ve hemeritrindir. Bu proteinler bir metal atomu veya bir çift metal atomundan faydalanır.

Hemoglobin en yaygın oksijen taşıyıcısı olup kırmızı kan hücrelerinde bulunur ve omurgalılarda akciğer veya solungaçlardan O_2 nin kullanılacağı ve CO_2 'e indirgeneceği dokulara oksijen taşımak için kullanılır. Hemoglobinde oksijen hem denilen bir Fe^{+2} iyonunun bağlı olduğu bir demirli-porfirin proteine bağlanır.



Kırmızı

İNSAN VE OMURGALILARIN
ÇOĞU



Mavi

ÖRÜMCEKLER, KABUKLULAR, BAZI
YUMUŞAKÇALAR VE AHTAPOTLAR



Yeşil

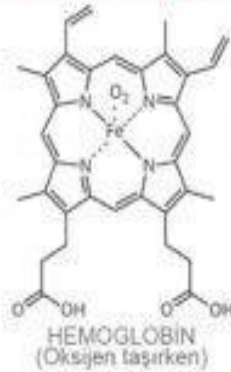
BAZI SOLUCANLAR, BAZI ASALAKLAR,
& BAZI DENİZ SOLUCANLARI



Mor

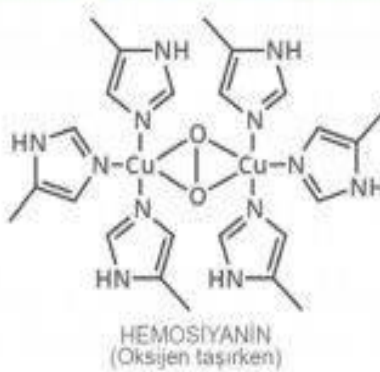
BAZI DENİZ SOLUCANLARI, YIRTICI
DENİZ SOLUCANI & DALLI BACAĞLAR

HEMOGLOBİN



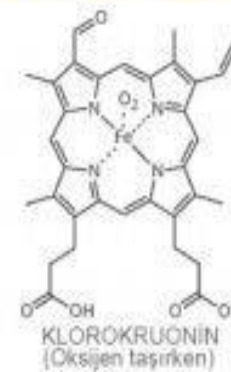
Hemoglobin kanda bulunan "hem" adlı alt birimlerden oluşan bir proteindir. Bu yapılar demir içerir ve kana kırmızı rengini verir. Oksijensiz hemoglobin koyu kırmızıdır.

HEMOSİYANİN



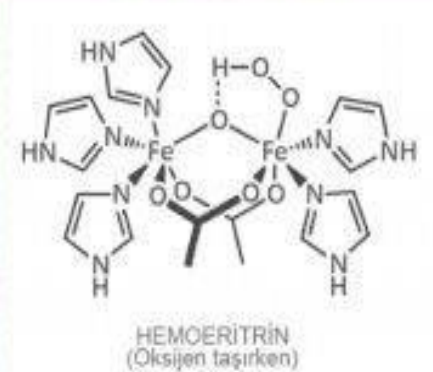
Alyuvarılarda bulunan hemoglobinin aksine hemosiyanin kanda serbest dolaşır. Demir yerine bakır içerir. Oksijensizken renksiz olan bu protein oksijenle mavi renk alır.

KLOROKRUORİN



Hemoglobine kimyasal olarak benzer olan bu madde bazı türlerde hemoglobinin ile beraber kullanılır. Oksijensizken açık yeşil, oksijenli yeşil ve konsantrte halinde açık kırmızı görünür.

HEMOERİTRİN



Hemoglobine göre oksijen taşımakta 1/4 daha az etkilidir. Oksijensizken renksiz olan bu madde oksijenle pemberrimsi bir mor renk alır.

2. Oksijen Taşınımı ve Depolanması



Mavi
ÖRÜMCEKLER, KABUKLULAR, BAZI
YUMUŞAKÇALAR VE AHTAPOTLAR

HEMOSİYANİN



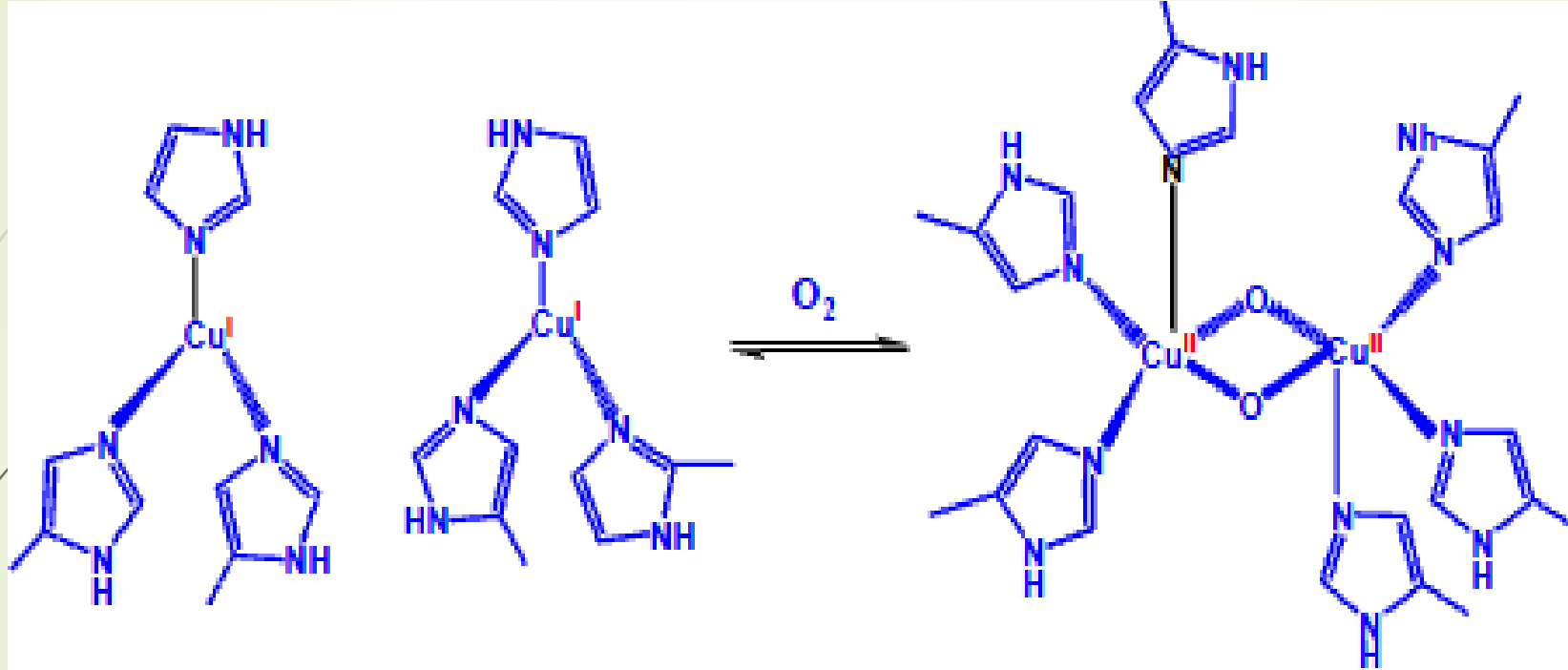
HEMOSİYANİN
(Oksijen taşıyıcı)

Ayuvarlarda bulunan hemoglobinin aksine hemosiyanin kanda serbest dolaşır. Demir yerine bakır içerir. Oksijensizken renksiz olan bu protein oksijenle mavi renk alır.

Omurgalı hayvanların aksine, bazı omurgasız hayvanlardaysa (özellikle karides ya da yengeçlerde) kan gerçekten de mavi renktedir. Kabuklular, örümcekler, mürekkepbalıkları, ahtapotlar ve bazı yumuşakçaların vücutlarındaki pigmentlerin farklı olmasından ötürü kanları da farklı renktedir. Bu canlılarda hemoglobin yerine **hemosiyanin** bulunur.

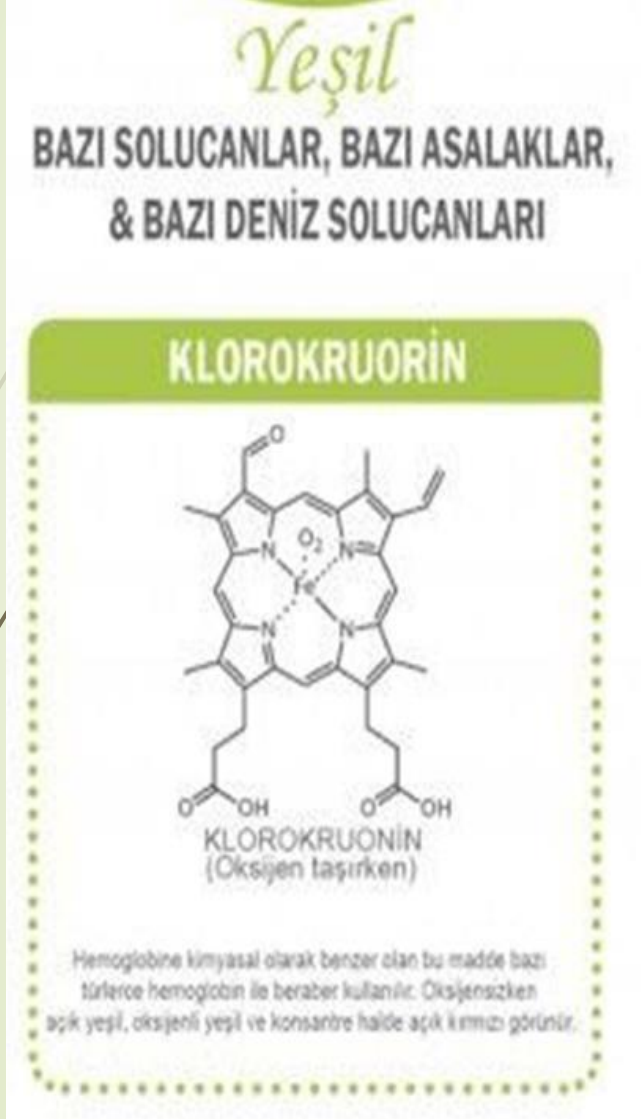
2. Oksijen Taşınımı ve Depolanması

Hemosiyanin; molekülünde demir değil, bakır bulunur. Bakırın varlığı, ışığın farklı dalga boylarının emilmesine ve geri yansıtılmasına neden olur. Bu hayvanların kanları oksijenlenmişken mavi renktedir, oksijenin yokluğunda ise renksizdir. Bakır, demire kıyasla oksijene biraz daha farklı şekilde bağlanır: tek bir bakır değil, 2 bakır atomu tek bir oksijen molekülüne bağlanabilir. Bu proteine iki Cu^+ iyonu bağlıdır ve protein O_2 ile etkileştiğinde $\text{Cu}^+ \text{Cu}^{2+}$ ye yükseltgenirken O_2 ise O^{2-} ye indirgenir.



Hemosiyenin Oksijen Taşınması

2. Oksijen Taşınımı ve Depolanması



Bazı solucanlar ve sülüklerde ise kan yeşildir. Bunun sebebi, **klorokruonin** isimli bir diğer kimyasaldır. İşin ilginç tarafı, bu proteinlerin yapısı hemoglobine çok benzerdir. Hatta kimyasal yapıları neredeyse tıpatıp aynıdır, sadece 1 adet vinil grubu yerine aldehit grubu bulunur. Bu fark çok ufak olsa bile, renk değişimi çok barizdir.

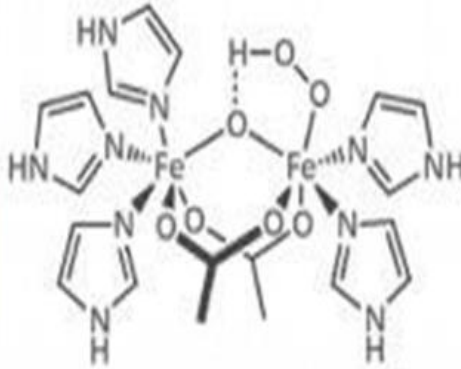
2. Oksijen Taşınımı ve Depolanması

Klorokruonin; Bu hayvanların oksijensiz kanları, klorokruonin nedeniyle açık yeşildir, oksijenlendiğinde ise daha koyu bir yeşile döner. Kimyasal yapının benzerliği, bu hayvanlarda kanın yoğun bir solüsyon olarak hazırlanmasında ortaya çıkar: yeterince yoğun olduğunda, kanları kırmızı gözükür. Üstelik bu canlıların bazılarında klorokruonin ile hemoglobin bir arada bulunur. Bu nedenle onların kanları biraz daha kırmızıya yakındır. Ayrıca bu kimyasalın içerisinde, adından öyleymiş gibi anlaşılrsa da, klor bulunmaz.

2. Oksijen Taşınımı ve Depolanması

Mor
BAZI DENİZ SOLUCANLARI, YIRTICI
DENİZ SOLUCANI & DALLI BACAĞAR

HEMOERİTRİN

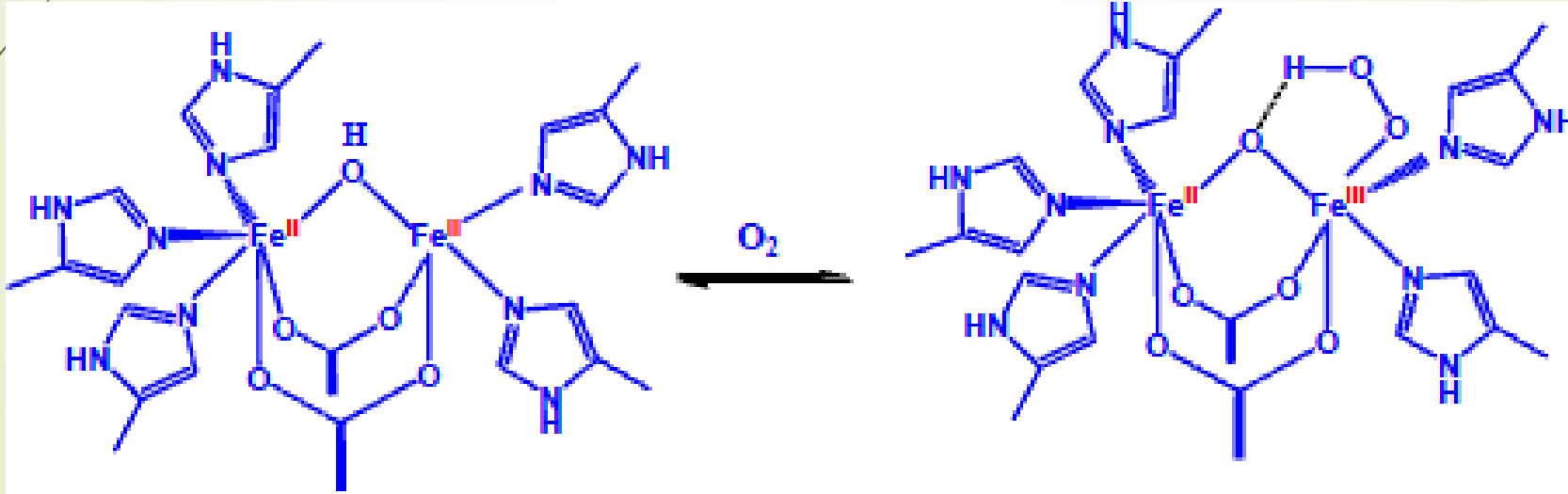


HEMOERİTRİN
(Oksijen taşıırken)

Hemoglobine göre oksijen taşımakta 1/4 daha az etkilidir.
Oksijensizken renksiz olan bu madde oksijenle pembemsi
te mor renk alır.

Hemoeritrin; Mor bir kan rengi de canlılarda görülebilir. Çok sınırlı sayıda bazı deniz solucanda oksijen bağlayıcı proteindir. Bu renk de, yine, bir diğer oksijen taşıyıcı kimyasal olan **hemoeritrin** moleküllerinden kaynaklanır. Bu molekülde de demir bulunur; ancak yapısal olarak daha farklıdır. Bu canlılarda kan oksijensizken renksizdir, oksijenlendiğinde pembemsi ve parlak mora döner. Diğer moleküller gibi, bu da hemoglobine kıyasla daha düşük verimliliğe sahiptir. Hatta bazı türlerde hemoglobinin %25'i kadar oksijen taşıyabilir.

Hemoeritrin Bu proteindeki oksijen bağlayıcı birbirine çok yakın iki Fe^{2+} iyonudur. Fe^{2+} iyonları hemoglobinde olduğu gibi hem grubuna bağlı olmayıp protein üzerindeki verici gruplara doğrudan bağlıdır. O_2 ise hidrokisperoksit (HO_2^-) iyonu ile demir atomlarından birine bağlanır.



Hemeritrinde Oksijen Taşınması