

# BİYOİNORGANİK KİMYA

**Prof. Dr. Ahmet KARADAĞ**

**2018**

# Biyoinorganik Kimya

## 9.HAFTA

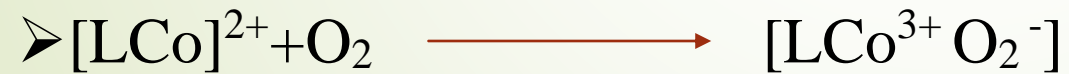
### İÇİNDEKİLER

1. Oksijen Bağlanması'nın Kobalt İçeren Modelleri
2. Demir İçeren Model O<sub>2</sub> Taşıyıcılar

## 1.Oksijen Bağlanması Kobalt İçeren Modelleri

O<sub>2</sub> 'nın metal kompleksleriyle etkileşimi üzerinde gerçekleştirilen çoğu araştırmacının amacı oksijen taşıyıcıların işlevini anlamaktır. Sonular O<sub>2</sub>'nin yükseltgen olarak davrandığını göstermiştir. d –blok metalleri arasında O<sub>2</sub> bağlayan en iyi element kobalttır.

Fe(II) kompleksleri gibi Co(II) kompleksleri de O<sub>2</sub> aktarımı yoluyla tepkimeye girer:

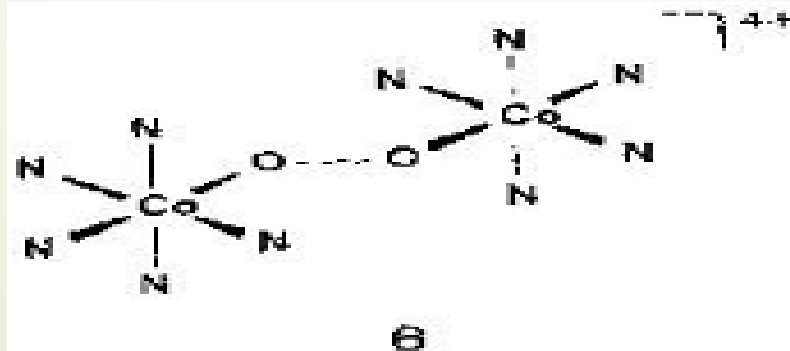


## Oksijen Bağlanması Kobalt İçeren Modelleri

- Ürün formal olarak süperoksit iyonunun Cu(III) kompleksidir. İkinci bir Co(II) kompleksi ile kolayca tepkimeye girerek peroksit iyonu köprüsü içeren bir bir kompleks oluşturur:



- Salen ( Schiff bazı ligandı) gibi ligantlar ve piridin gibi bazdan oluşan Co (III) kompleksleri, O<sub>2</sub> ile Mb veya Hb'nin tepkimelerini andıran hızlı, tersinir tepkime verir



Bu gözlemler, bir  $O_2^-$  ligandının düşük spinli bir  $d^6$  Co(III) merkezine bağlanmış olabileceğini göstermektedir.

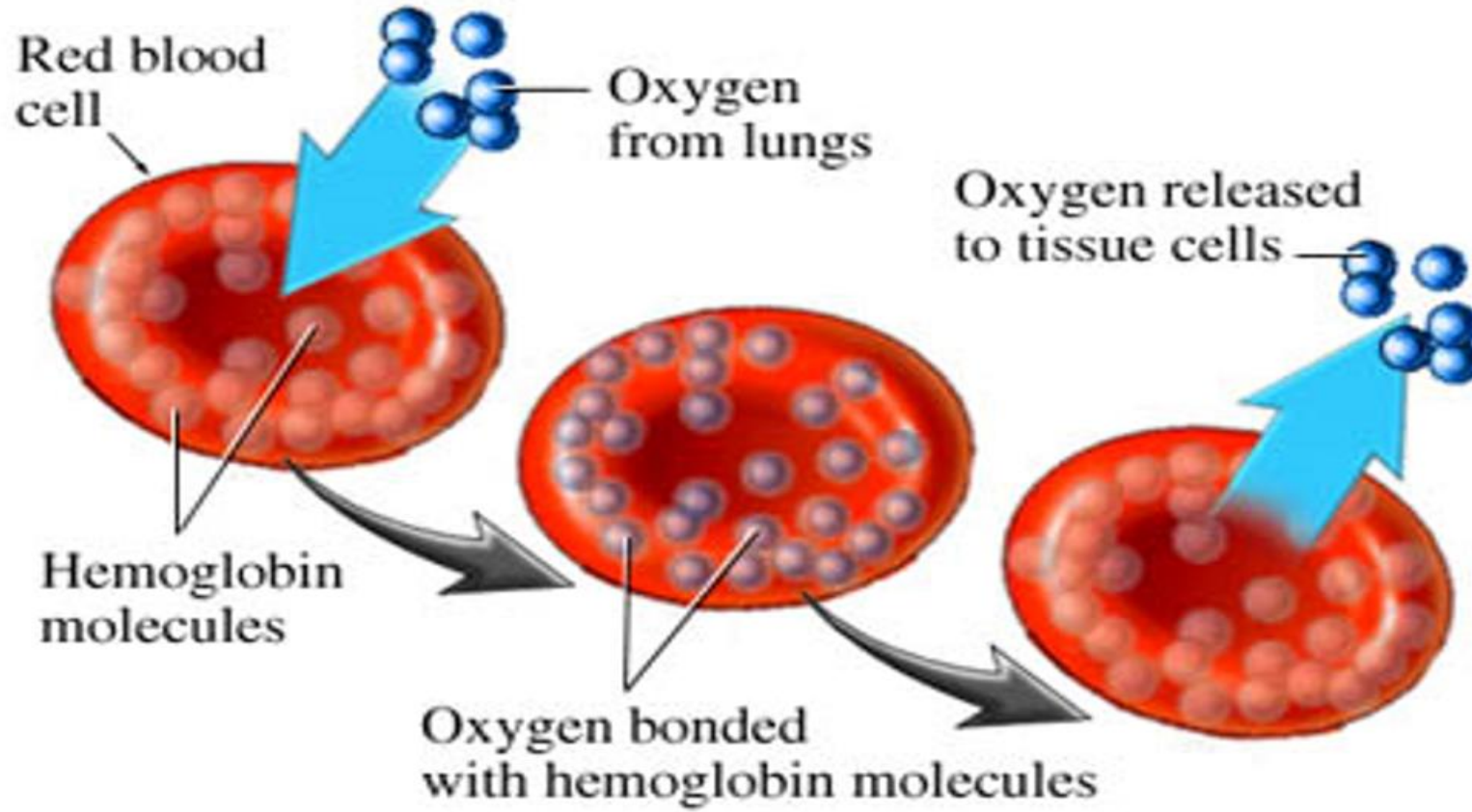
Co' a  $O_2$  bağlanması için başka bir öneri,  $O_2$  nin potansiyel karakterini göz önüne alan uzun O-O bağına dayanır. Öneri,  $O_2$  nin bir bağ oluşturmak üzere bir elektron çifti verdiği ve  $O_2$  nin orbitallerinin Co ın  $d_{xz}$  ve  $d_{yz}$  orbitallerinden elektron aldığı yöndedir. Böyle bir geri bağlanma, O-O bağını zayıflatır ve uzatır.

$O_2$  ye trans konumdaki ligandın alıcı karakteri, sistemine elektron sağlamada bir yarış başlatarak büyük ölçekli bir etki oluşturacaktır.

## 2. Demir İçeren Model O<sub>2</sub> Taşıyıcılar

Demir, birkaç bakteri türü hariç tüm canlı organizmalar için “esansiyel” bir elementtir. Demir insanlarda eritropoetik fonksiyon, oksidatif metabolizma ve hücreyel immünite için gerekli olması nedeniyle oldukça önemli bir elementtir. Elektron alıp verme özelliği nedeniyle oksijen taşınması, enerji üretimi, DNA, RNA ve protein sentezinde yer almaktadır. Birçok enzimin yapısına katılır ve/veya fonksiyonu için gereklidir.

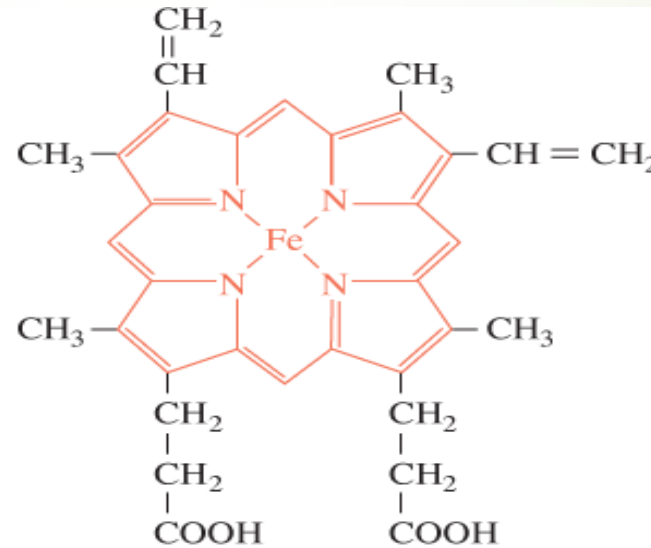
## 2. Demir İçeren Model O<sub>2</sub> Taşıyıcılar



Demirin oksidasyon ve redüksiyon özelliğinden dolayı oksijen ve karbondioksit taşınmasında rolü vardır.

## 2. Demir İçeren Model O<sub>2</sub> Taşıyıcılar

O<sub>2</sub>-içeren demir–porfirin modellerinin sentezi için ilk girişimler, demir atomları arasında  $\mu$ -O köprüsüne sahip yükseltgenmiş porfirin dimerlerinin oluşumuyla sonuçsuz kaldı. Bu güçlük  $\mu$ -O dimer oluşumuna direnç gösterecek ve böylece tersinir O<sub>2</sub> koordinasyonu sağlayacak süstitüye porfirinlerin sentezine yol açtı.



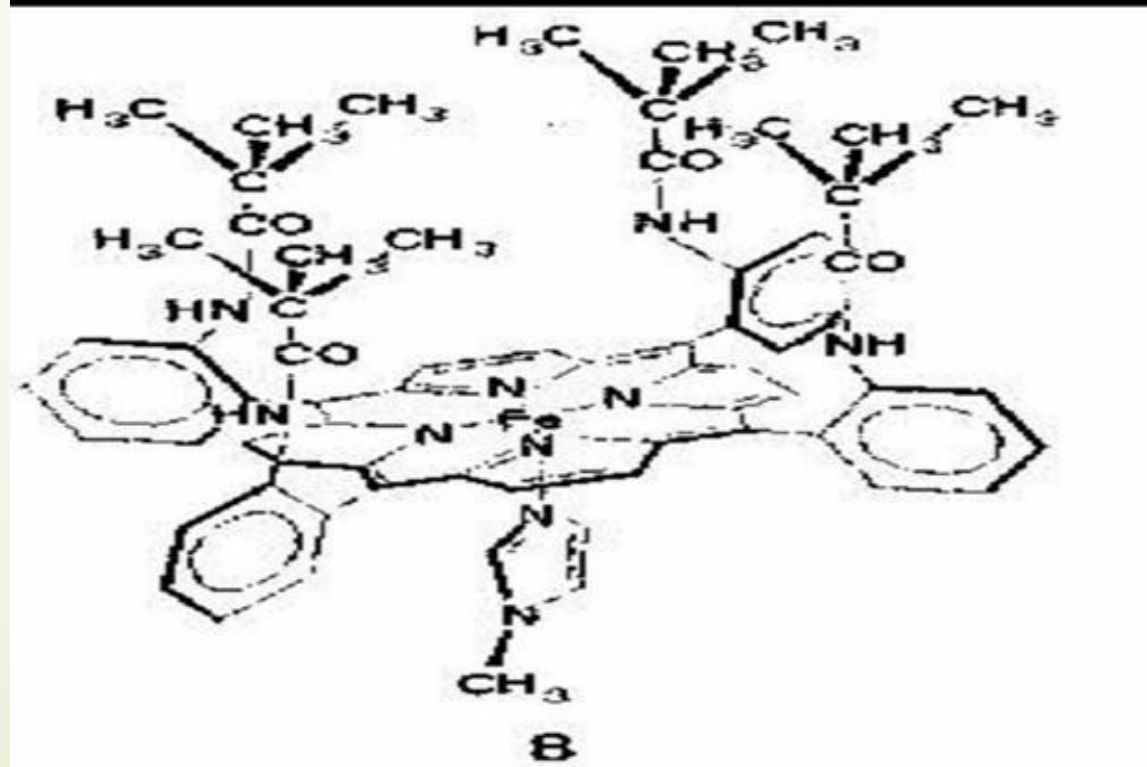
Porfirin halka sistemi + demir = hem grubu  
(sol tarafta disk olarak gösterilen)



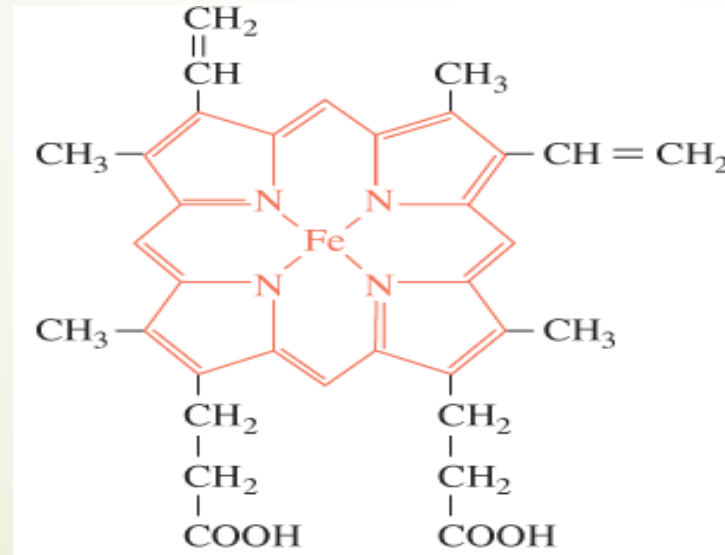
## 2. Demir İçeren Model O<sub>2</sub> Taşıyıcılar

Dimer oluşumunun sterik engellenmesi, koruma itli porfirinler adı verilen moleküllerde düzlemsel halkanın bir tarafını bloke eden it gruplar tarafından başariılır. N- alkilimidazol gibi hacimli bir ligandın koordinasyonu ancak engellenmiş taraftan olasıdır. İmidazol (Im), kendisine trans konumdaki bir alıcının koordinasyonunu kolaylaştıran bir vericidir.

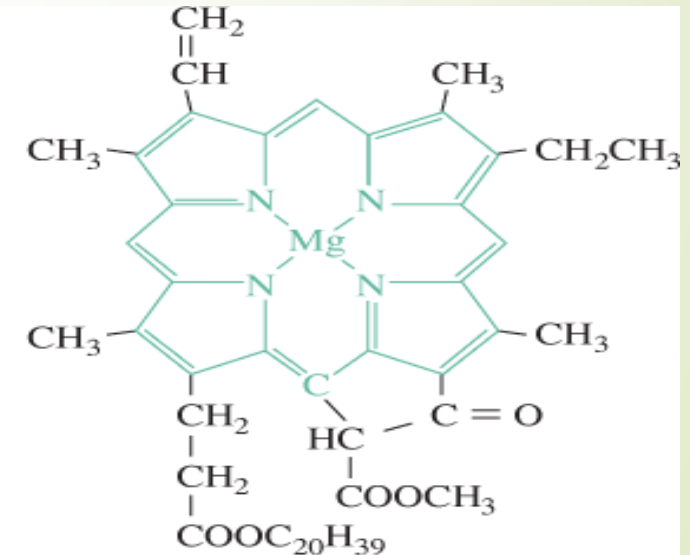
Komplekse O<sub>2</sub> ile bağlanma konusunda Mb ye benzer şekilde bir yatkınlık sağlar ve bloke edici süstitüentler O<sub>2</sub> için bir cep oluşturup [Fe(porph)(Im)<sub>2</sub>] oluşumunu engeller. Koruyucular aynı zamanda ikinci bir Fe merkezi ile tepkimeyi önleyip etkisiz μ-O<sub>2</sub> türleri oluşmasına olanak tanımaz.



Çitli porfirin yapısı Mb ve Hb oksijen komplekslerinin yapısı konusunda yol göstericidir. Kompleksin diyamagnetik oluşu (düşük spinli) tekli  $O_2$  Fe(II) kompleksinin düşük spin  $d^6$  yapısında olduğunun belirtisi olarak düşünülebilir; bu durum Fe yükseltgenmesi ve  $O_2$  indirgenmesinin Co kompleksindekiler kadar önemli olmadığına işaret eder.



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



(b) Klorofil a

Ancak  $1107 \text{ cm}^{-1}$  deki O-O gerilim titreşimleri  $\text{O}_2$  nin  $1150 \text{ cm}^{-1}$  deki değerinden çok  $\text{O}_2^-$  nin  $1145 \text{ cm}^{-1}$  değerine yakındır. Bu fark bir  $\frac{1}{2}$  spin iyonu  $\text{O}_2^-$  ile yine bir  $-\frac{1}{2}$  spin iyonu olan düşük spinli  $\text{Fe}^{+3}$  ün bileşimini önerir. Kompleks için gözlenen düşük spin karakteri Fe(III) ve  $\text{O}_2^-$  nin spin çiftleşmesinden kaynaklanabilir; bu durumda kompleks kobalt model bileşiklerine benzer olacaktır.