



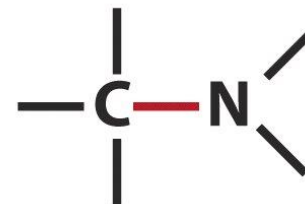
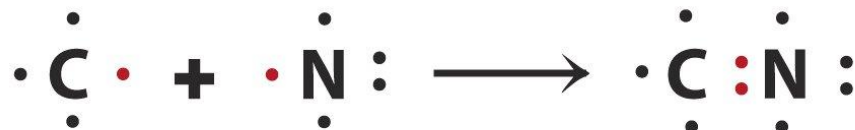
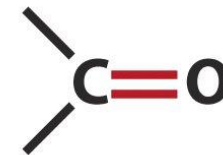
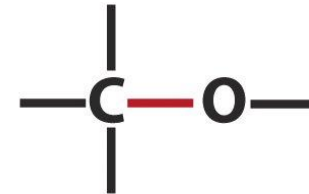
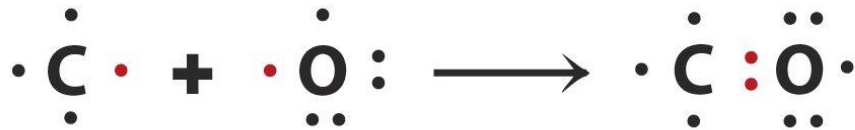
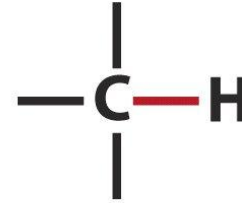


Dr. Fatih Büyükserin

- Canlı hücrelerde hangi tip moleküller /işlevsel gruplar vardır, ne orandadır?
- Birbiriyle nasıl etkileşir?
- Canlılarda sıklıkla meydana gelen tepkimeler nelerdir?
- Doğal elementlerin 30/99 canlı organizmalar için esastır (118 olacağı düşünülüyor)
- H, O, N, C birçok hücrenin kütlesinin % 99 dan fazlasını oluşturur
- Turuncu renk, gram seviyesinde, diğerleri mg veya daha az
- İz elementler vazgeçilmez..Fe

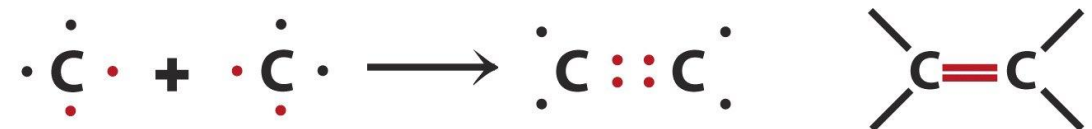
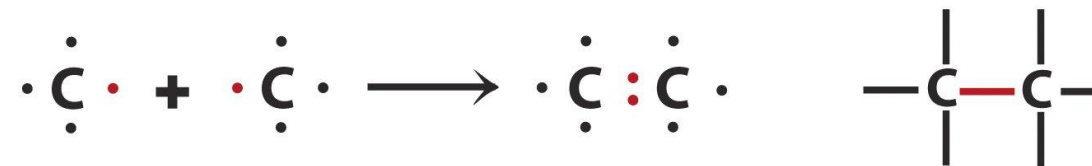
1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba		72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">  Bulk elements </div> <div style="text-align: center;">  Trace elements </div> </div> <div style="margin-top: 10px;">  Lanthanides  Actinides </div>															

- H, O, N, C sırasıyla 1, 2, 3, ve 4 bağ yapabilirler

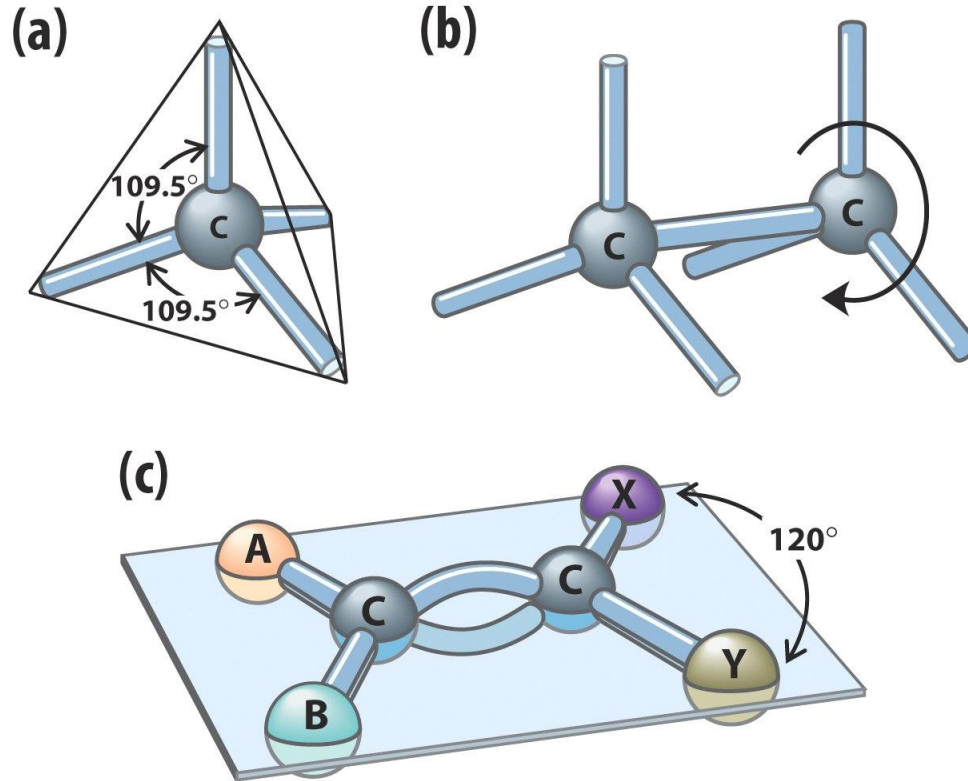


KARBON

- Hücrenin kuru ağırlığının yarısından fazlası karbondur.
- Dayanıklı C-C tek bağı yapabilir, bunun dışında 2 ve 3 lü bağlar, 3 lü bağlar nadir



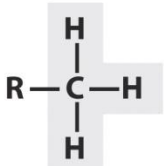
- 4 bağı karbonlarda açı 109,5
 - Amonyak ve suda bu açı düşüyor!
- Tek bağı etrafında serbest dönme
- Çift bağı etrafında kısıtlı dönme



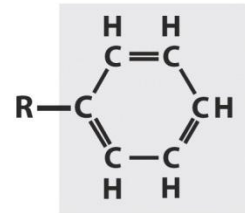
İşlevsel Gruplar

- Karbon iskeletine işlevsel gruplar adı verilen diğer atom grupları katılır ve bu durum moleküle özgü kimyasal özellikleri doğurur
 - Etil / fenil baskınsa lipofilik bir molekül
- İskelet formül , yapı formül, kaba formül
 - merkez atom, dış atom....
 - Kaba formülden işlevsel grubu anlamak mümkün mü?
- Diğer elementlerin hiçbiri böyle farklı büyüklük ve şekilde ve böyle çeşitli sayıda işlevsel grupla molekül oluşturamaz

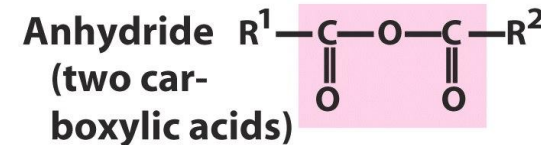
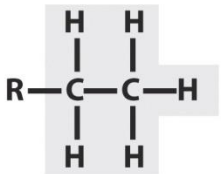
Methyl



Phenyl



Ethyl



İşlevsel Gruplar

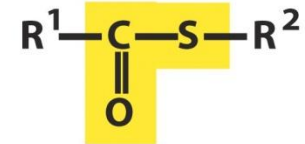
Sulphydryl



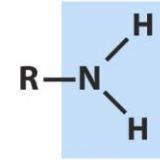
Disulfide



Thioester

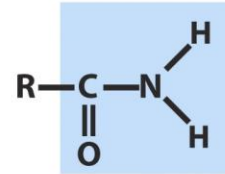


Amino

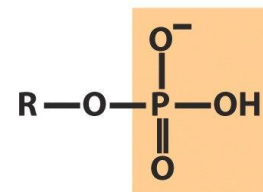


Primer olmak
zorunda değil

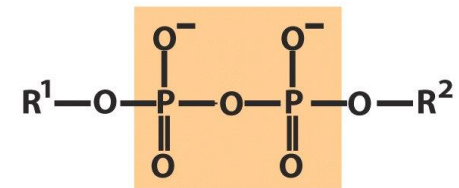
Amido



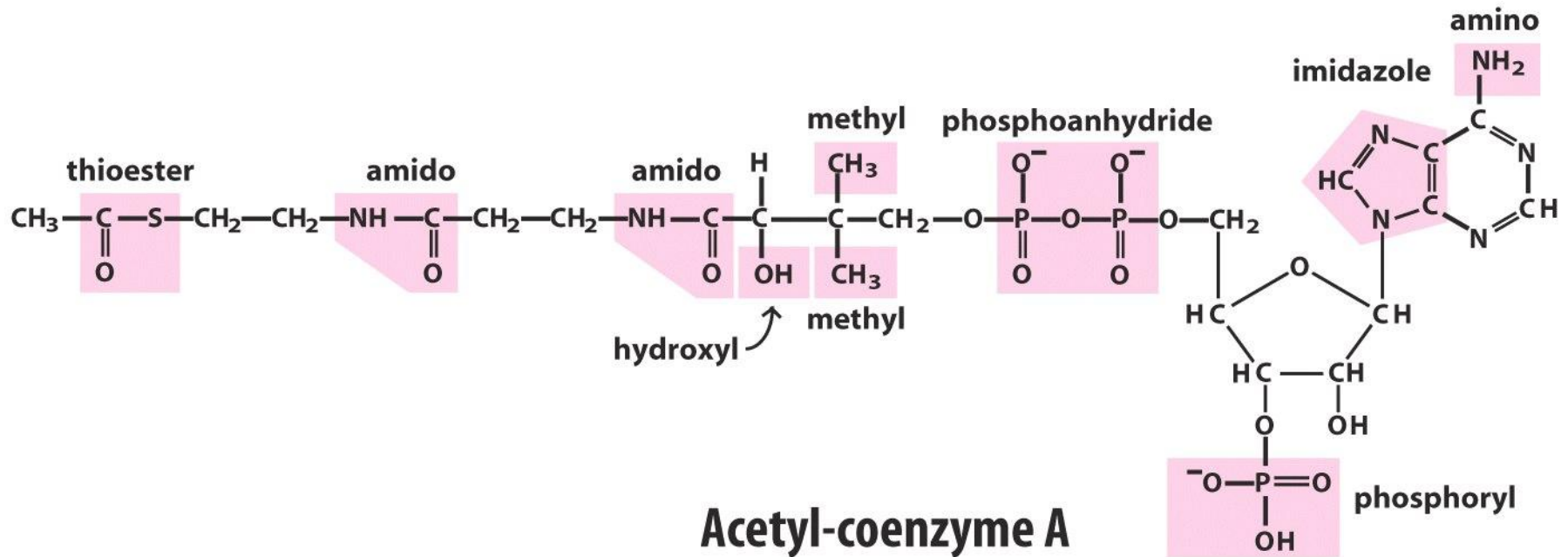
Phosphoryl

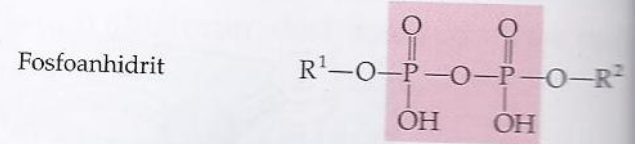
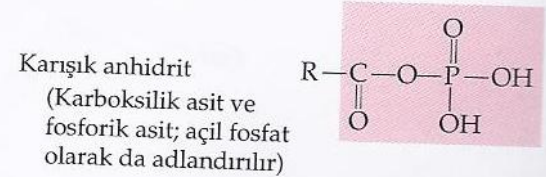
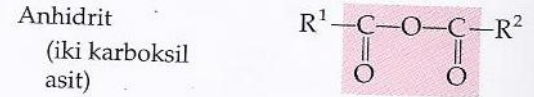
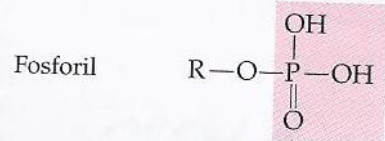
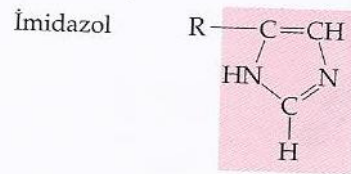
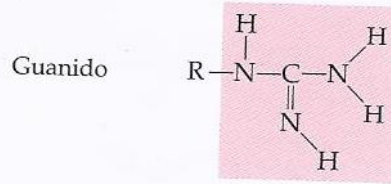
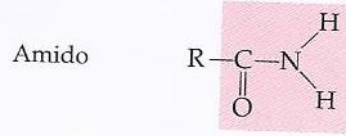
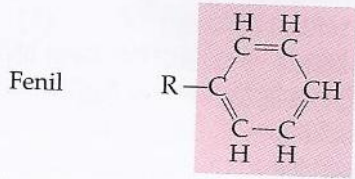
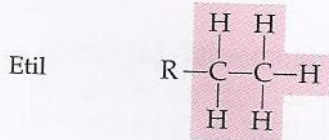
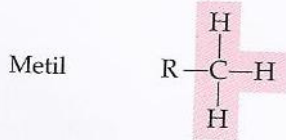
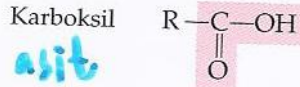
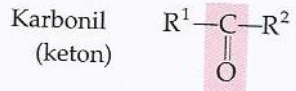
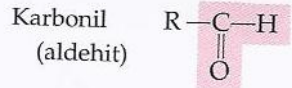
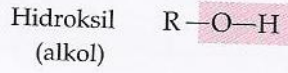


Phosphoanhydride



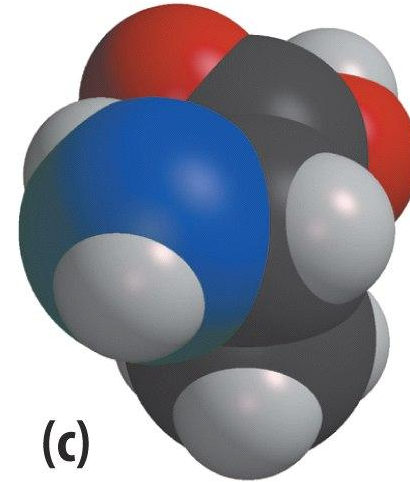
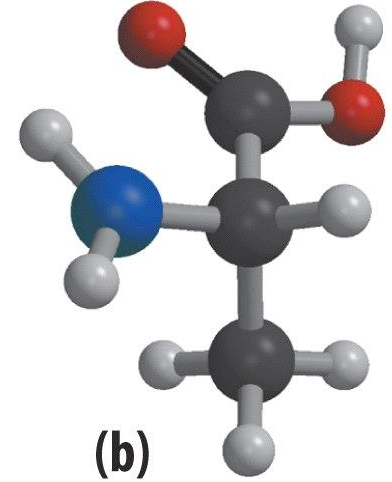
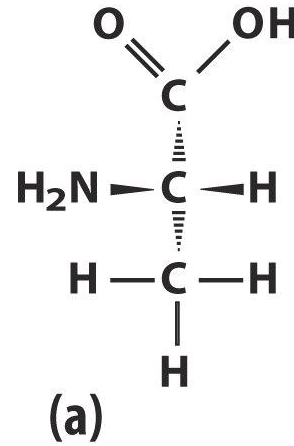
İşlevsel Gruplar





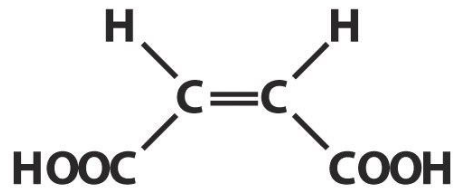
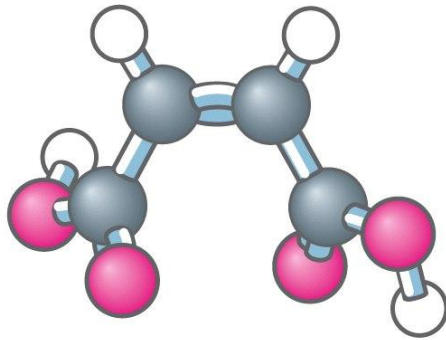
3 Boyutlu Yapı

- Yapısal izomerlik ve stereoizomerlik
 - Yapısal özelliklerde pekçok fiziksel özellik farklıdır
- Organik moleküllerde, iki izomerik bileşiğin formülü ve diziliş sırası, hatta kimyasal özellikleri de aynı olup tek bir fiziksel özellikliğinden dolayı birbirinden ayrılıp, farklı isimler alabilir
- Yapıların 3 boyutlu uzaydaki bu dizilişine stereokimya adı verilir
- Stereokimyasal konfigürasyon değişik şekillerde gösterilebilir
 - Balls and sticks
 - Van der Waals yarıçapları
- Perspektif form en çok kullanılan formdur

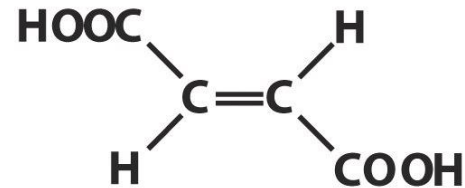
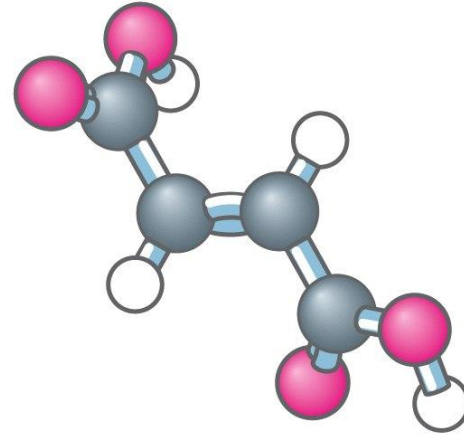


Konfigürasyon

- Bir molekülün konfigürasyonu, bir bağ kırılmasıyla ya da bir merkez etrafında bağın 3 boyutlu yer değiştirmesiyle değiştirilir.
- Geometrik izomerlerin konfigürasyonu bir bağ kırılması ile değişir.
 - Buhar basıncı, erime noktası gibi özellikleri az da olsa farklıdır



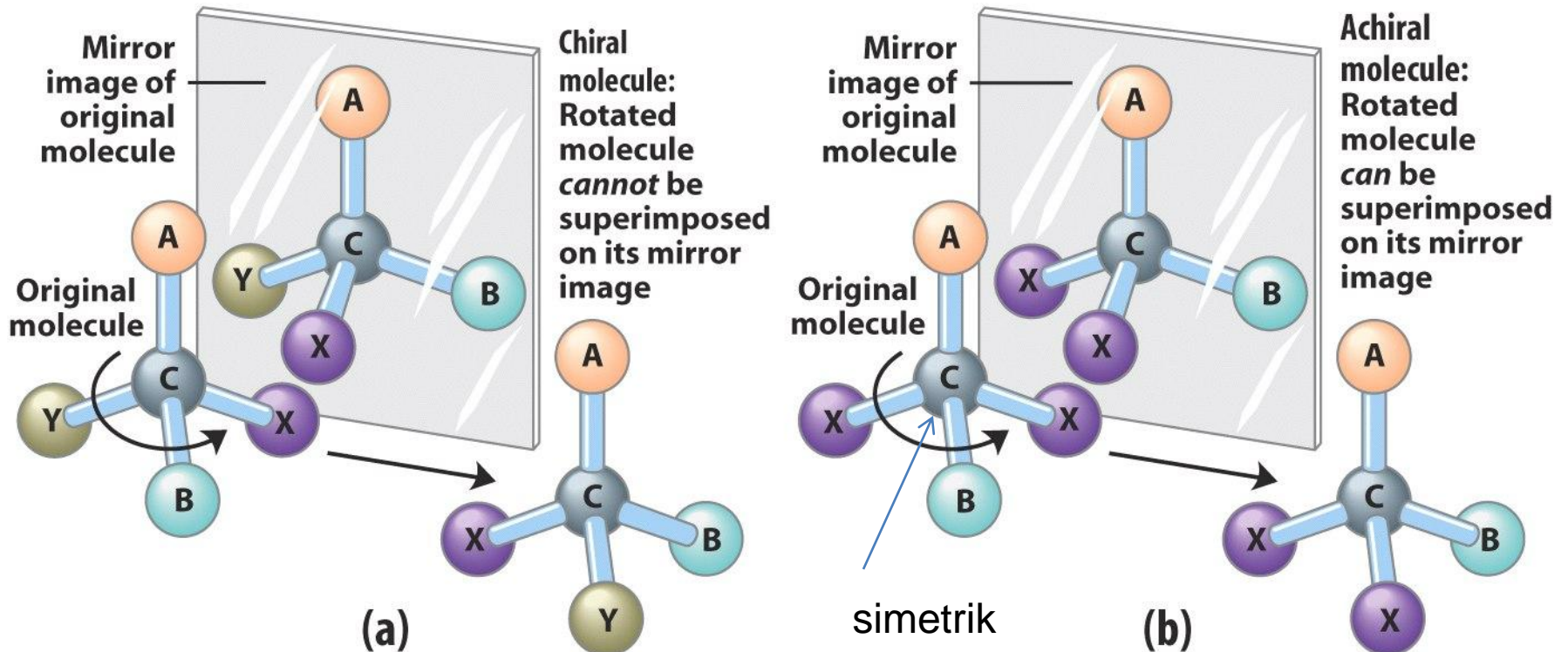
Maleic acid (cis)



Fumaric acid (trans)

Stereoizomer

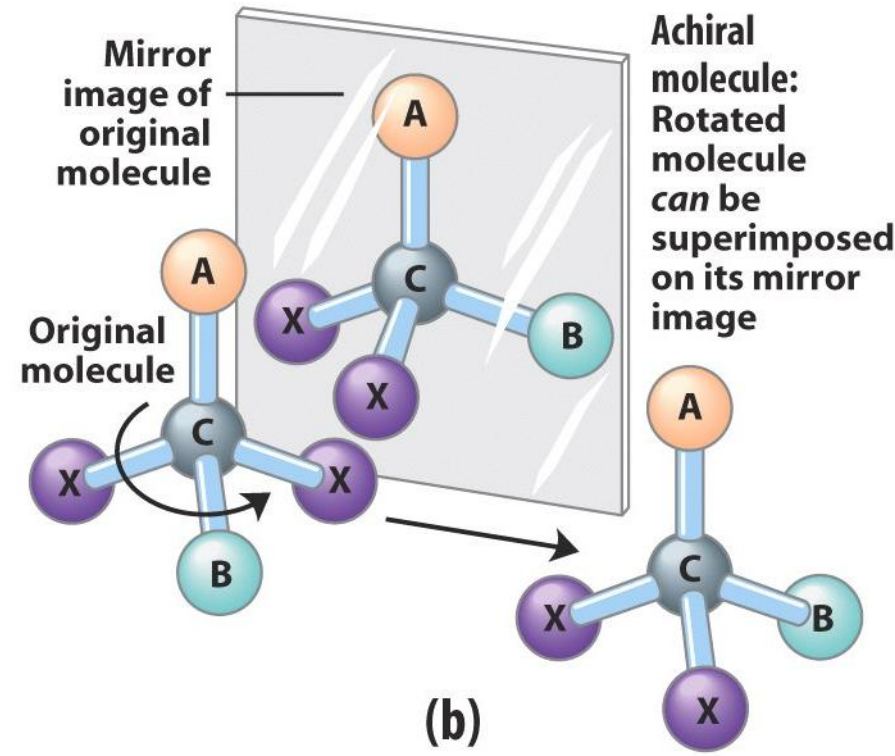
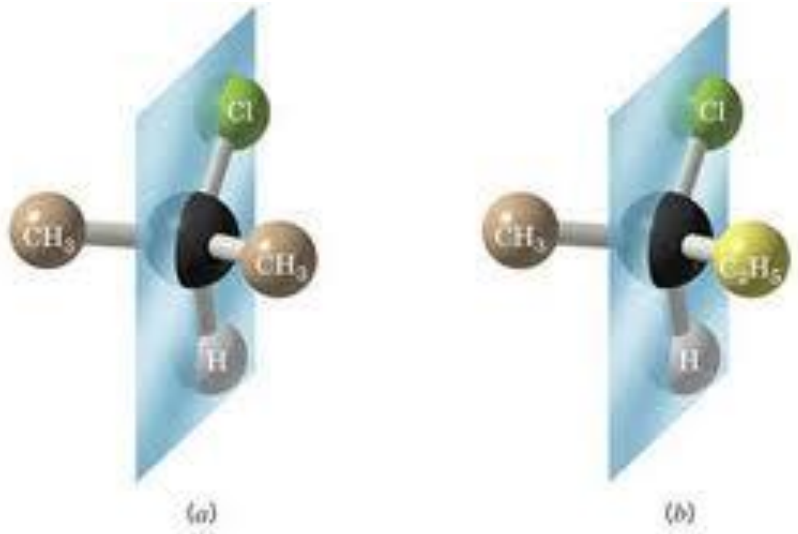
- 4 farklı grup içeren bir karbon atomuna asimetric karbon denir ve bu karbonlar kiral merkezler olarak adlandırılır
- 3 bağda yok, Asetik asit örneği
- Bir kiral karbon içeren molekül (kiral molekül) sadece iki stereoizomere sahip olabilir
- Döndürerek elde edilemez dolayısıyla a daki iki molekül farklı moleküllerdir



Akiral Moleküller

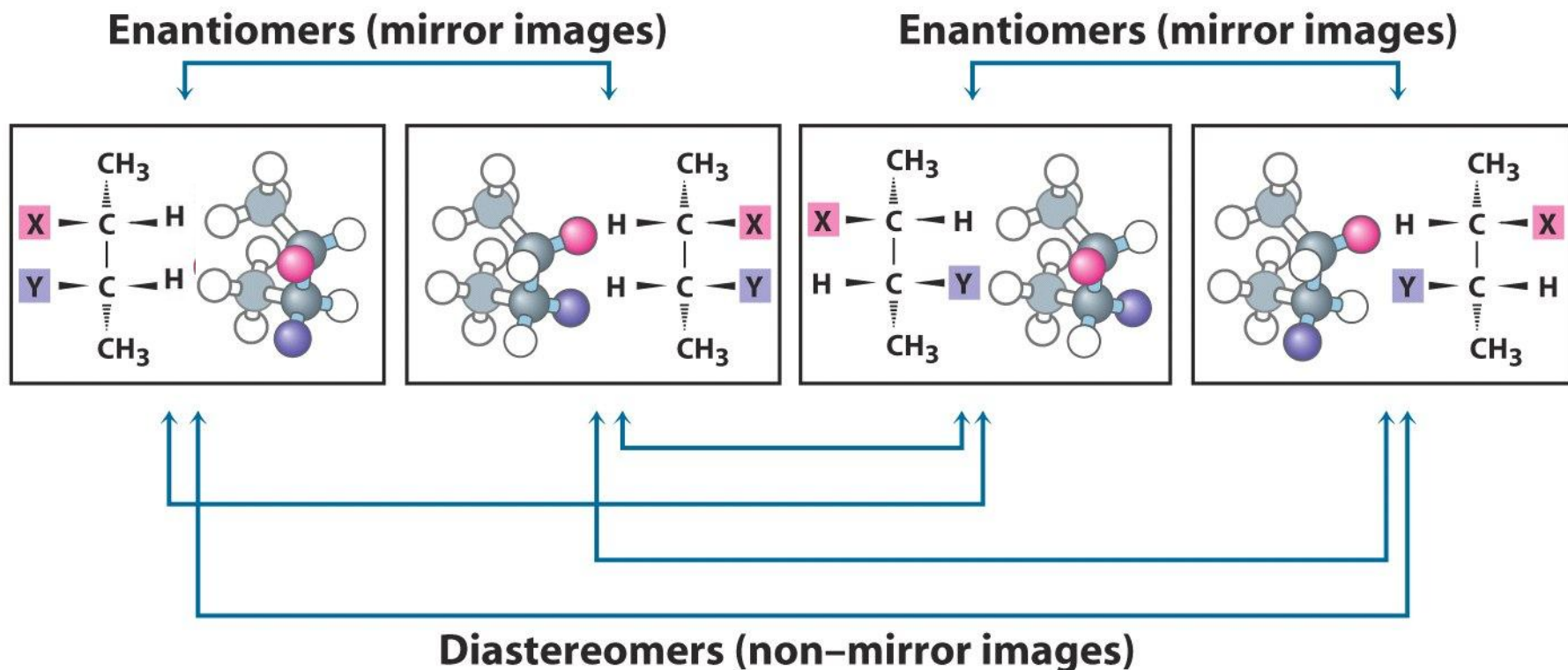
• Ayna görüntüsü üzerine çakıştırılabilen moleküllere Akiral moleküller denir.

- Akirallığın bir diğer ölçütü ise simetri düzlemidir
- Simetri düzlemi bir molekülü birbirlerinin ayna görüntüsü olan iki yarıya böler
- Bir simetri düzlemi olan moleküller akiraldir.

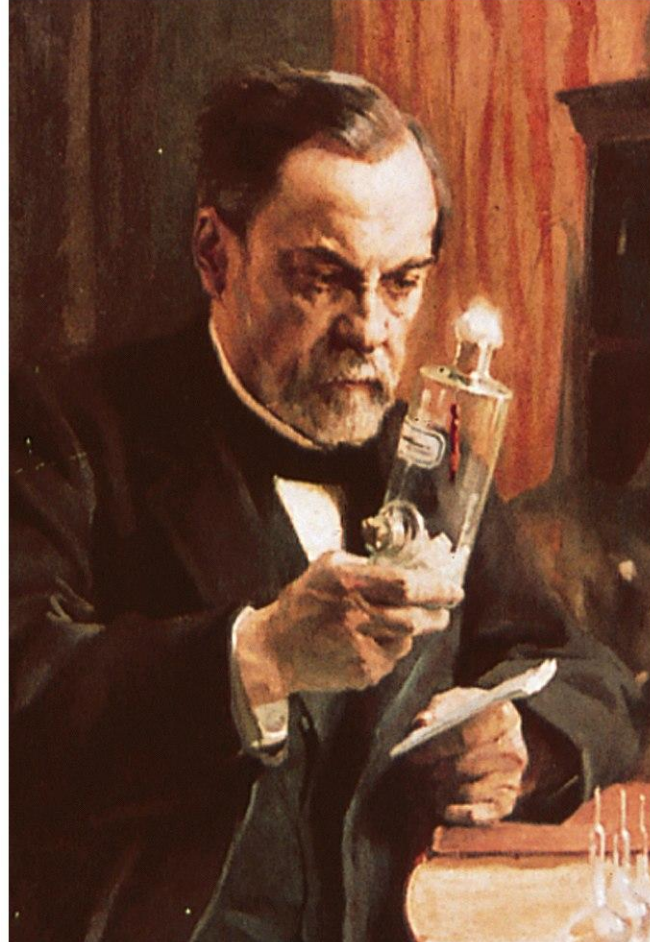


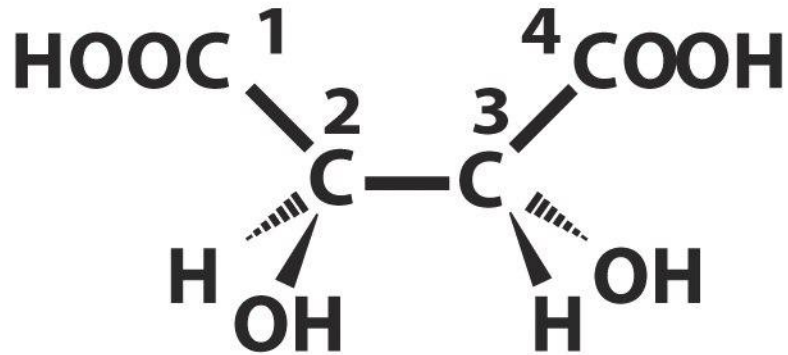
Stereoizomerler

- Stereoizomer sayısı, n kiral karbon varsa 2^n
- Birbirinin ayna görüntüsü olan stereoizomere enantiomerler, ayna görüntüsü olmayan stereoizomere diastereomerler adı verilir

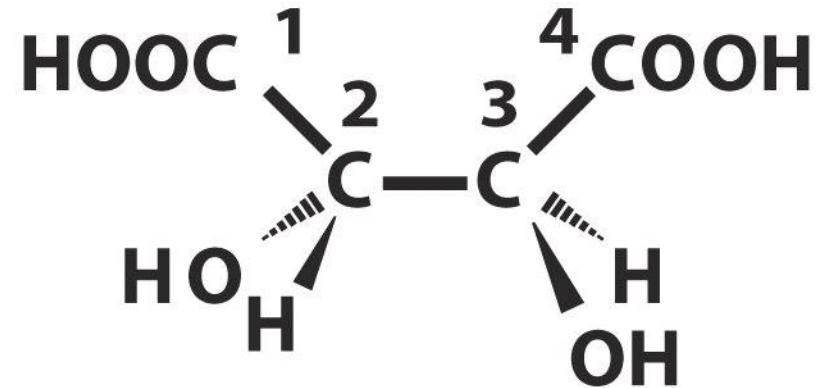


Stereoizomerler





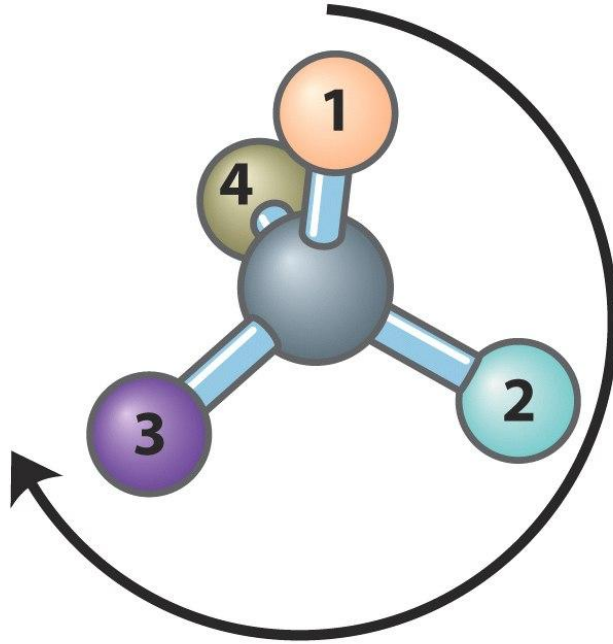
**(2R,3R) -Tartaric acid
(dextrorotatory)**



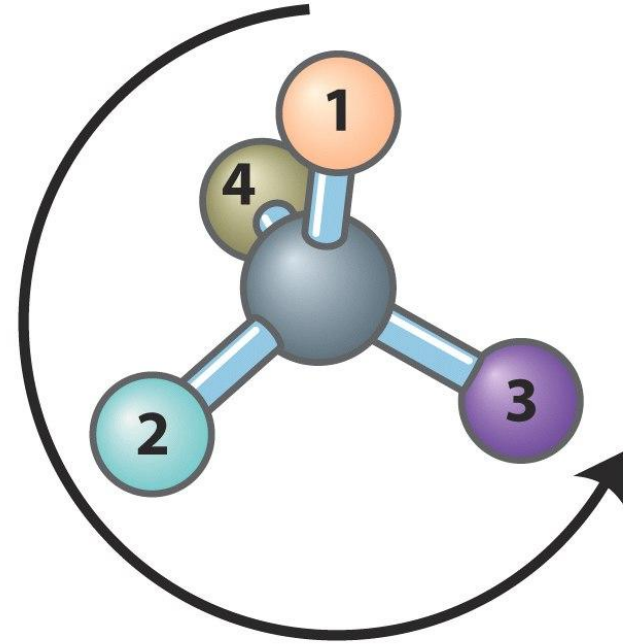
**(2S,3S) -Tartaric acid
(levorotatory)**

Kaba formül, yapısal formül, diziliş sıraları aynı, yalnızca işlevsel grupların 3 boyutlu uzayda yerleşimleri farklı

Stereoizomerler



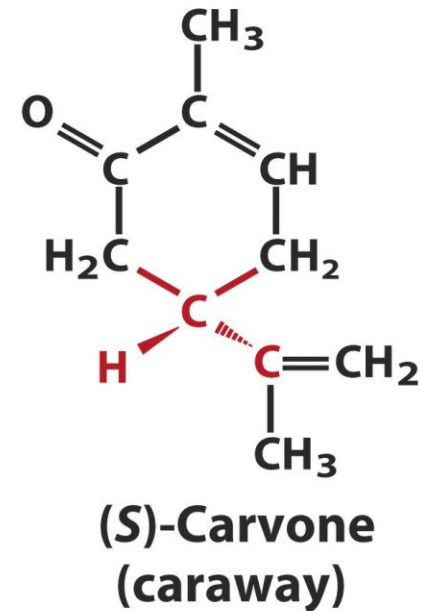
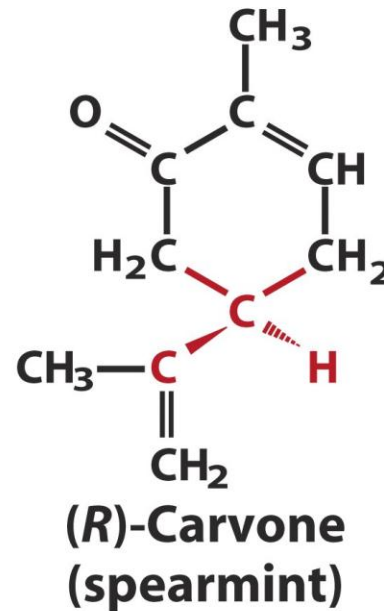
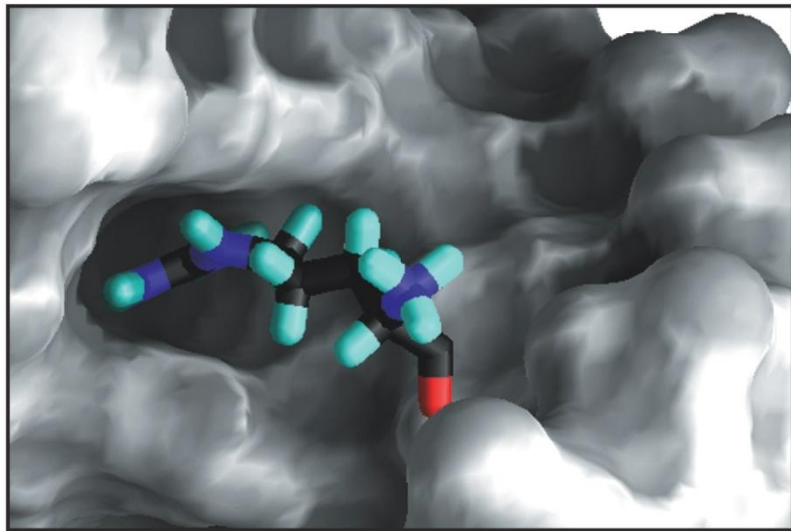
Clockwise
(R)



Counterclockwise
(S)

- Enantiomerlerde bir konfigürasyondan diğerine geçmek için (R den S ye) bağlı grubun 3 boyutta yerini değiştirmek gerekir

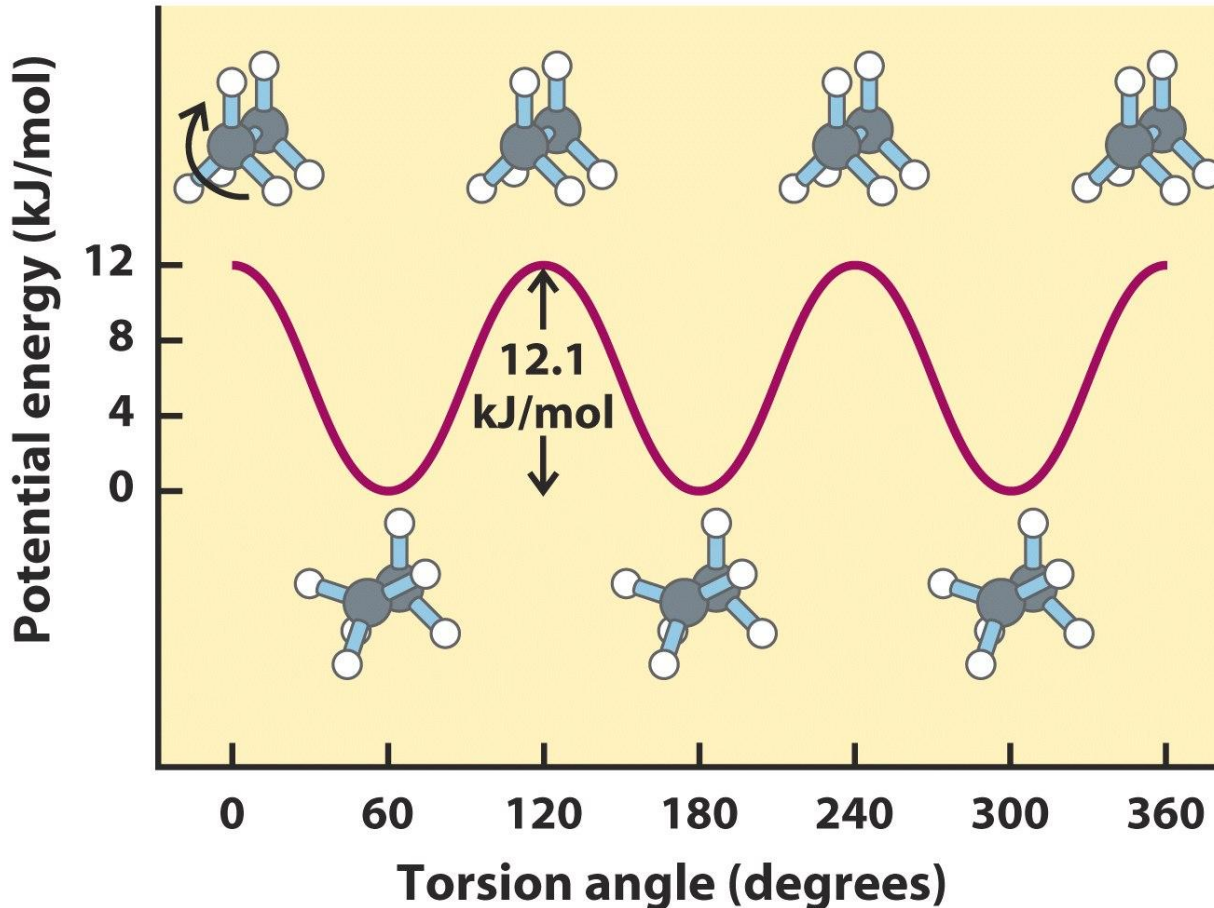
- Biyolojik etkileşimler stereoözümlüdür
- Bir proteindeki bağlanma yeri bir stereoizomer için uygunsa diğeri için değildir (eldiven)
 - Kimyon ve naneyi farklı reseptörler tanır



- Canlı hücrelerdeki bileşikler, onları sentezleyen enzimler de kiral olduğu için sadece kiral formda oluşurlar
- Amino asitler tamamen L izomeridir
- Karvonda kiral merkezi
- İlaç yan etkileri bununla ilintili olabilir mi?
- Biyolojik molekül içermeyen sentezler rasemik karışımlar oluşturur

Konformasyon

- Tek bağ etrafındaki serbest dönüş, bir molekül için farklı konformasyonların oluşmasını sağlar
- Moleküler konformasyon tek bağların rotasyonu ile değişir
 - Konfigürasyondan farklı



- Çakışık
- Çapraz

- Bağ enerjisi, bağı kırmak için verilen, ya da bağ oluştuğunda açığa çıkan enerjidir (kJ/mol)
- Kimyasal tepkimelere eşlik eden ısı, giren ve çıkan moleküllere ait bağ enerjilerine bakılarak hesaplanabilir
- Kuvvetli bağlardan zayıf bağlar oluşuyorsa endotermik

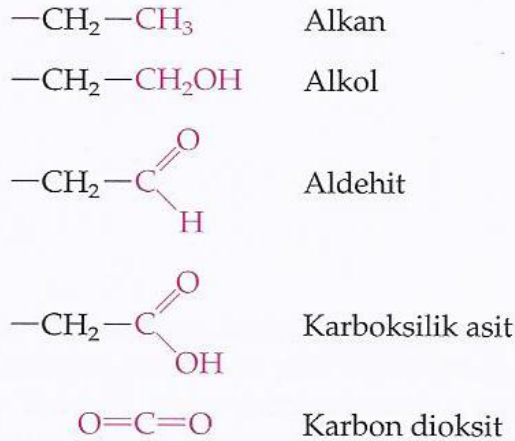
TABLE 11.3 Some Average Bond Energies^a

Bond	Bond Energy, kJ/mol	Bond	Bond Energy, kJ/mol	Bond	Bond Energy, kJ/mol
H—H	436	C—C	347	N—N	163
H—C	414	C=C	611	N=N	418
H—N	389	C≡C	837	N≡N	946
H—O	464	C—N	305	N—O	222
H—S	368	C=N	615	N=O	590
H—F	565	C≡N	891	O—O	142
H—Cl	431	C—O	360	O=O	498
H—Br	364	C=O	736 ^b	F—F	159
H—I	297	C—Cl	339	Cl—Cl	243
				Br—Br	193
				I—I	151

^a Although all data are listed with about the same precision (three significant figures), some values are actually known more precisely. Specifically, the values for the diatomic molecules: H₂, HF, HCl, HBr, HI, N₂ (N≡N), O₂ (O=O), F₂, Cl₂, Br₂, and I₂ are actually bond-dissociation energies, rather than average bond energies.

^b The value for the C=O bonds in CO₂ is 799 kJ/mol.

- Bağların kırılıp yapıldığı tepkimeler beş kısımda incelenebilir
 - Redoks
 - Karbon-Karbon Bağlarının Kırılması ve Oluşumu
 - İç Düzenlemeler
 - Grup Transferleri
 - Monomerik Altbirimlerden Kondenzasyon Tepkimeleri

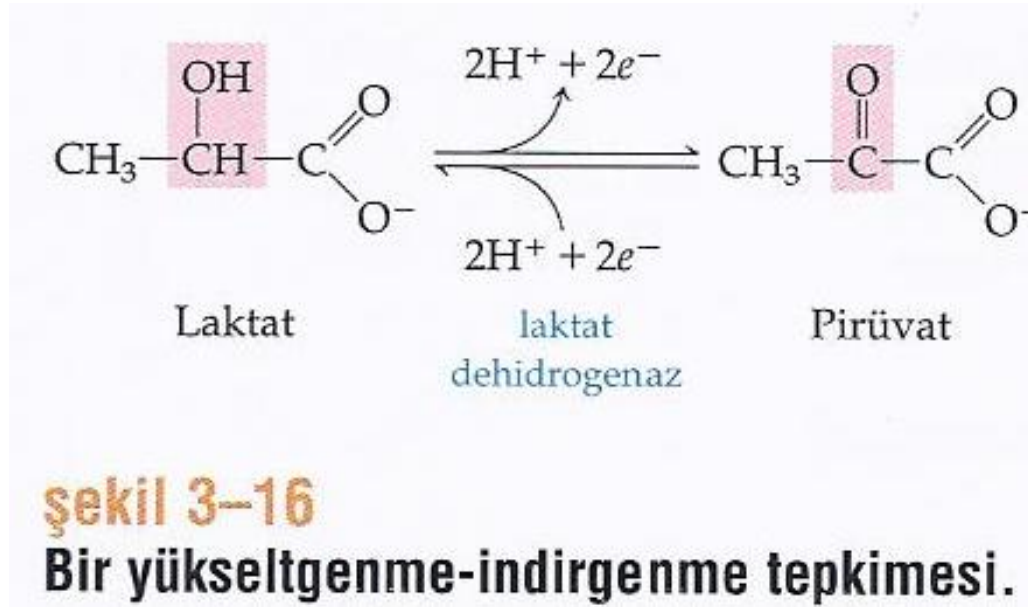


şekil 3-15

Biyomoleküllerdeki Karbon Yükseltgenme Basamakları. Bileşiklerden her biri, üstte listelenen kırmızı karbonun yükseltgenmesiyle meydana gelmiştir. Karbon dioksit canlı sistemlerde bulunan karbonun en yüksek oksitlenmiş formudur.

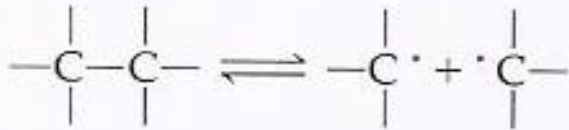
- C-H da elektron bulutu karbondayken C-O ya geçişte elektron bulutu oksijende Karbon yükseltgenir
- Bu durum aldehitten asite yükseltgenmede de mevcuttur

Redoks Tepkimeleri



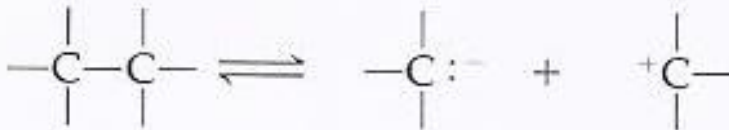
- Dehidrojenasyon, hidrojenin kaybeldiği tepkimelerder, yükseltgenme gerçekleşir
 - Katalizleyen enzim dehidrogenazlar
- Elektronu alan bir elektron alıcısı bulunur ve tipik olarak oksijendir
- Yükseltgenmeler genelde ekzotermiktir, odunun yanması
- Oksijenin karbona kovalent bağlandığı tepkimeler yine yükseltgenme tepkimeleri ve Bunları katalizleyen enzimler de oksidazlar

Hemolitik parçalanma



Karbon radikalleri

Heterolitik parçalanma



Karbanyon Karbokatyon

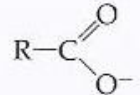
•Karbokatyon, elektrona ilgi duyar, elektrofildir

•Karboanyon, elektronca zengindir, çekirdeklere ilgi duyar, nukleofildir.

Hücre İçinde Nükleofil Olarak Aktif Olan Bazı İşlevsel Gruplar*

Su	$\text{H}\ddot{\text{O}}\text{H}$
Hidroksit iyonu	$\text{H}\ddot{\text{O}}:^-$
Hidroksil (alkol)	$\text{R}\ddot{\text{O}}\text{H}$
Alkoksil	$\text{R}\ddot{\text{O}}:^-$
Sülfidril	RSH
Sülfid	$\text{R}\ddot{\text{S}}^-$
Amino	$\text{R}\ddot{\text{N}}\text{H}_2$

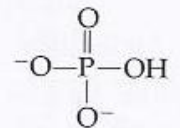
Karboksilat



İmidazol

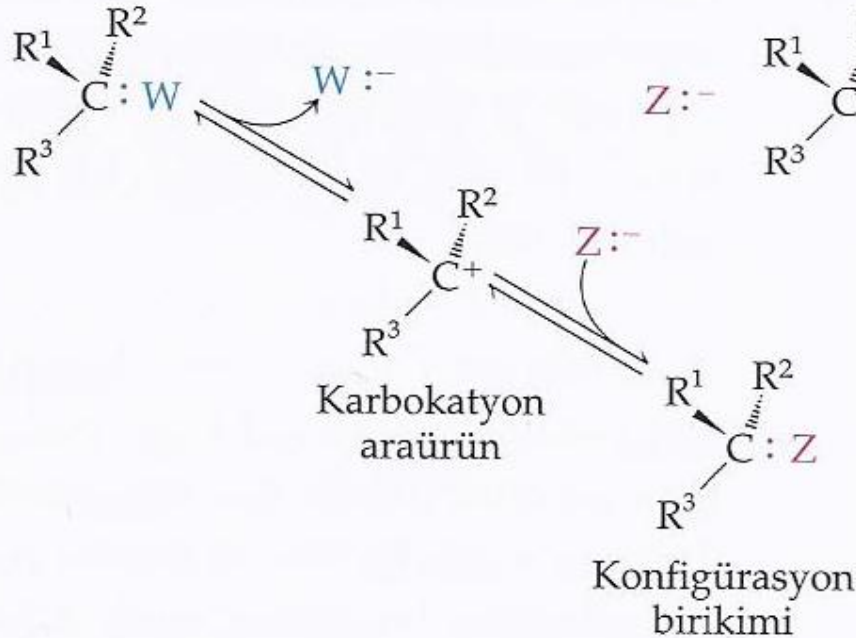


İnorganik ortofosfat

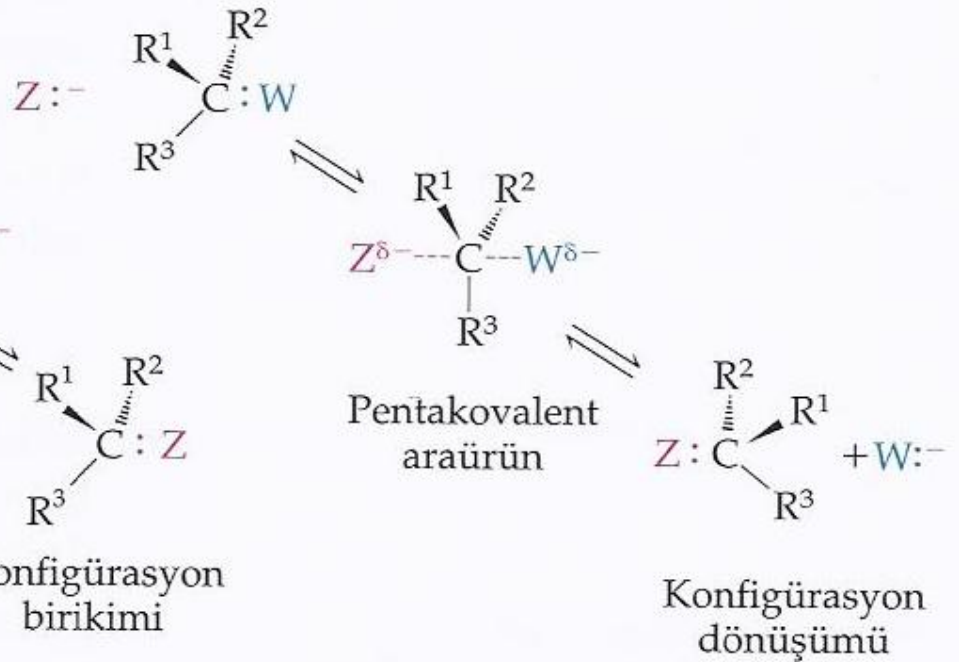


- C-C bağları nükleofilik yerdeğiştirme tepkimeleri ile yıkılır ve yapılır

(a) S_N1 tepkimesi



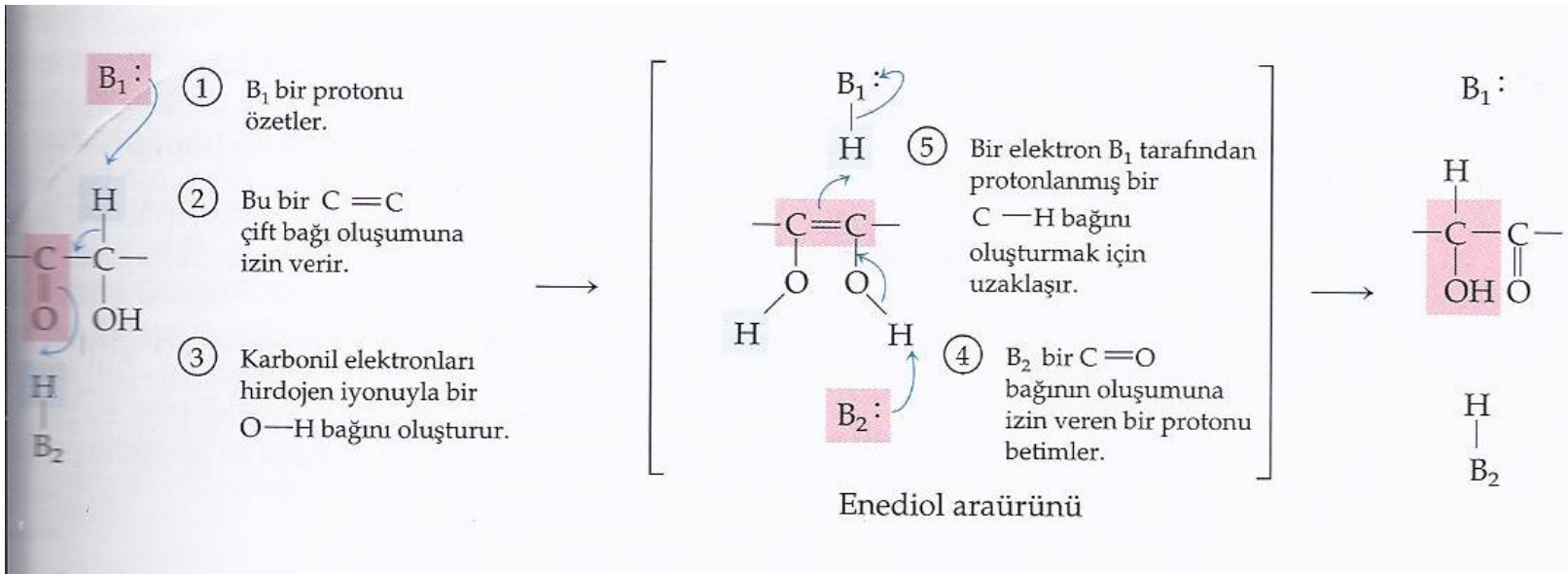
(b) S_N2 tepkimesi



- Bir nükleofil ayrılırken, daha etkin nükleofil onunla yer değiştirir
- S_N1 de nükleofil, karbokasyonu oluşumunu, yani ayrılma olayından sonra bağ yapar
- S_N2 de ise ayrılan grup ve katılan nükleofilin de bulunduğu pentakovalent yapı oluşur

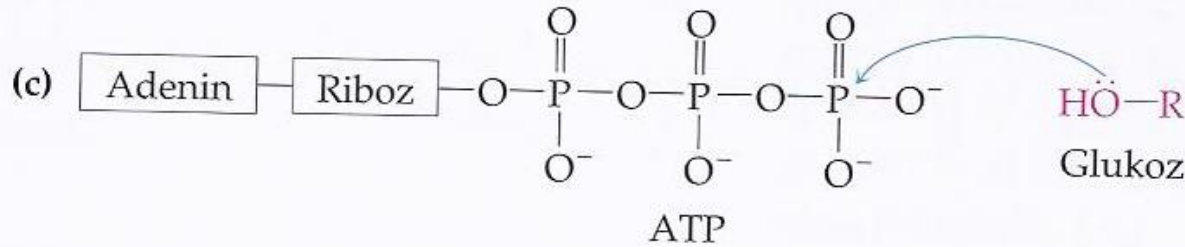
İç Düzenleme Tepkimeleri

- İzomerleşme tepkimeleri bunlara örnektir

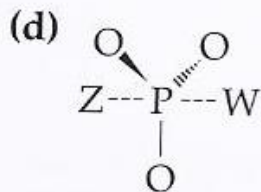
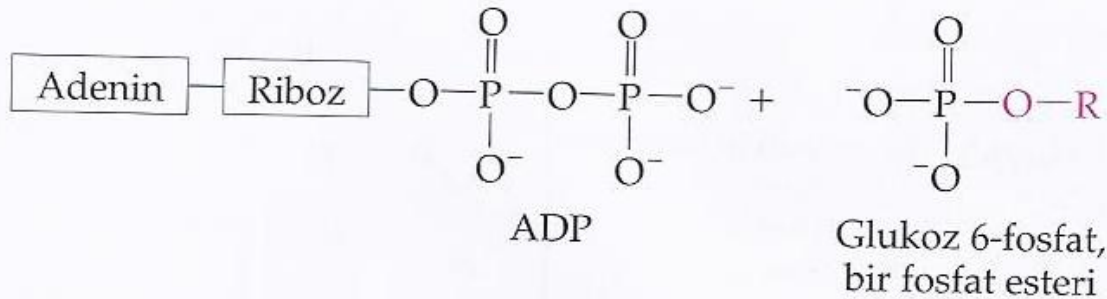


Grup Transfer Tepkimeleri

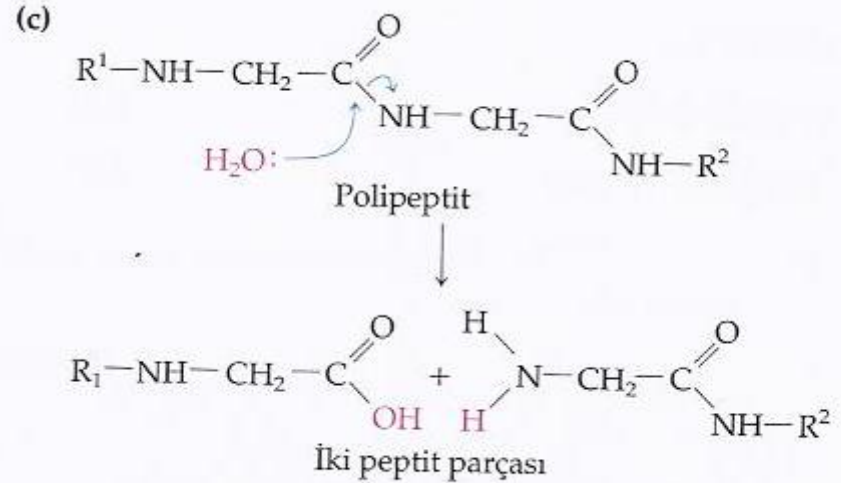
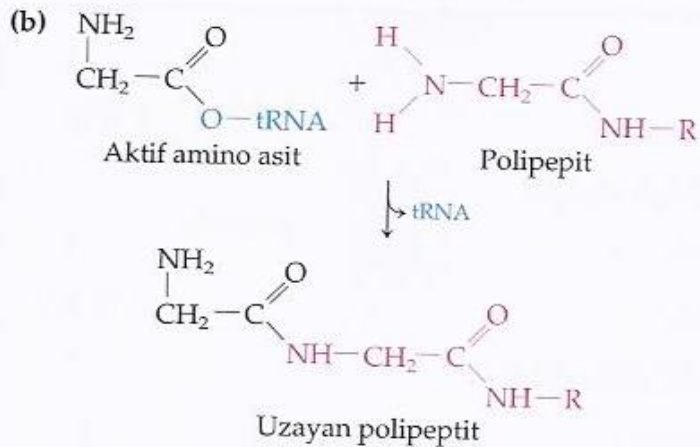
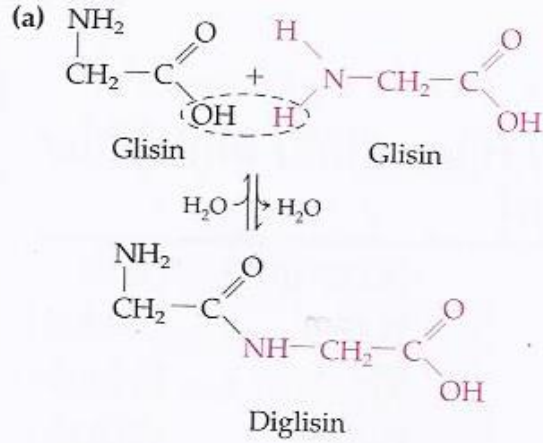
- Fosforilasyon tepkimeleri bunların en meşhurlarındandır ve kinazlar tarafından katalizlenir



Nucleofil?
 Elektrofil?

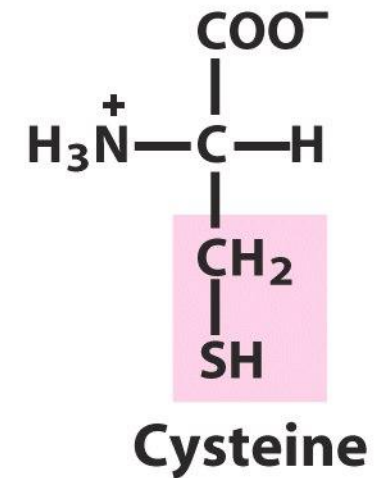
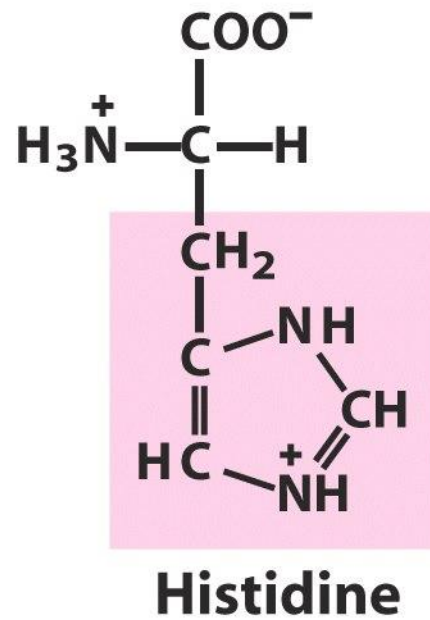
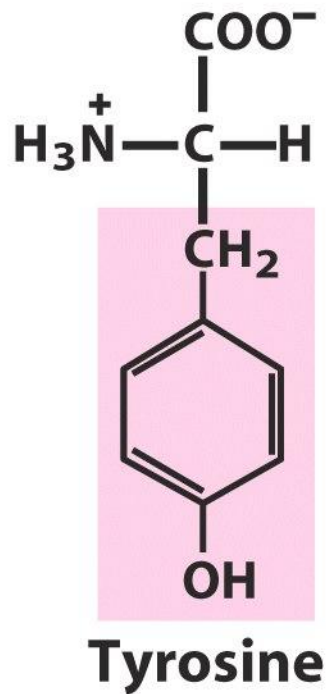
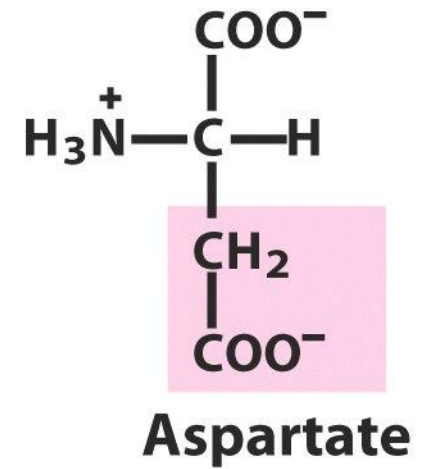
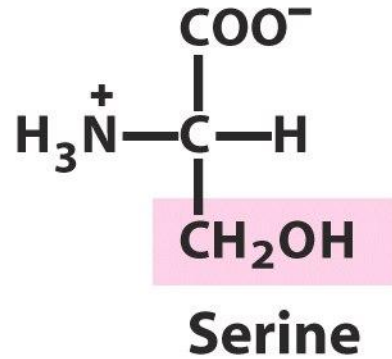
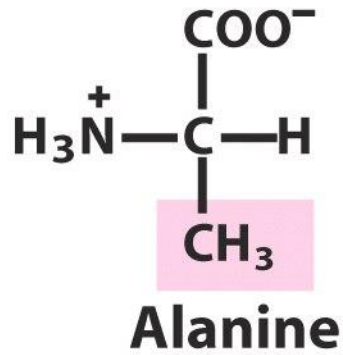


- Biyopolimerler kondenzasyonla oluşur ve hidrolizle parçalanır

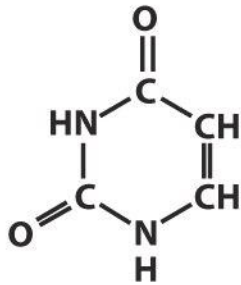


- Nukleofilik yer değiştirme,
Sindirim sistemi reaksiyonlarından

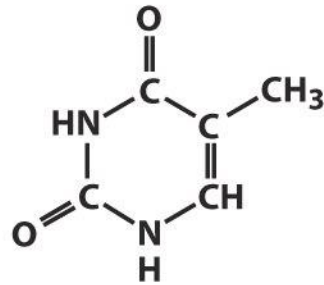
(a) Some of the amino acids of proteins



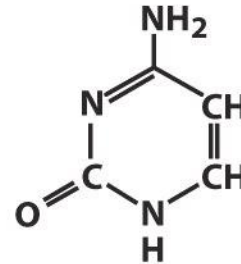
The components of nucleic acids



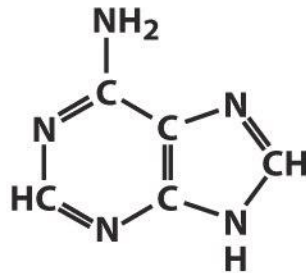
Uracil



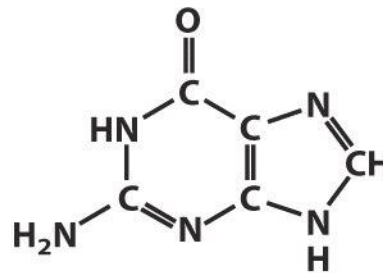
Thymine



Cytosine

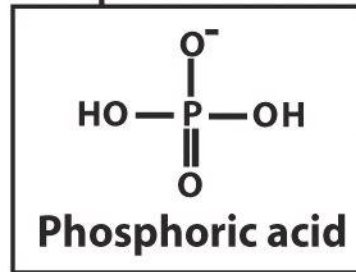


Adenine

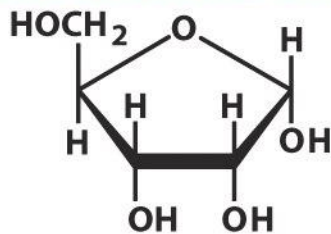


Guanine

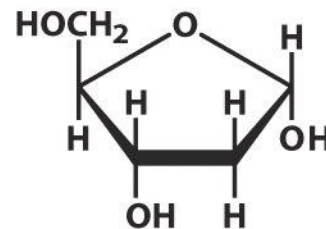
Nitrogenous bases



Phosphoric acid



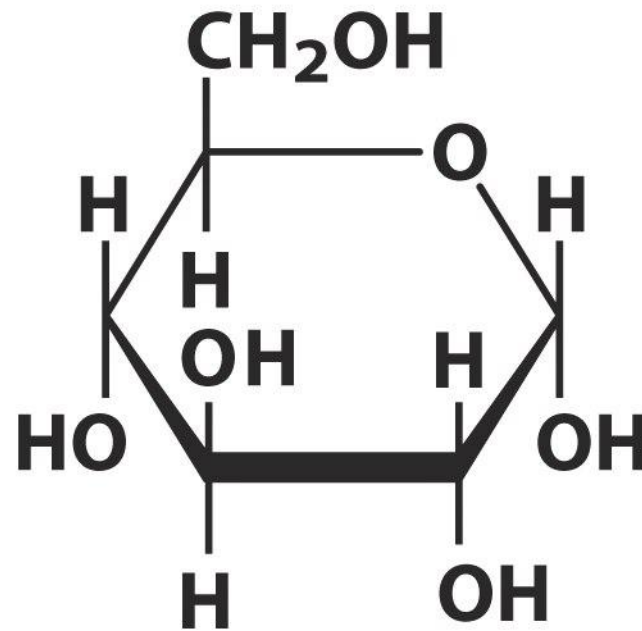
α -D-Ribose



2-Deoxy- α -D-ribose

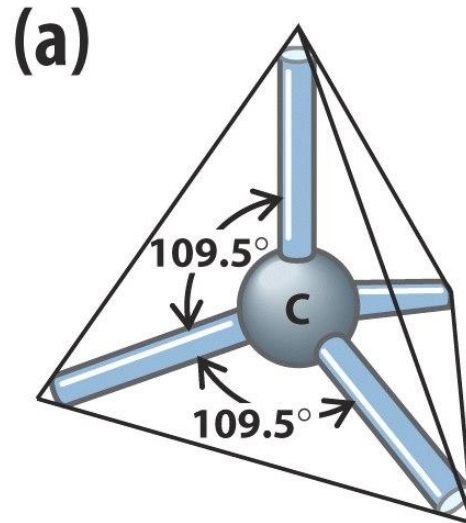
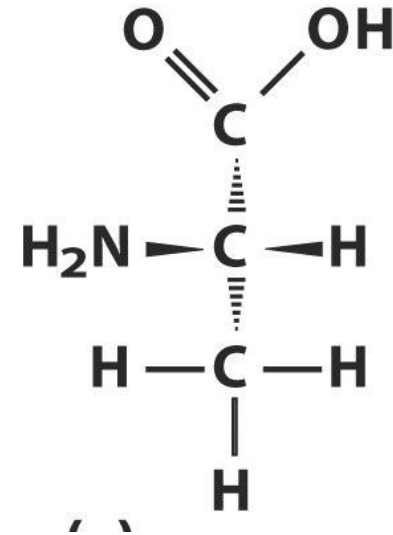
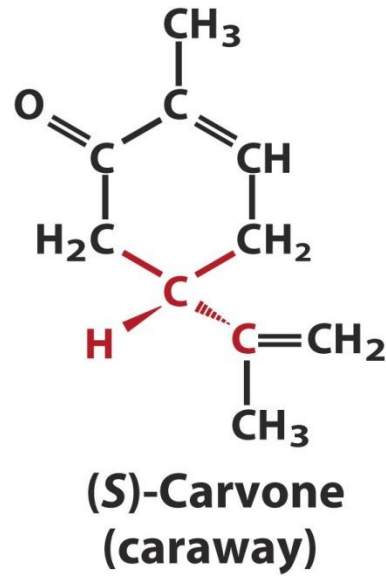
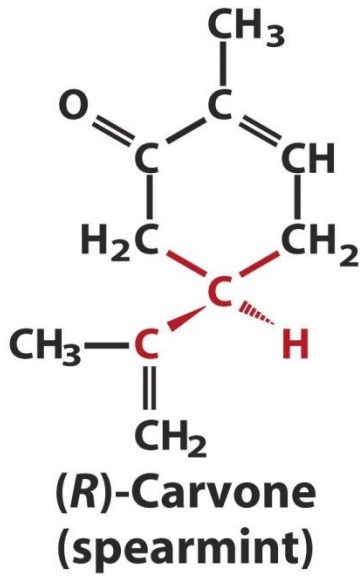
Five-Carbon sugars

The parent sugar



α -D-Glucose

R,S Gösterimler



- Gösterim farkları
- Ayna görüntüsü

- Polisakkaritler

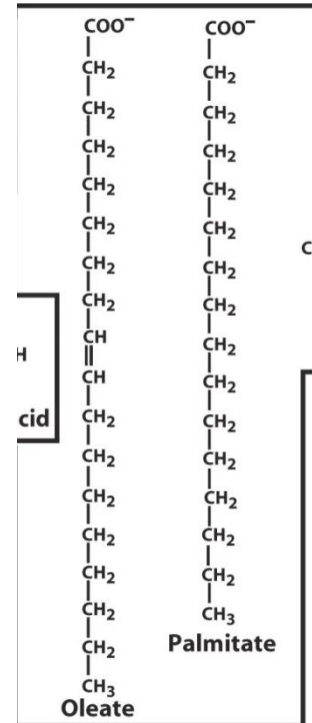
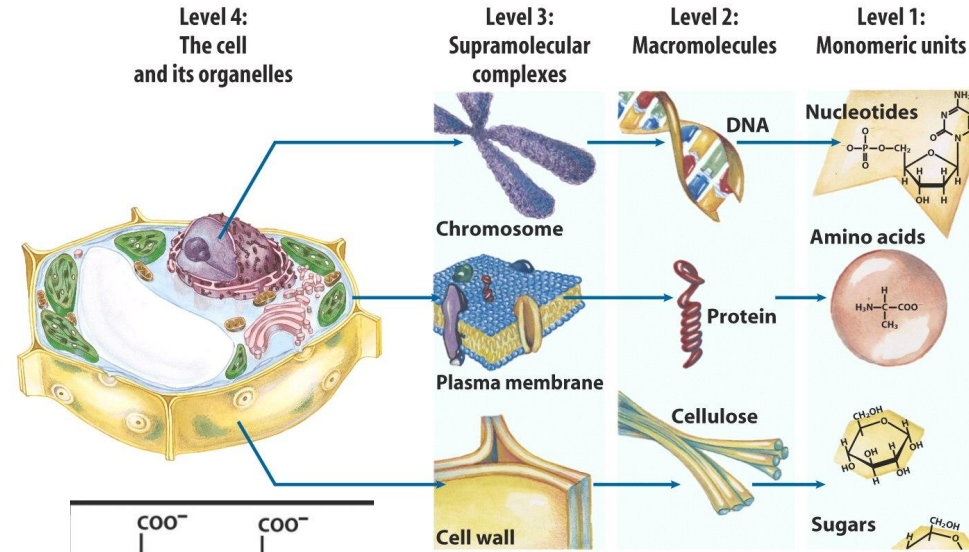
- Glikoz monomerik birimleri
- Milyonlara varan molekül kütleleri
- Yakıt depoları
- Tipik olarak bilgi taşımazlar
 - Gli-Gli-Gli... selüloz

- Proteinler ve DNA-RNA

- AA ve nukleotit monomerik birimler
- Milyonlara varan molekül kütleleri
- Bilgi taşıyan makromoleküller

- Yağlar

- Molekül kütleleri daha düşük 1500 ler,
- Oleik ve palmitik asit dominant
- Supramolekül oluşturma
 - Supramolekül-Makromolekül
 - Zarlar-pigmentler-Yakıt depoları



- Hücrelerin en fazla enerji harcayan etkinlikleri
- Gibbs serbest enerjileri pozitif!
- Bunu karşılayabilmek için ΔG si negatif olan tepkimelere eşlenmek zorundadır
- ATP

