

BİYOKİMYA

Su ve Biyomoleküller

BİYOMOLEKÜLLER

Bilim adamları hücreyi ve dolayısı ile tüm canlıyı yapan molekülleri, makromolekülleri ve makromoleküler kompleksleri belli gruplar altında sınıflayarak analiz etmeye çalışırlar.

Molekül, belli spesifik atomların elektron paylaşımı ile (kovalent bağ) bir arada tutulduğu yapılardır.

Canlıda moleküller, oksijen molekülü ($O=O$) gibi küçük yapılardan, amino asitler, nükleotidler ve hatta protein, nükleik asit gibi çok daha büyük yapılar olabilir

Canlıların yapısında bulunan elementler

Canlıların yapısına giren elementlerin cansız dünyadakinden daha az sayıda oldukları bir asırdan beri bilinmektedir.

Canlı yapının % 99'undan fazlasını karbon, azot, oksijen, hidrojen ve fosfor oluşturur ve doğal sayısı 90'dan fazla olan elementten sadece 10-15 tanesi organizmalar için belli bir önem teşkil eder.

Diğer bir deyimle, herhangi bir organizma (bitki, hayvan, mikroorganizma)'nin kimyasal analizi yapıldığında, periyodik cetveldeki elementlerden çok azının bu canlıların temel yapısına girdikleri gözlenir.

Bu 10-15 elementin çoğu düşük molekül ağırlığa (< 80) sahiptir.

Canlı sistemde yüzde miktar olarak en çok bulunan dört element hidrojen, oksijen, azot ve karbon olup sırası ile bir, iki, üç ve dört bağ oluşturabilirler.

Canlıların yapısına giren elementler

Diğer ilginç bir durum ise, bu elementlerin bütün canlıların yapısında hemen hemen aynı yüzde oranlarda bulunmalarıdır;

Her ne kadar yukarıdaki 6 element birbirlerine çok çeşitli şekillerde bağlanabilirlerse de, kimyasal analizler göstermiştir ki, nispeten az sayıda temel bileşen vardır.

Bu dersimizde üzerinde duracağımız gibi, su bir çok canlının ağırlığının yaklaşık % 70'in oluşturmaktadır.

Yapıya giren diğer elemanlar

Geriye kalan temel bileşikler ise karbonhidratlar, yağlar, proteinler ve nükleik asitler (DNA, RNA)'dir.

Organik kimyada milyonlarca bileşik olduğu halde, biyokimyacılar nispeten az sayıda organik madde ile ilgilenirler.

Bunlar daha çok organizmada veya hücrede bulunan organik bileşiklerdir.

Organik? İnorganik?

Karbon dioksit ve karbon monoksit hariç yapısında karbon atomu bulunduran her türlü madde **organik madde**'dir (örneğin, glukoz, amino asitler, etanol, asetik asit vb.)

Yapısında karbon atomu bulunmayan (CO_2 ve CO hariç) her türlü madde **inorganik madde** olarak adlandırılır (örneğin, CO_2 , CO, H_2O , O_2 , NaCl, bütün elementler, vb.).

Makromoleküller

Hücrenin organik materyalinin hemen hemen hepsi yukarıdaki dört çeşit makromolekülden (proteinler, nükleik asitler, lipidler ve polisakkaritler) oluşmuştur.

Başlangıçta organik maddelerin sadece canlılar tarafından sentezlenebileceği düşünülmüştü.

Ancak, günümüzde sayıları milyonlarla ifade edilen organik moleküllerin büyük çoğunluğu laboratuvar şartlarında sentezlenmektedir.

Biyomoleküller ve elementler

Biyomoleküller karbon bileşikleridir.

Hücre kuru ağırlığının $1/3$ 'ü bu elementtir.

Metan (CH_4) da dört çift elektron dört hidrojen atomu ile birer bağ kurar.

Karbon aynı zamanda oksijen ve azotla da bir ve iki bağ kurabilir. Ancak, en önemlisi bir karbon atomu başka bir karbon atomu ile, iki, üç ve dört bağ

Kimyasal bağlar

Kovalent bağlanmış karbon bağları lineer, dallanmış veya halkasal yapılar oluşturabilirler.

Karbon-karbon bağları iki-uç adet olabilir.

Üçlü bağlar biyomoleküllerde az rastlanan bir durumdur.

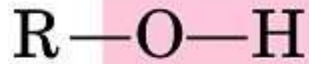
Bu şekilde oluşmuş karbon iskeletlerine daha sonra diğer atomlar ve fonksiyonel gruplar eklenmiş olur ki bunlar sayesinde her makromoleküle özel bir özellik

Fonksiyonel gruplar

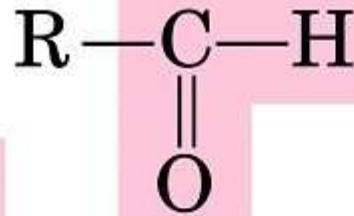
- Fonksiyonel gruplar kimyasal özelliklerin ortaya çıkmasında rol alırlar. En önemlileri,

Fonksiyonel gruplar

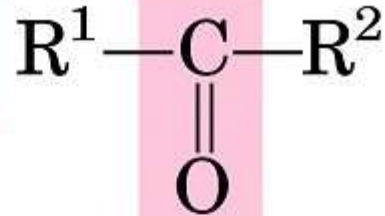
Hidroksil



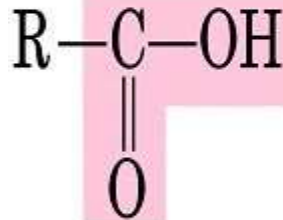
Karbonil aldehit



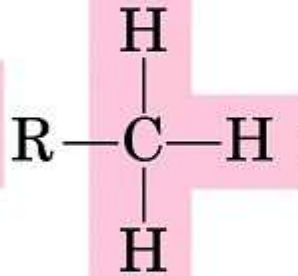
Karbonil keton



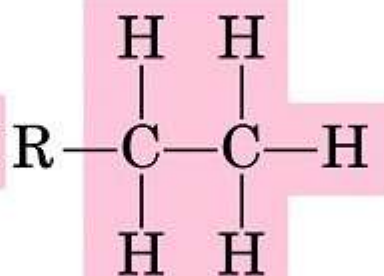
Karboksil



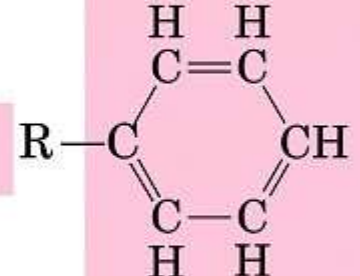
Metil



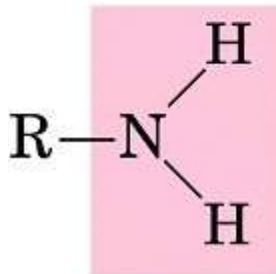
Etil



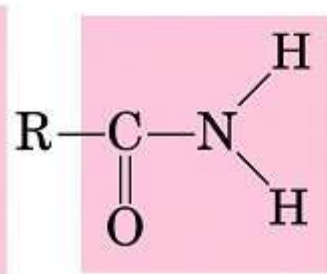
Fenil



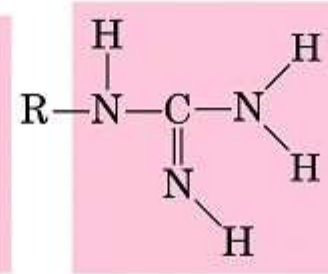
Amino



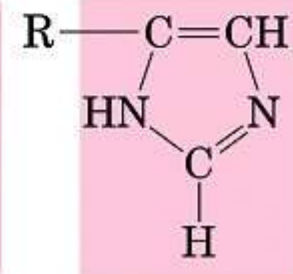
Amido



Guanido



İmidazol

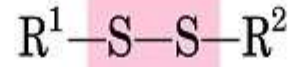


Fonksiyonel gruplar

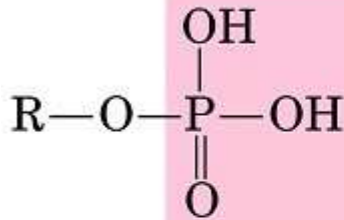
Sülfidril



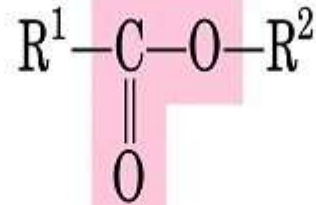
Disülfid



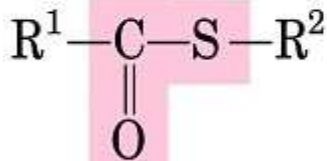
Fosforil



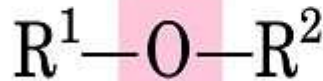
Ester



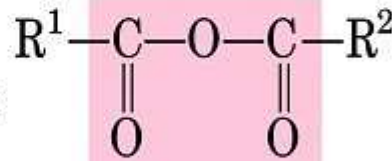
Tiyoester



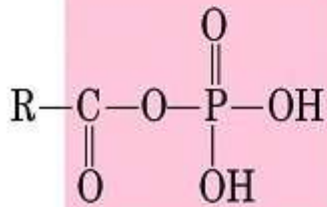
Eter



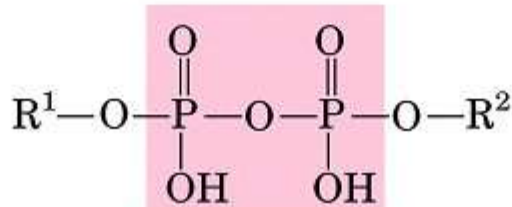
Anhidrid(iki karboksilli asit)



**Karma anhidrit
(Açıl fosfat)**

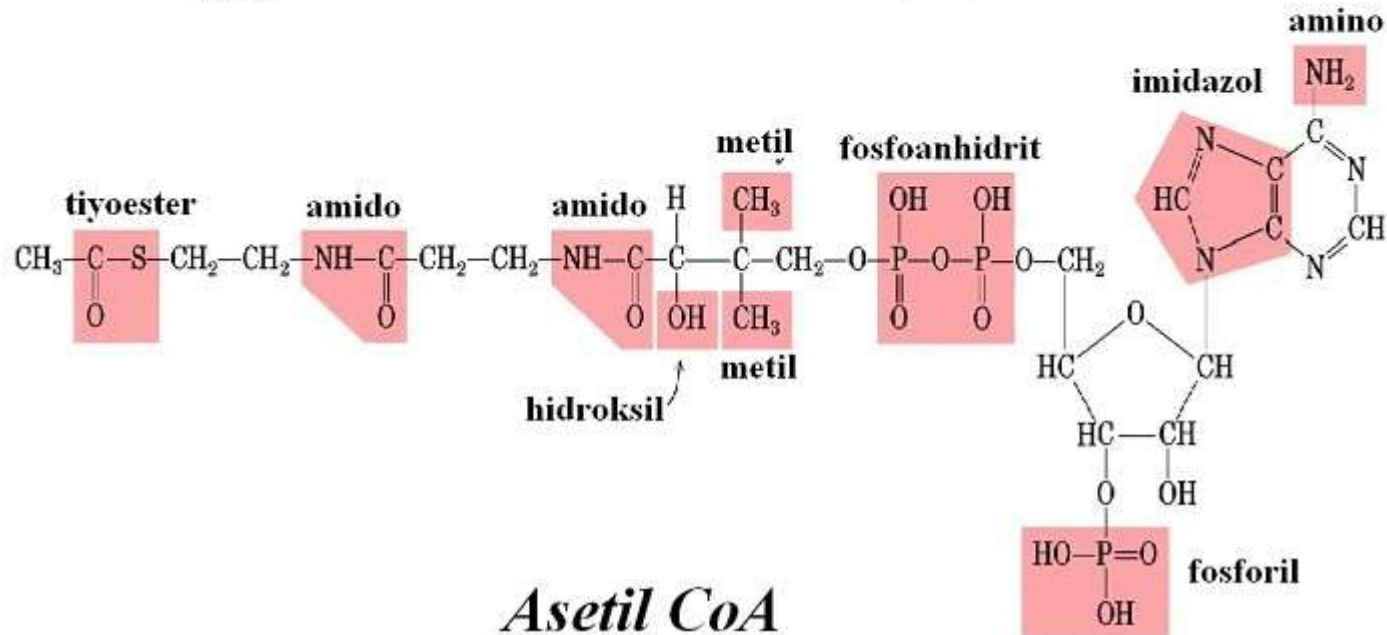
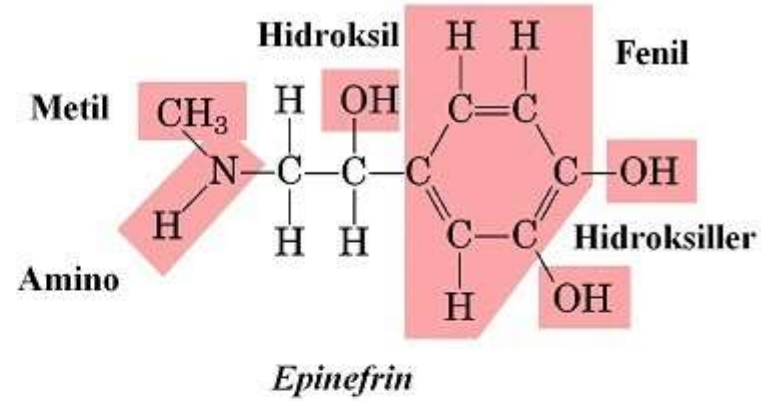
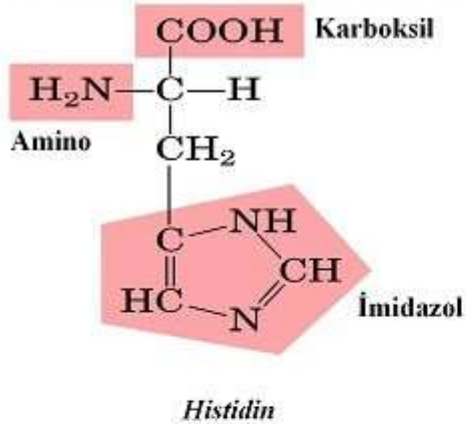


Fosfoanhidrid



Fonksiyonel gruplar

Bazı biyolojik moleküllerde fonksiyonel grupların yapıya katılması:



Fonksiyonel gruplar

- Biyomoleküllerin çoğuna hidrokarbon (C-H omurgalı yapılar) türevleri olarak bakılabilir.
- Bu omurga oldukça kararlı bir yapıdır.
- Hidrojen atomları bir çok fonksiyonel grupla değiştirilebilirler ve bu değişim sonucu çeşitli organik moleküller ortaya çıkar.

Fonksiyonel gruplar

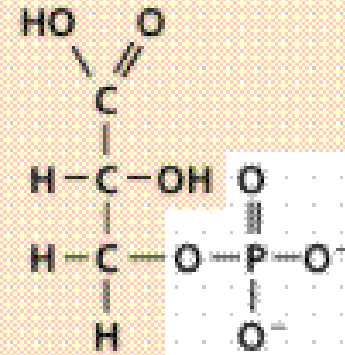
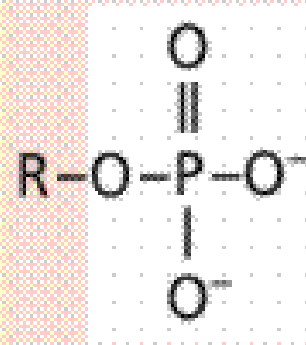
Fonksiyonel grup	Bilesikler	Yapısal formül	Ornek
Hidroksil -OH	Alkoller	$R-OH$	$\begin{array}{c} H & H \\ & \\ H-C & -C-OH \\ & \\ H & H \end{array}$ Etanol
Karbonil -CHO	Aldehitler	$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-H$	$\begin{array}{c} H & O \\ & \parallel \\ H-C & -C-H \\ & \\ H & H \end{array}$ Asetaldehit
Karbonil $\begin{array}{c} \diagup \\ CO \\ \diagdown \end{array}$	Ketonlar	$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R$	$\begin{array}{c} H & O & H \\ & \parallel & \\ H-C & -C & -C-H \\ & & \\ H & & H \end{array}$ Aseton

Karboksil -COOH	Karboksilik asitler	$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OH$	$\begin{array}{c} H & O \\ & \parallel \\ H-C & -C-OH \\ & \\ H & H \end{array}$ Asetik asit
Amino -NH ₂	Aminler	$R-\overset{\overset{H}{\diagup}}{N} \begin{array}{c} \diagdown \\ H \end{array}$	$\begin{array}{c} H & H \\ & \\ H-C & -N-H \\ & \\ H & H \end{array}$ Metilamin

Fonksiyonel gruplar

Fosfat
 $-\text{OPO}_3^{2-}$

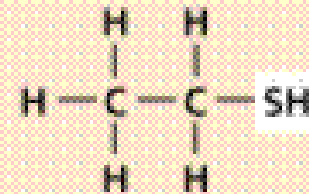
**Organik
fosfatlar**



**3-fosfogliserik
asit**

Sulfidril
 $-\text{SH}$

Tioller



Merkaptoetanol

Kovalent bağlar

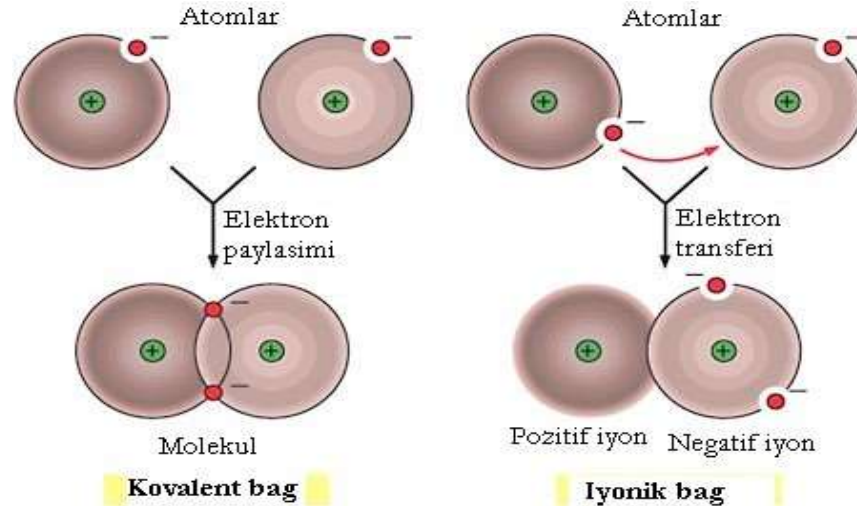
- Atomları bir birine özel bir şekilde tutturan kovalent bağlar (C-C, C=C, C-H, H-H, N≡N gibi bağlar kuvvetli kovalent bağlardır) sayesinde kararlı organik maddeler oluşurlar.
- Nükleotidleri, amino asitleri, şekerleri yapan bu tür bağlardır. Ayrıca, nükleotidler arasındaki fosfodiester, amino asitler arasındaki peptid, ve monosakkaritler arasındaki glikozidik bağlar da kovalent yapıdadırlar.

Kovalent olmayan bağlar

Kovalent olmayan bağlar (iyonik bağ, hidrojen bağı, hidrofobik bağ, Van der Waals kuvvetleri) kovalent olan bağlara göre 10-100 kat daha zayıf olsalar da bu bağlar, biyolojik makromoleküllerin ikincil ve üçüncül yapılarının kazanılmasında en önemli rolleri alırlar.

Kovalent olmayan bağlar

- Bu yapılara kovalent bağlar girmez.
Kovalent olamayan bağların en kuvvetlisi iyonik bağdır. Bu bağ pozitif ve negatif yüklü iyonlar arasında kurularak bir iyon çifti oluşması sağlanır (ör, NaCl):



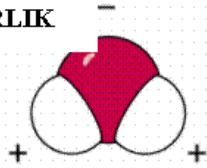
Kovalent olmayan bağlar

- Hidrojen bağı sadece iki su molekülü arasında bulunmaz. İki DNA zinciri arasında kurulan tüm bağlar, proteinlerde alfa-heliks ve beta-tabakalarını oluşturan bağlar hepsi genelde hidrojen bağlarıdır.

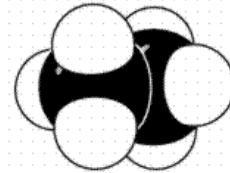
Kovalent olmayan bağlar

- Hidrojen bağları genellikle bir moleküle bağlı hidrojen atomu ile diğer molekülün daha elektronegatif olan azot veya oksijeni arasında kurulurlar. Polar ve polar olmayan sıvılar aynı ortama konduklarında biri birine karışmazlar (suyu ve yağı düşününüz).

POLARLIK



Polar bir molekül: SU



Polar olmayan bir molekül: ETAN

Kovalent olmayan bağlar

- Suda erimeyen bir tabiatta olan polar olmayan maddeler hidrofobik etkileşim veya bağlanmalarla bir araya toplanma eğilimi gösterirler. Hücre membranının ve proteinlerin uç boyutlu yapılarının kazanılmasında önemlidirler. Van der Waals kuvvetleri bütün moleküllerde bulunur. Burada, bir atomun elektronlarının diğer atomun çekirdeğine olan ilgisi söz konusudur. Atomlar biri birine yaklaştıkça bu ilgi (kuvvet) artarken, tersi durumda azalır. Ancak, iki atom biri birlerine dış yörünge elektronları çakışacak kadar yaklaşırlarsa, bu defa da iki atom biri birini iter.

- ^{SU} Her ne kadar organik bir molekül olmasa da canlı hücrelerin en temel ve önemli miktarda olan bileşiği sudur.
- Canlıların yas ağırlığının % 65-95'i sudan oluşmuştur. Su sadece biyokimyasal olayların gerçekleşmesi için değil, aynı zamanda hücre zarından maddenin geçişi, vücut ısısının korunması gibi olaylar için de hayati önem taşır

SU

- Bitkiler için su en önemli besin kaynağıdır. Fotosentetik hücreler suyu oksidize ederek karbon dioksitin fiksasyonunu (bağlanımını) sağlar ve gezegenimizdeki moleküler oksijenin oluşumunu sağlarlar. Vücutta su dengesinin (su alınımı ve atılımı) korunması metabolizma için kritik önem taşır.

SU

- Yetişkin bir insan günde yaklaşık 2 litre su alınımı ve atılımı yapar (vücuda alınan suyun 900 ml.si sıvı, 800 ml.si yiyeceklerden ve 300 ml.si yiyeceklerin oksidasyonundan yani metabolik sudan sağlanır). Aynı miktarda su (2 litre) idrar, solunum ve terleme yolu ile dışarı atılır.

- Suyun fiziksel özellikleri kendi grubundaki hidritlerden önemli farklar gösterir. Örneğin su, 0 oC'de donma ve 100 oC'de kaynama noktasına sahipken, hidrojen sülfür (H₂S) –85 oC donma ve –65 oC kaynama noktalarına sahiptir. Dolayısıyla ile suyun donma ve kaynama dereceleri arasındaki fark hidrojen sülfürden önemli ölçüde büyüktür. Bu durum canlı sistemler için hayati önem taşır. Çünkü böylece vücudumuz (hücreler) yüksek ve düşük ısılarda donma ve aşırı ısınma göstermez.

SU

- Ayrıca, suyun buharlaşma ısısı bir çok sıvıdan (metanol, etanol, propanol, butanol, aseton, kloroform, vb) çok daha yüksektir (2-10 kat). Bu durum su molekülleri arasındaki yüksek derecedeki bağlanma özelliklerinden kaynaklanır ve suya yapışkan bir özellik kazandırır. Bir su molekülündeki her iki hidrojen atomu birer çift elektronla oksijene bağlıdırlar. Yani, H₂O'daki bağlar kovalent bağlardır.

SU

- İki su molekülü arasındaki hidrojen bağı 5 kcal'lik bir enerji ile kırılabilirken, bir su molekülünde (H₂O)'ki her kovalent bağ ancak 100 kcal'lik bir enerji ile kırılabilir.

SU

- Donmuş suda her su diğer su molekülleri ile maksimum 4 hidrojen bağı yaparken, bu sayı sıvı haldeki su da 3. 4'e tekabül eder ve dolayısıyla ile buzun kristalimsi yapısı aynı sayıdaki su molekülü ile daha fazla yer işgal ettiğinden, daha az yoğun olur ve su yüzeyinde yüzer.

SU

- Hidrojen bağları sadece su moleküllerine has değildir. Bu bağlar elektronegatif bir atomla (çoğu kez oksijen veya azot) diğer bir elektronegatif atoma bağlı hidrojen arasında kolaylıkla oluşabilirler.
- Anca, elektronegatif bir atom olmayan karbon'a bağlı hidrojen atomları hidrojen bağı yapamazlar. Bu durum bize, neden butanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)'un 117 oC kaynama noktasına sahipken, bütan ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)'in -0.5 oC'de kaynadığını açıklar. Butanol diğer butanol molekülleri ile hidrojen bağı oluşturan polar hidroksil grubuna sahiptir.

SU

- Yüksüz fakat polar biyomoleküller, örneğin, şekerler suda kolayca erirler.
- Bunun nedeni, şekerdeki karbonil oksijeni veya hidroksil grupları ile polar su molekülü arasında oluşan bir çok sayıdaki hidrojen bağının kararlı bir yapı oluşturması ile açıklanır.
- Alkoller, aldehitler ve ketonlar hepsi su ile (ve N-H içeren bileşiklerle) hidrojen bağı yaparlar.

SU

- Su, yüklü çözünebilen (solut) maddelerle elektrostatik olarak birleşir.
- Polar bir solvent (çözücü) olan su, biyomoleküllerin çoğunu kolayca eritir.
- Bunun nedeni, Biyomoleküllerin (protein, şeker, nükleik asit) yüklü ve polar bileşikler olmasıdır. Bu şekilde, suda kolayca çözünen maddelere hidrofilik (yani suyu seven) denir.
- Tam tersi, polar olamayan solventler (örneğin, kloroform, benzen) biyolojik moleküller için oldukça zayıf çözücülerdir. Fakat, bu solventler diğer polar olmayan biyomolekülleri (örneğin, lipid ve mumları) rahatlıkla çözerler.

SU

- Su sadece kimyasal reaksiyonların olmasını sağlayan biyolojik bir solvent (çözücü) değildir. Aynı zamanda bu reaksiyonlarda direkt olarak görev yapar. ATP'nin (fosfat anhidrit) ADP ve inorganik fosfat (Pi)'dan oluşumunda su açığa çıkar veya tersi. Hidrolizis reaksiyonları, beslenme ile alınan protein, karbonhidrat ve nükleik asitlerin depolimerizasyonunda (bileşenlerine ayrılması) rol alırlar. Hidrolitik enzimler (lizozomları hatırlayın) veya diğer bir isimle hidrolazlar suyun moleküler yapısını oluşturan elementleri (H ve OH), monomerleri birebirine bağlayan bağlara (peptid, glikozidik, fosfodiester) sokarak makromoleküler yapıyı monomerlerine ayırırlar.

SU

- Bütün hidrolitik reaksiyonlar **ekzergoniktir** (enerji açığa çıkar). Polimerlerin tekrar bu monomerlerden oluşumu **endergonik** (enerji gerektiren) bir durumdur. Sizler bu satırları okurken oksijen harcıyorsunuz ve glikoz gibi besin moleküllerini metabolik olarak yakıyorsunuz. Yani,
- $C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O$
- Bu çeşit suya “metabolik su”denir ve bazı kurak iklim hayvanları (ör, deve) uzun süre su içmeden bu şekildeki su ile uzun süre (1 ay) idare edebilir.