

5.111 Ders 27

Geçiş Metalleri Konular: Koordinasyon komplekslerinin oluşumu, koordinasyon sayısı, koordinasyon komplekslerinin gösterimi, koordinasyon komplekslerinin yapıları, şelat etkisi, izomerler, d- elektron sayımı ve d-orbitalleri.
Bölüm 16 s. 669-681 (3. Baskıda s. 620-631).

Çarşamba günü materyalinden

Şimdi biyokimya sorusunun cevabı

B₁₂ vitamini vücutta nasıl indirgenir? B₁₂ vitamini flavodoksin adı verilen bir protein ile indirgenir.

B₁₂ vitamini için $E^\circ = -0.526 \text{ V}$

Flavodoksin için $E^\circ = -0.230 \text{ V}$

Flavodoksin ile B₁₂ vitamininin indirgenmesi istemli midir?

$$\begin{aligned}\Delta E^\circ(\text{pil}) &= E^\circ(\text{indirgenme}) - E^\circ(\text{yükseltgenme}) \\ &= E^\circ(\text{B}_{12}\text{ vitamini}) - E^\circ(\text{flavodoksin}) \\ &= -0.526 \text{ V} - (-0.230 \text{ V}) = -0.296 \text{ V}\end{aligned}$$

$$\Delta G^\circ = -n\mathfrak{F}\Delta E^\circ = -(1)(96485 \text{ Cmol}^{-1})(-0.296 \text{ V}) = +28.6 \text{ kJ/mol}$$

B₁₂ vitamini, flavodoksinden daha iyi bir indirgendir. Tam tersi bir durum yoksa, B₁₂ vitamininin flavodoksini indirgemesi beklenir. O halde, niçin hepimiz kalp hastası veya megaloblastik anemi olmuyoruz?

Cevap: S-adenosilmetionin, bu tepkimenin yürümesi için gereken enerjiyi sağlar. S-adenosilmetionin bölünmesinin ΔG° değeri -37.6 kJ/mol dür.

Bugünün materyali

21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn
39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd
		74 W					78 Pt	79 Au	80 Hg

Lippard & Berg 1994 den alınmıştır.

Biyolojik sistemlerde doğal olarak bulunan d-blok metalleri- V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd, W.

İlaçlarda bulunan ve/veya biyolojik sistemlerde prob olarak kullanılan d-blok metalleri Cr, Co, Y, Tc, Ag, Cd, Pt, Au, Hg.

Biyolojide metallerin rolleri

azot, karbon, hidrojenin küresel çevrimi

radikal tepkimeleri

vitaminlerin biyosentezleri

deoksinükleotitlerin biyosentezi vs

vs

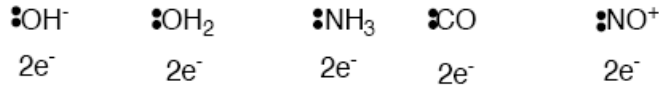
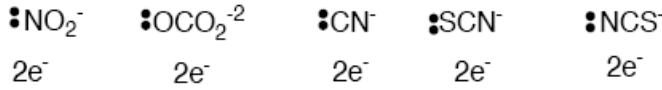
Koordinasyon Komplekslerinin Oluşumu

Geçiş metallerinin en önemli özelliği küçük molekül ve iyonlarla kompleks oluşturmasıdır.

Pozitif metal iyonları elektron yoğunluğunu çekebilir, genellikle koordinasyon kompleksi oluşturmak için diğer atom veya moleküllerin yalnız çift elektronları çekilir.

Verici (donör) atomlara ligant adı verilir (Lewis _____ ve yalnız çift elektronlarını _____)

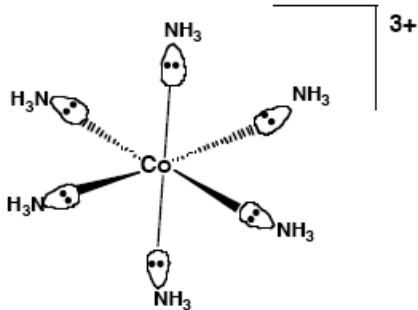
Ligant örnekleri:



Alıcı(akseptör) atomlar geçiş metalleridir (Lewis asiti – yalnız çift elektronlarını çeker)

Geçiş metal örnekleri: Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ir, Pt, vs

Koordinasyon kompleksleri \equiv ligantlar ile çevrelenmiş metaller. Örnek:

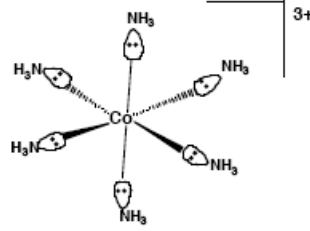
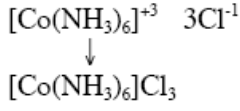


Koordinasyon sayısı (KS) metal iyonuna bağlanmış ligant sayısıdır.

Burada KS = 6. Altı ligant birincil koordinasyon küresini oluşturur.

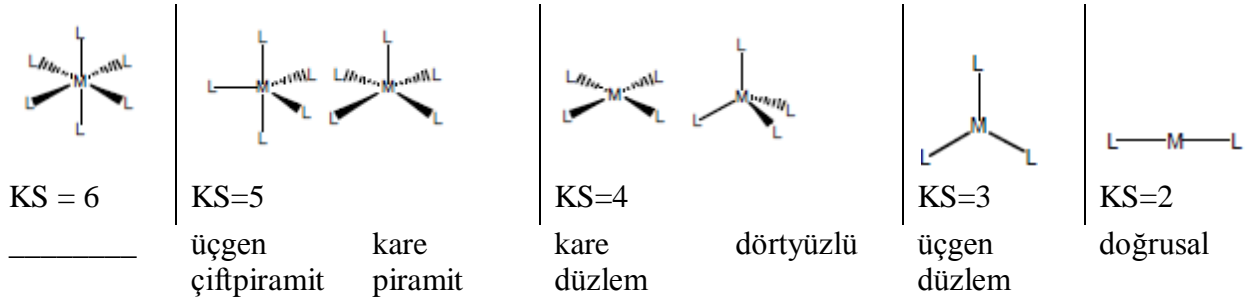
Genel olarak KS' ler 2-12 aralığında değişir. En yaygın olanı "altı" dır.

Koordinasyon Komplekslerinin Gösterimi



Parantez içindeki NH₃ kobalta bağlıdır; Cl, parantez dışındaki karşıt iyonudur.

Koordinasyon komplekslerinin yapıları (M = Metal, L = Ligant)



Koordinasyon Komplekslerinde Şelat Etkisi

Metale bir uçundan bağlanmış ligantlara tek dişli (unidentat veya monodentat) ligant adı verilir.

Metale iki veya daha fazla uçtan bağlı ligantlara “şelat yapıcı” ligantlar adı verilir ve koordinasyon komplekslerine “şelat” (yunanca kıskaç) denir.

İkiuçlu/ Bidentat– iki uçtan bağlanabilen

Üçuçlu/Tridentat –

Dörtüçlü/Tetradentat –

örn. B₁₂' de korin halkası

Altıuçlu/Hekzadentat

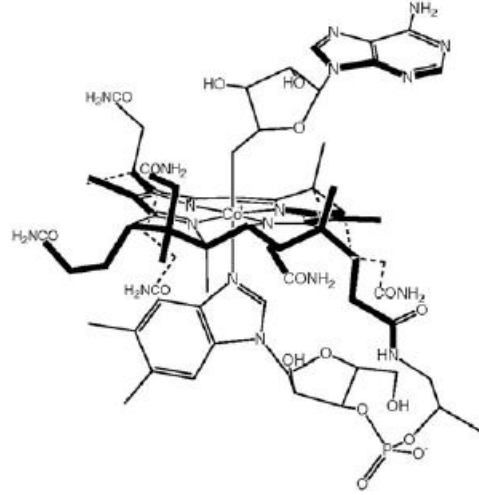
örn. EDTA

Metal şelatları fevkalade kararlıdır. Bu kararlılık, şelat yapmayan ligantların (genellikle su) koordinasyon küresinden ayrılması ile artan entropi faktöründen kaynaklanır.

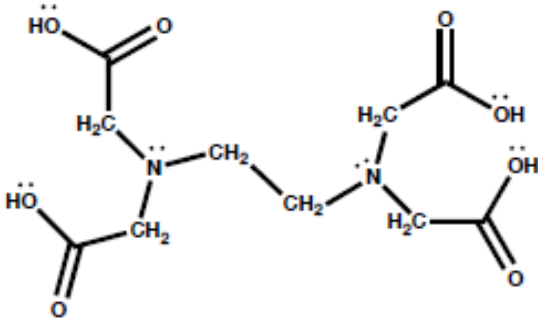
Örnekler

1. Vitamin B₁₂

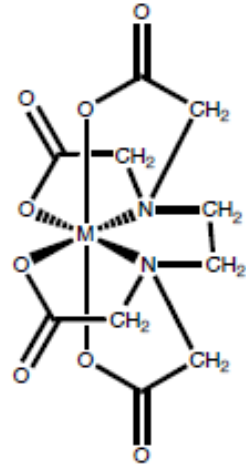
Kobalt düzlemsel dört uçlu liganta (heterosiklik halka sistemi “korin”) ile koordine edilir. Ayrıca üst eksenenden “5’deoksiadenosin” ligandı ve alt eksenenden “dimetilbenzimidazol” ligandı bağlanmıştır.



2. Etilenediamintetraasetik asit (EDTA).



Serbest EDTA



(M) metaline bağlanmış EDTA

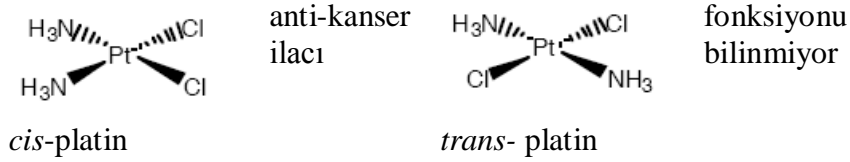
EDTA'nın bağlanması entropik olarak çok uygundur. Bir EDTA molekülünün bağlanması ile altı H₂O molekülü ayrılır.

Kullanım alanları

Geometrik İzomerler

Geometrik izomerler büyük ölçüde farklı özellikler gösterebilirler.

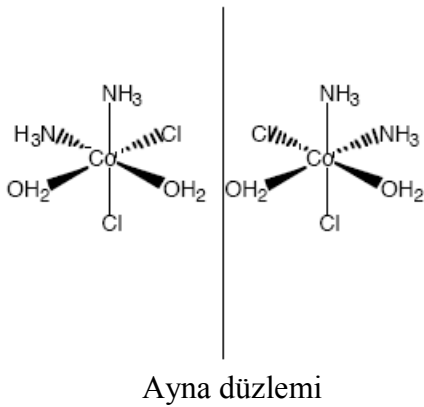
[Pt(NH₃)₂Cl₂] iki geometrik izomere sahiptir.



Optik izomerler (enantiyomerler) birbirinin ayna görüntüleri üst üste çakışmaz.

Kendi ayna görüntüsü ile özdeş olmayan komplekse “kiral” kompleks adı verilir.

Kiral moleküller kiral çevrelerde farklı özellikler gösterirler (insan vücudunda olduğu gibi).



Koordinasyon komplekslerinde d-elektron sayımı

Metallerin d-elektron sayımı = grup numarası (periyodik çizelge) – metalin yükseltgenme basamağı

1. Yükseltgenme basamağını bulma:

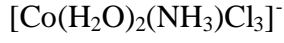
[Co(NH₃)₆]³⁺ kompleksinde Co için

NH₃ nötraldir, bu nedenle Co +3 olmalıdır

2. d-sayımı 9-3 = 6 dır

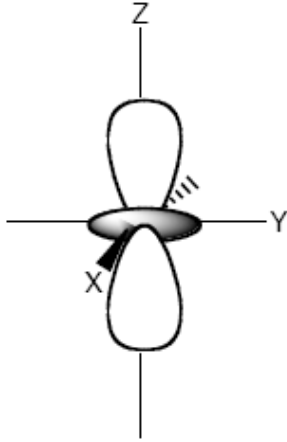
d⁶

d-sayımı için uygulama

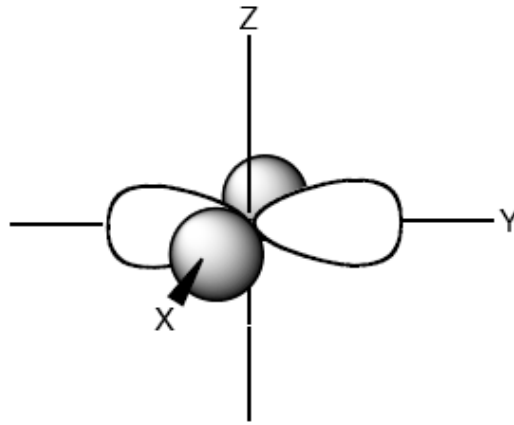
d Orbitalleri

Beş d orbitali vardır: d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}

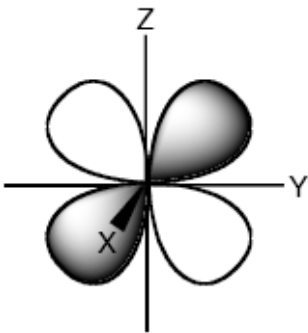
Bunların şekillerini çizmeniz gerekebilir.



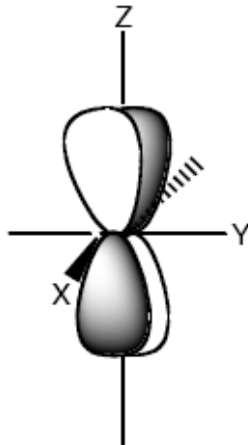
d_{z^2} z ekseninde maksimum genliğe ve xy düzleminde bir halkaya sahiptir.



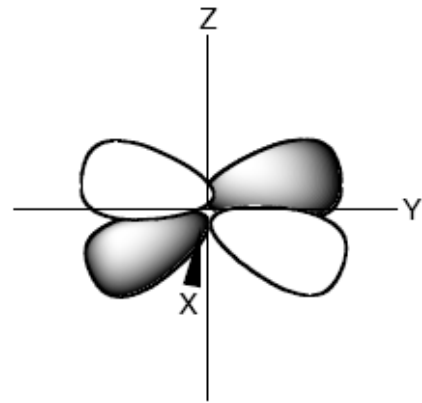
$d_{x^2-y^2}$, x ve y ekseninde maksimum genliğe sahiptir.



d_{yz} , y ve z ekseninde 45° lik açıda bir maksimuma sahiptir.



d_{xz} , x ve z ekseninde 45° lik açıda bir maksimuma sahiptir.



d_{xy} , x ve y ekseninde 45° lik açıda bir maksimuma sahiptir.

