



BIYOKİMYA

Yrd.Doç.Dr.Filiz BAKAR ATEŞ
Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi
Biyokimya Anabilim Dalı



Basit Oksijenli Organik Bileşikler

ALKOLLER

- OH- grubu içeren bir grup organik bileşiğin genel adıdır.
- OH- grubu -1 değerliklidir.
- Bir OH- grubu içeren alkanların genel formulu C_nH_{2n+1}
- Alkolün fonksiyonel grubu, sp^3 tip hibritleşmiş C atomuna bağlı OH- grubudur.

- OH- grubunun bağlandığı C atomuna göre, alkoller; primer, sekonder ve tersiyer alkoller olarak adlandırılır.

Alkollerin Adlandırılması

A. IUPAC Sistemine Göre,

Alkolün bağlı olduğu C numarası da söylenerek sonuna "-ol" eki getirilir.



B. Küçük molekül ağırlıklı ve günlük yaşamda çok kullanılan alkollerin adlandırılmasında, genel olarak yapıyı meydana getiren alkil grubu sonuna "alkol" eki getirilir.

Metil alkol, Etil alkol gibi.

C. Alkollerin yapısında birden fazla OH- grubu bulunabilir. Molekölün sonuna getirilen -ol eki öncesinde, OH- grubu sayısı belirtilirç,

$\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH} \rightarrow \text{Etan-1,2-diol (Etilen glikol)}$

Alkollerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

1. Yapısında bulunan OH- grubu, molekülün polar olmasını sağlar.
2. Çözünürlük: C zincirine karşın, polar OH-grubu varlığı molekülün suda çözünürlüğünü sağlar.

Kısa C zincirli (metanol, etanol) → ✓

Bütanol → ≈

>5 C'lu (pentanol) (polar yan grup taşııyorsa) → ↓

3. Kaynama noktaları yüksektir.

4. Alkoller OH- grupları sayesinde asit ya da bazik özellik gösterebilirler.

5. Alkoller oksidasyona uğradıklarında, OH-grubunun moleküldeki yerine göre aldehid, keton ya da karboksilik asitleri verebilirler.

FENOLLER

- -OH grubu taşıyan tek aromatik halkalı bileşiklerdir.

- Fenol moleküllerinin yapısı alkole benzer.
- Hafif asit karakterlidir.
- Oda ısısında suda çok az, organik çözücülerde iyi çözünür.
- Seyreltik çözeltisi antiseptiktir; yoğun çözeltileri korroziftir.
- Aspirin gibi bazı ilaçların imalinde sentez maddelerinden biridir.

ETERLER

- Oksijene bağlı alkil gruplarından oluşur.
- Grubun temel öđesi, dietileter'dir.
- Ayrıca;
 - etilenoksit; polimer eldesinde
 - dimetil eter; aerosollerde itici olarak
 - anisol; anason çekirdeđinin temel yađı
 - dioksan; halkalı eter

Eterlerin Adlandırılması

- Uzun zincir esas alınır.

- Polieterler; birden çok eterin birbirine bağlanması ile oluşur.
 - a. Polietilen glikol
 - b. Halkalı eterler
- Her ikisi de en küçük eter olan "etilenoksit"ten elde edilir.

- Etilenoksit; saf hali ile, bakteri ve mantarlara etkili bir gazdır.
- Isı ile zarar görecektir maddelerin sterilizasyonunda kullanılır.

- Etilen oksitten elde edilen etilen glikol; antifiriz ve polyester eldesinde kullanılır.

Polietilen glikol (PEG)

- Etilen glikolden elde edilir.
- $:H - (CH_2 - CH_2 - O)_n - H$
- Su, metanol, benzende çözünür.
- Non-toksik
- Deri pomadlarının temel maddesidir.
- Laksatif etkilidir.

- Pegilasyon adı verilen işlemle, PEG molekülüne uzun zincirli protein vb. moleküller bağlanabilmektedir.
- Bağlı moleküller yapıdan çok yavaş uzaklaşarak serbest kalabildiklerinden, bu etkiden yararlanılarak uzun süre etkili ya da toksik etkisi azaltılabilen ilaçların eldesinde kullanılırlar.
- Örnek; Viral hepatit tedavisinde kullanılan PEG-interferon alfa, PEG-filgrastim gibi

Karbonil Gruplu Bileşikler

Karbonil Gruplu Bileşikler

1. Aldehid ve Ketonlar

- $C=O$ fonksiyonel grubuna sahip organik bileşikler
- C'un oksijen ile paylaştığı elektron çifti dışında iki elektronu daha vardır.
- Bu elektronların farklı gruplara bağlanması ile değişik fonksiyonel gruplar ortaya çıkar.

Aldehitler

- Bir $C=O$ grubu ve bu grubun C 'una bağlı en az bir H atomu içerir
- 19.yy Justus von Liebig
- Alkol Dehidrogenaz
- $R-CH=O$ genel formül

Ketonlar

- R grubu taşıyan $C=O$ grubu, ikinci bir C atomuna bağlıdır.
- Sekonder alkollerin lokal oksidasyonu sonucu elde edilirler.

Aldehid ve Ketonların İsimlendirilmesi

- 1. IUPAC sistemine göre;

Aldehit molekülünde; $C=O$ grubunun bağlı olduğu yapı önce bir hidrokarbon olarak adlandırılır ve sonuna "-al" son eki getirilir.

$C=O$ grubu fonksiyonel gruptur.

Yan gruplar varsa, $C=O$ karbonundan başlayarak numara verilir.

- Keton grupları adlandırılırken $C=O$ grubuna en küçük numara verilir.
- Molekül bir hidrokarbon olarak adlandırılır. Sonuna "-on" son eki getirilir.

- Ya da ketonlar, $C=O$ grubuna bağlı R grupları olarak kabul edilirler.
- Alfabetik sıra ile alkil grupları okunur, sonuna "keton" kelimesi eklenir.

Etil,metil keton

- Ya da keton molekülünde $C=O$ grubuna bağlı kısa zincir yan grup, uzun zincir esas grup olarak kabul edilir, sonuna "-on" eki getirilir.

Örnek; Metil propanon

Metanal (Formaldehit)

- En basit aldehittir.
- CH_2O kimyasal formulu
- Saf halde gazdır, sudaki karışımı formalin çözeltisi olarak satılır.

Metanal (Formaldehit)

- Reaktandır, boya ve ilaç imalinde kullanılır
- İnsektisit
- Anatomi lab kadavraların bozulmadan saklanması için kullanılır.

Aromatik Aldehitler

- Aldehit grubuna benzen halkası bağlı bileşiklerdir.
 - Halkaya bağlı yan gruplara göre özellikleri değişir
 - Özel kokuları vardır
- Cinnamaldehyde (3-fenil-2-propenal) Tarçın kokusu
- Vanillin (4-hidroksi-3-metoksi-benzaldehit)

Ketonlar

- Sekonder alkollerin oksidasyonu sonucu elde edilirler.

Aseton

- Bilinen en eski ketonlardandır
- Satürn ispiertosu

Karboksilli Asitlerin Adlandırılması

- IUPAC sisteminde, COOH grubu C'ü 1 numaralı karbon olarak kabul edilir.
- Bir hidrokarbon olarak adlandırılan molekülün sonundaki son ek kaldırılır ve yerine “-oik asit” son eki getirilir.
- Fonksiyonel grubu taşıyan C'a α -C'ü denir. Diğer C atomları da β , γ şeklinde adlandırılır.

- Bazı moleküllerde COOH grubu birden fazla olabilir.
- Dikarboksilik asitler
- Okzalik asit, Malonik asit, Süksinik asit vb.

- Karboksilik asitler, doğada yaygın olarak bulunurlar.
- Yağ asitleri (lipidler)olarak bilinen molekül grubunda katı ve sıvı yağların önemli bir kısmını oluştururlar.

Karboksilli Asitlerin Fiziksel Özellikleri

- ✓ 1-10 arası C içeren karboksilik asitlerin homolog dizilerinin kaynama noktaları ile molekül büyüklükleri arasında belirgin bir uyum vardır
- ✓ Erime noktaları aynı düzende değildir.
- ✓ Düz zincirli asitler, aynı sayıda C içeren dallı zincirli asitlere ve bir C daha az içeren homolog komşusuna göre daha yüksek erime noktasına sahiptir.

Karboksilli Asitlerin Fiziksel Özellikleri

- ✓ İntramoleküler çekim gücündeki bu belirgin farklılıklar, kristal oluşumunda da gözlenir.

Yağ asitlerinde

- ✓ doymamış olanlar, doymuş olanlara göre
- ✓ Cis formları, trans formlarına göre daha düşük erime noktasına sahiptir.

Karboksilli Asitlerin Fiziksel Özellikleri

- ✓ Oksijen içeren fonksiyonel gruba sahip bileşikler içinde; karboksilli asitler, 2 H bağı yapabildiği için, benzer moleküler yapıdaki diğer organik bileşiklere göre daha yüksek kaynama noktasına sahiptir.

Karboksilli Asitlerin Kimyasal Özellikleri

- ✓ pKa değerleri, etanol ($pK_a=16$) vb alkollere oranla çok daha düşüktür.
- ✓ Moleküllerin asit etkisi fazla !!!

Karboksilli Asitlerin Kimyasal Özellikleri

- Moleküllerin asit etkisinin artmasında COOH grubuna komşu yan grupların da önemi vardır.
- Örnek: Karboksilli asitlerde $-\text{OH}$ grubuna komşu bir $\text{C}=\text{O}$ grubunun bulunması, $-\text{OH}$ grubu H'inin asit özelliğinin artmasını sağlar.

Karboksilli Asitlerin Kimyasal Özellikleri

- pKa Kavramı
- Bu reaksiyon, termodinamik olarak daha kararlı tarafa ilerler ve rx'un şiddeti her iki taraftaki bileşiklerin taşıdığı enerji farkına bağlıdır.

Karboksilli Asitlerin Kimyasal Özellikleri

- Karboksil grubu ve Karboksilat anyonunun her ikisi de rezonans kararlılığına sahiptir.
- Karboksilat anyonunun iki benzer hibriti ortamda eşit miktardadır ve C - O bağları eşit uzunluktadır.
- Bu stabilizasyon, belirgin bir şekilde molekülde asiditenin artışını sağlar.
- Bu rezonans, karboksilli asitlerin asit etkisinin ortaya çıkışında en büyük etkendir.

ESTERLER

- Organik asitlerin fonksiyonel grubu olan COOH gruplarında bulunan H atomu yerine herhangi bir C grubunun geçmesi ile oluşurlar.

Esterler

- Esterleşme adı verilen özel bir kondensasyon rx'u ile elde edilirler.
- Eşit miktarda organik asit ve alkol rx'a girer
- Fischer esterleşme reaksiyonu olarak bilinir.

Esterler

- Açıl halojenürler ile alkollerin rx'u ile elde edilebilirler
- Organik asit tuzlarının, alkil halojenürler ile verdiği süstitüsyon rx'ları ile elde edilebilirler

Esterlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

- Esterler, doğada bitki ve hayvanlarda yaygın bulunur
- Kendilerine özgün kokuları nedeni ile yapay tatlandırıcılar ve aroma sanayinde kullanılır

Esterlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

- Hem asit hem baz katalizli rx'larda H_2O , esterler için bir nükleofil olarak görev yapmaktadır.
- Asit katalizli hidroliz; Fisher esterleşme rx'unun tersidir.

Esterlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

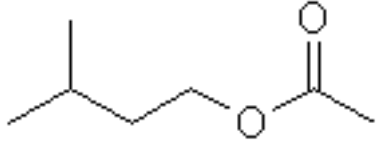
- Baz katalizli hidroliz; sabunlaşma olarak bilinir.
- Sabunlaşma, Fisher esterleşme rx'unun tersine irreversibldir; çünkü, rx sonunda karboksilat tuzu oluşur.
- Sabunlar, uzun zincirli ($C_8 - C_{20}$) yağ asitlerinin tuzlarıdır.

Esterlerin Kullanım Alanları

1. Gıda sanayinde şekerleme ve unlu besinlerin imali
2. Muz aromasının bileşenlerinden izoamil asetat, arılar için feromondur
3. Bir halkalı ester olan 6-dodeken-4-olid siyah kuyruklu geyikler için iletişim kokusu
4. Laktonlar, beyaz karıncaların zehirlerinde bulunur
5. Lokal anestezikler p-amino benzoik asit esterleri

Esterlerin Kullanım Alanları

- Esterler arasında toksik etkili olanlar da vardır.



Amil asetat

- Muz yağında bulunur
- Keskin muz kokuludur
- İyi bir çözücüdür
- Yanıcıdır
- Tadılırsa, uzun bir süre tat alma duyusunu ortadan kaldırır, dilde yaralara neden olur.
- Koklanması halinde, baş ağrısı, mide bulantısı, mukozada irritasyon, bilinç kaybına neden olur.
- Yüksek konsantrasyonu narkotik etkilidir

Basit Sülfür Bileşikleri

- Kükürtlü bileşikleri 3 grup altında incelemek mümkündür:

1. Tiyoller (Merkaptanlar)

2. Sülfürler

3. Disülfidler

1. Tiyoller (Merkaptanlar)

1. Tiyoller

- Organik molekülde -OH grubu yerine -SH grubu bağlanması ile oluşan bileşiklerdir (R-SH).
- Molekülün fonksiyonel grubunu "*sülfidril grubu / tiyol grubu*" adı verilen bu -SH grubu oluşturur.

Tiyollerin Adlandırılması

A. IUPAC sistemine göre molekülü oluşturan hidrokarbon alkolde olduğu gibi isimlendirilir. Molekülün sonuna "-tiyol" son eki getirilir.

1-bütantiyol $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{SH}$

1,3-hekzanditiyol $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CHSH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{SH}$

Tiyollerin Adlandırılması

B. Molekülü oluşturan hidrokarbonun sonuna "*-sülfidril*" eki getirilir.

Propil sülfidril $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{SH}$

C. Molekülü oluşturan hidrokarbonun önüne "*merkapto-*" ön eki ya da sonuna "*-merkaptan*" son eki getirilir.

Merkaptoetan / Etil merkaptan $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{SH}$

1,2,4-trimerkaptoheksan / Hekzil-1,2,4-trimerkaptan

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CHSH} - \text{CH} - \text{CHSH} - \text{CH}_2 - \text{SH}$

2. Sülfürler

- +2 değerlikli sülfid iyonuna iki organik molekül grubunun bağlanması ile oluşurlar.
- Tiyoeterler olarak da bilinirler.
- R - S - R moleküler yapısında
- İtici kokulu bileşikler (soğan, sarımsak, petrol ürünleri)

2.Sülfürler

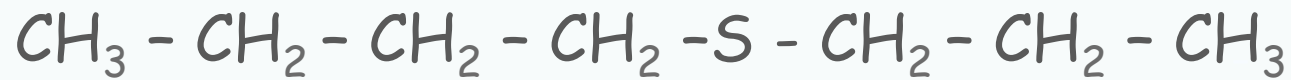
Sülfürlerin Adlandırılması:

1. IUPAC sisteminde molekülde kükürte bağlı en uzun zincir ana zincir olarak kabul edilir. Bu ismin önüne diğer karbon grubu kükürtün bağlandığı C numarası "tiyo"eki ile birlikte yazılır.

1-propiltiyobutan $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{S} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$

3-metil-1-metiltiyobutan $\text{CH}_3 - \text{S} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}_3$

2. Molekülde alfabetik ya da bazı bilim adamlarına göre büyükten küçüğe sıralanmış kükürte bağlı alkil gruplarının sonuna **sülfid**, **sülfür** ya da **tiyoeter** son eki getirilir.



Propil - butilsülfid / Propil-butilsülfür / Propil-butiltiyoeter

3. Disülfidler

- Sülfidril grubuna sahip moleküllerin bu fonksiyonel gruplarının oksidasyona uğratılıp kovalent bağlar ile kükürtlerinin birbirlerine bağlanmaları sonucu disülfid köprüleri (S-S bağları) ve disülfidler oluşur.



Biyolojik sistemlerde protein yapılarının şekillenmesi ve moleküllerin fonksiyonlarını yerine getirmesinde bu bağlar önemli rol oynarlar.

Disülfid köprüleri, proteinlerin üçüncül yapılarının oluşmasında etkilidir.

- Disülfidlerin Adlandırılması

IUPAC sistemine göre, tiyo ekinin önüne di- öneki getirilir.

- Sulfürlerin değişik kademelerdeki oksidasyonları sonucu "sülfoksit"ler ve "sülfon"lar meydana gelir.

Oksijenli Organik Bileşiklerin Kükürt Analogları

- S ve O periyodik cetvelde aynı grupta olduklarından benzer bağlanma gösterirler.
- Oksijen analogu bileşikler eter, asetal, ester"lerde oksijen yerine bir kükürt geçmesi ile "tiyoeter, tiyoasetal, tiyoester"ler oluşur.
- Bir alkolün kükürt analoguna "merkaptan / tiyol" adı verilir.

CH_3OH Metanol / Metil alkol

CH_3SH Metantiyol / Metil merkaptan

- Eterlerin kükürt analogu "sülfit"lerdir.

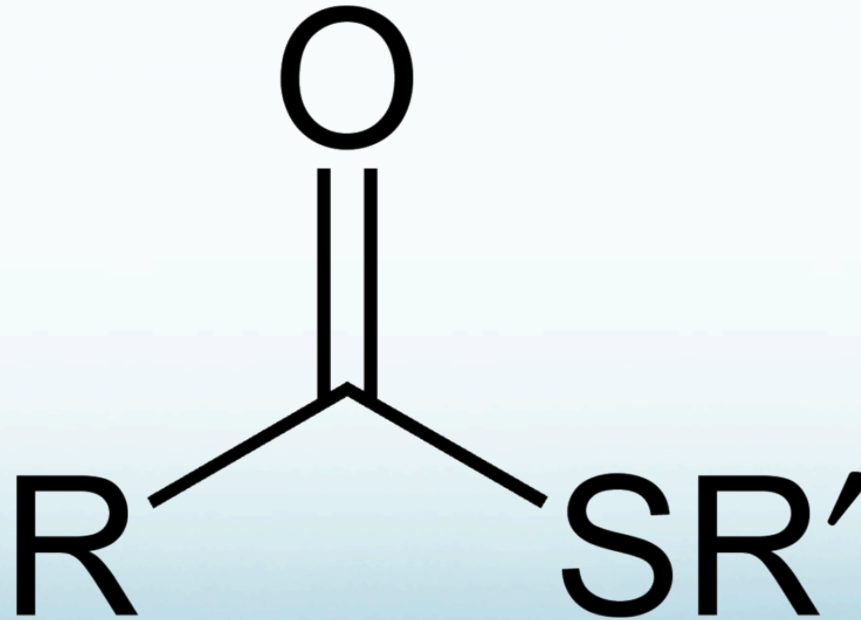
$\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_3$ Dimetil eter

$\text{CH}_3 - \text{S} - \text{CH}_3$ Dimetil sülfit

- Peroksitlerin kükürt analogu disülfitlerdir

$\text{C}_2\text{H}_5\text{SSC}_2\text{H}_5$ Dietil disülfit

- Tiyoesterler, bir sülfidrilin (R-SH) su açığa çıkararak bir organik asitin karboksil grubuna (R-COOH) bağlanması sonucu oluşurlar.



- Tiyoester bağı, tüm canlılarda canlıya enerji sağlayan ATP molekülündeki fosfat bağına benzer, yüksek enerjili bir bağdır.
- Peptidler, yağ asitleri, steroller, porfirinler, vb içeren hücre bileŐenlerinin çoğunun sentezine katılır.

- Hücrede yaşam için çok önemli bir bileşik olan **Koenzim A**, organik bileşiklere tiyoester bağı ile bağlanır.
- Koenzim A'nın tiyol grubu, asetik asitin karboksil grubu ile "Asetil KoA", yağ asitleri ile "yağ Açil KoA" vermek üzere rx'a girer.

Kaynaklar

- General, Organic and Biochemistry, Eighth Edition, Katherine J. Denniston
- A Laboratory Manual for General, Organic and Biochemistry, Henrickson&Byrd&Hunter