# Biyomoleküllerde en yaygın görülen bağlar

**TABLE 1–1 Strengths of Bonds Common in Biomolecules**

| *Type of bond* | *Bond dissociation energy* (kJ/mol)* | *Type of bond* | *Bond dissociation energy (kJ/mol)* |
|---|---|---|---|
| **Single bonds** | | **Double bonds** | |
| O—H | 470 | C═O | 712 |
| H—H | 435 | C═N | 615 |
| P—O | 419 | C═C | 611 |
| C—H | 414 | P═O | 502 |
| N—H | 389 | | |
| C—O | 352 | **Triple bonds** | |
| C—C | 348 | C≡C | 816 |
| S—H | 339 | N≡N | 930 |
| C—N | 293 | | |
| C—S | 260 | | |
| N—O | 222 | | |
| S—S | 214 | | |

*The greater the energy required for bond dissociation (breakage), the stronger the bond.

# Yaşamın Kimyasal Temelleri

Biyokimya biyolojik form ve fonksiyonları kimyasal terimlerle açıklamayı hedeflemektedir.

**İnsan yaşamı ve sağlığı için gerekli elementler tablosu**

Bulk elements
Trace elements

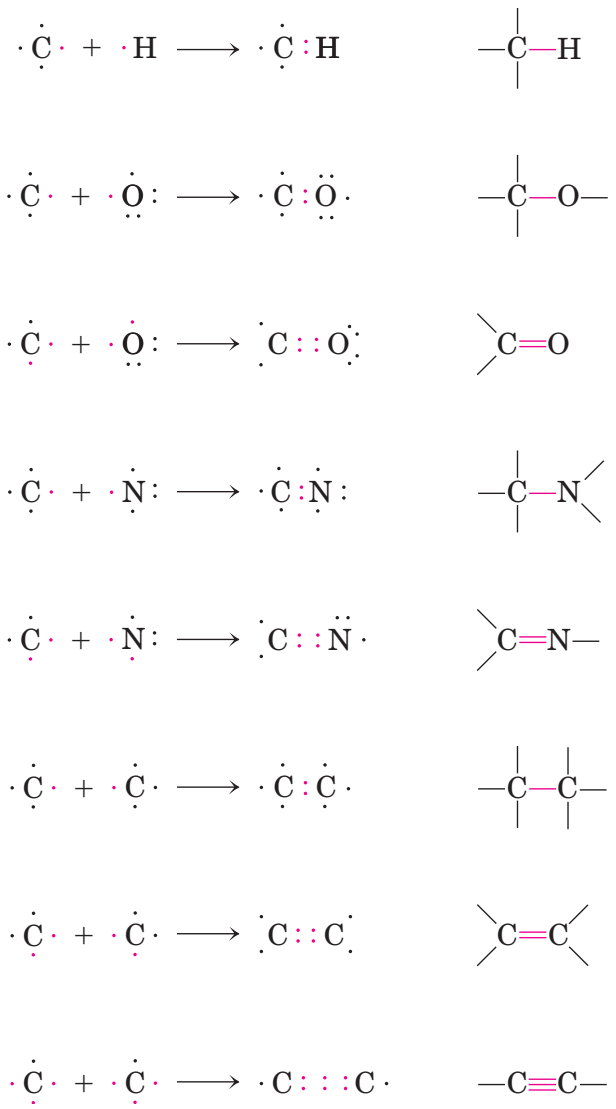
| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 H | | | | | | | | | | | | | | | | | 2 He |
| 3 Li | 4 Be | | | | | | | | | | | 5 B | 6 C | 7 N | 8 O | 9 F | 10 Ne |
| 11 Na | 12 Mg | | | | | | | | | | | 13 Al | 14 Si | 15 P | 16 S | 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 | | | | | | | | | | | | | | | | |

Lanthanides
Actinides

Turuncu elementler: hücre ve dokuların yapısal komponentleridir ve gram ölçüsünde günlük diyetle alınması gereklidir.

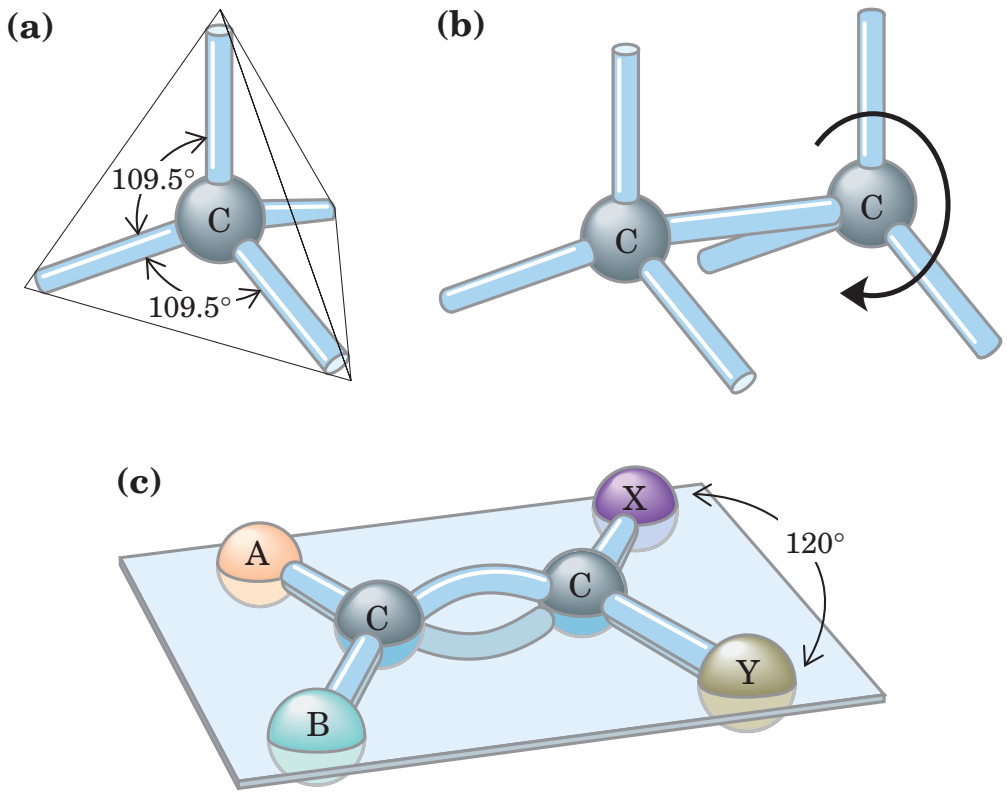
Sarı Elementler: trace elementler olarak bilinir. Günlük birkaç mg Fe, Cu ve Zn ve diğerlerinden daha az miktar alınması gereklidir.

**Karbon atomu diğer 4 karbon ataomu ile tekli kovalent bağ**
**Çift bağ ve 3lü bağ yapabilme kapasitesi ile biyoloji için önemlidir.**



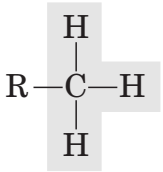
**Kabon Bağı Geometrisi**

a) **Tetrahedral yapı :** 2 bağ arası 109,5 C , ort. Bağ uzunluğu 0.154 nm
b) **Karbon-karbon tekli bağ etan molekülünde ($CH_3CH_3$) olduğu gibi serbest dönebilmektedir.**
c) **Çift bağ daha kısadır ve serbest dönüşlere izin vermez.** Bağ uzunluğu 0.134 nm

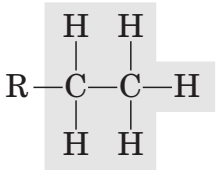


# Biyomoleküllerdeki bazı fonksiyonel gruplar

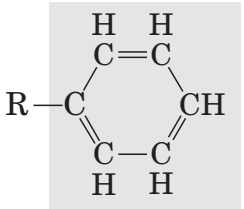
Methyl



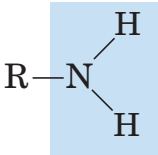
Ethyl



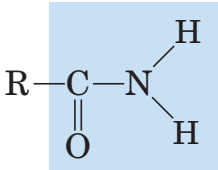
Phenyl



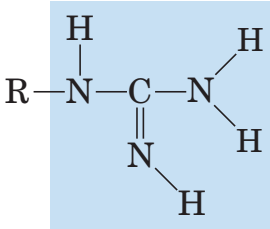
Amino



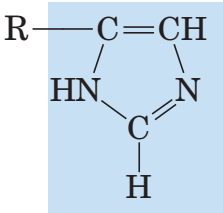
Amido



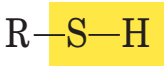
Guanidino



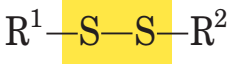
Imidazole



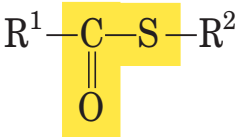
Sulfhydryl



Disulfide



Thioester



Carbonyl (aldehyde) $R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-H$

Carbonyl (ketone) $R^1-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R^2$

Carboxyl $R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O^-$

Hydroxyl (alcohol) $R-O-H$

Ether $R^1-O-R^2$

Ester $R^1-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-R^2$

Anhydride (two carboxylic acids) $R^1-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R^2$

Phosphoryl $R-O-\overset{\overset{O^-}{|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{P}}-OH$

Phosphoanhydride $R^1-O-\overset{\overset{O^-}{|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{P}}-O-\overset{\overset{O^-}{|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{P}}-O-R^2$

Mixed anhydride (carboxylic acid and phosphoric acid; also called acyl phosphate) $R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-\overset{\overset{O^-}{|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{P}}-OH$

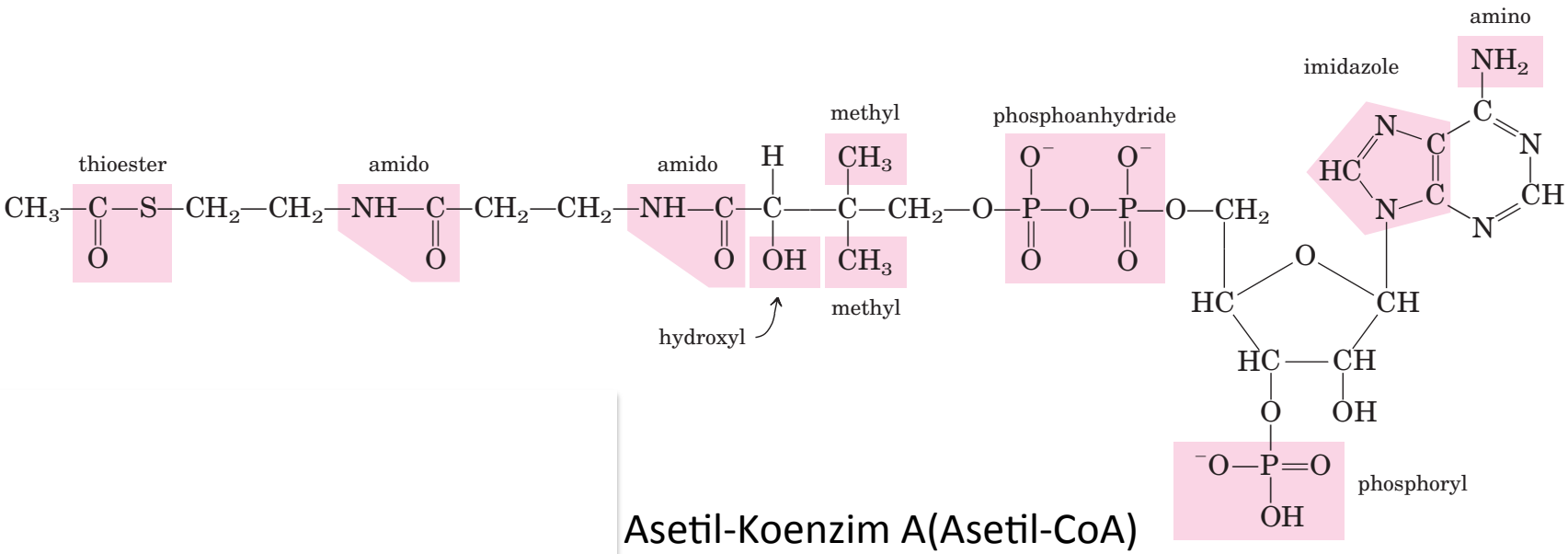
## Tek bir biyomoleküldeki fonksiyonel gruplar

Biyomoleküllerin çoğu hidrokarbon türevleridir.

Hidrojen atomları farklı organik bileşikler oluşturmak üzere fonksiyonel gruplarla yer değiştirir.



Fonksiyonel gruplar kendi kimyası ve rxnuna sahiptir.




Asetil-Koenzim A(Asetil-CoA)

**Bir bileşiğin kimyasal özelliği**

1) Fonksiyonel gruplarının kimyası
2) 3 boyutlu yapısı tarafından belirlenir.

Hücre içinde;
aminoasitler, nükleotidler, monosakkaritler ve bunların türevleri ve bitkilerde sekonder metabolit denen **küçük moleküller**

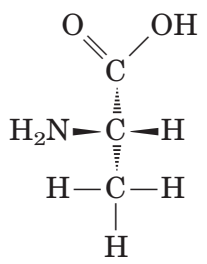
Hücrenin temel içeriğini oluşturan **makromoleküller** olarak tanımlanan proteinler, nükleik asitler, yağlar ve şekerler oluşturmaktadır.

**TABLE 1–2 Molecular Components of an *E. coli* Cell**

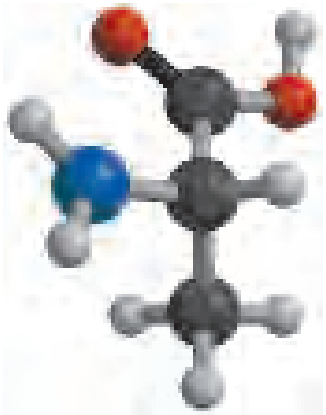
| | *Percentage of total weight of cell* | *Approximate number of different molecular species* |
|---|---|---|
| Water | 70 | 1 |
| Proteins | 15 | 3,000 |
| Nucleic acids | | |
| DNA | 1 | 1 |
| RNA | 6 | >3,000 |
| Polysaccharides | 3 | 5 |
| Lipids | 2 | 20 |
| Monomeric subunits and intermediates | 2 | 500 |
| Inorganic ions | 1 | 20 |

# 3 boyutlu yapısı molekülün fonksiyonu için önemlidir.

Bir molekülün fonksiyonun belirlenmesinde kovalent bağlar ve fonksiyonel gruplar kadar 3 boyutlu yapısı da öenmlidir.
3 boyutlu yapı **konfigürasyon** ve **konformasyon** ile tanımlanır



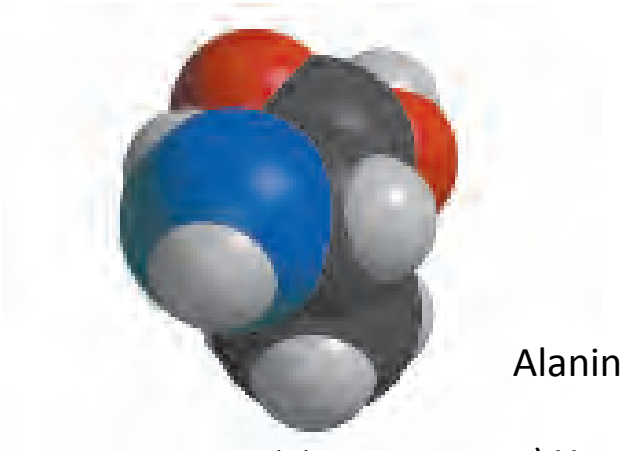

(a)



(b)

Bir molekülü oluşturan atomları 3 boyutlu uzaydaki yerleşimi molekülün **sterokimyasını** belirlemektedir.

**Steroizomer:** aynı kimyasal bağlara fakat farklı sterokimyaya sahip moleküllerdir.



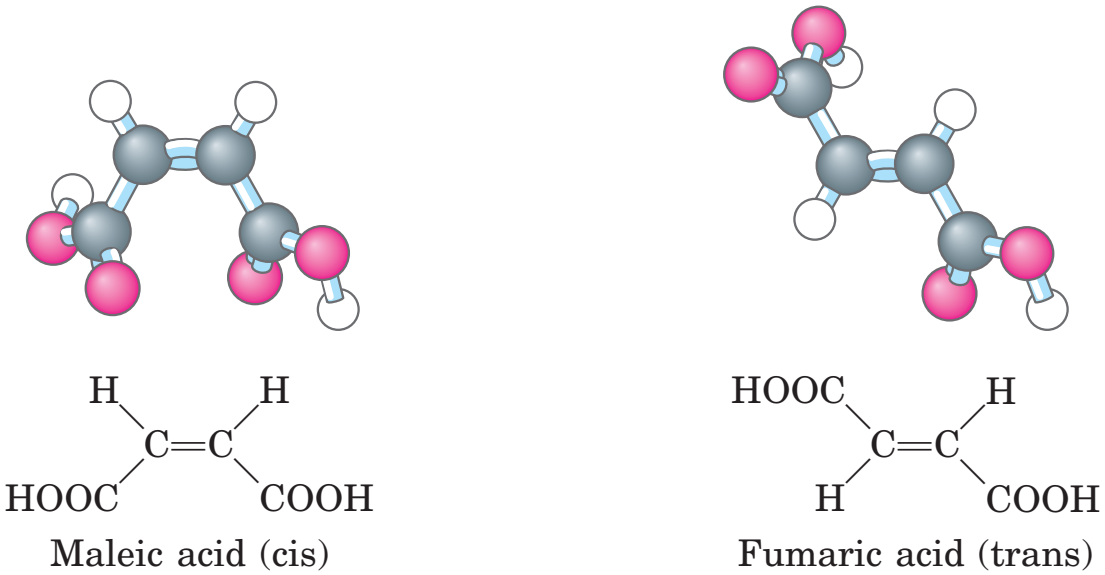
(c)

**Konfigürasyon:** atomların uzaydaki yerleşimidir.
Streoizomerlerin konfigürasyonu farklıdır

Alanin amino asidinin sterokimyasal yapısının farklı gösterimleri

a) Yapısal formül b) ball-stick model c) Space-filling model

**Konfigürasyon;**
**1) Serbest dönüşe izin vermeyen bir çift bağ**
**2) Bir kiral merkez**
**Sonucu meydana gelmektedir.**

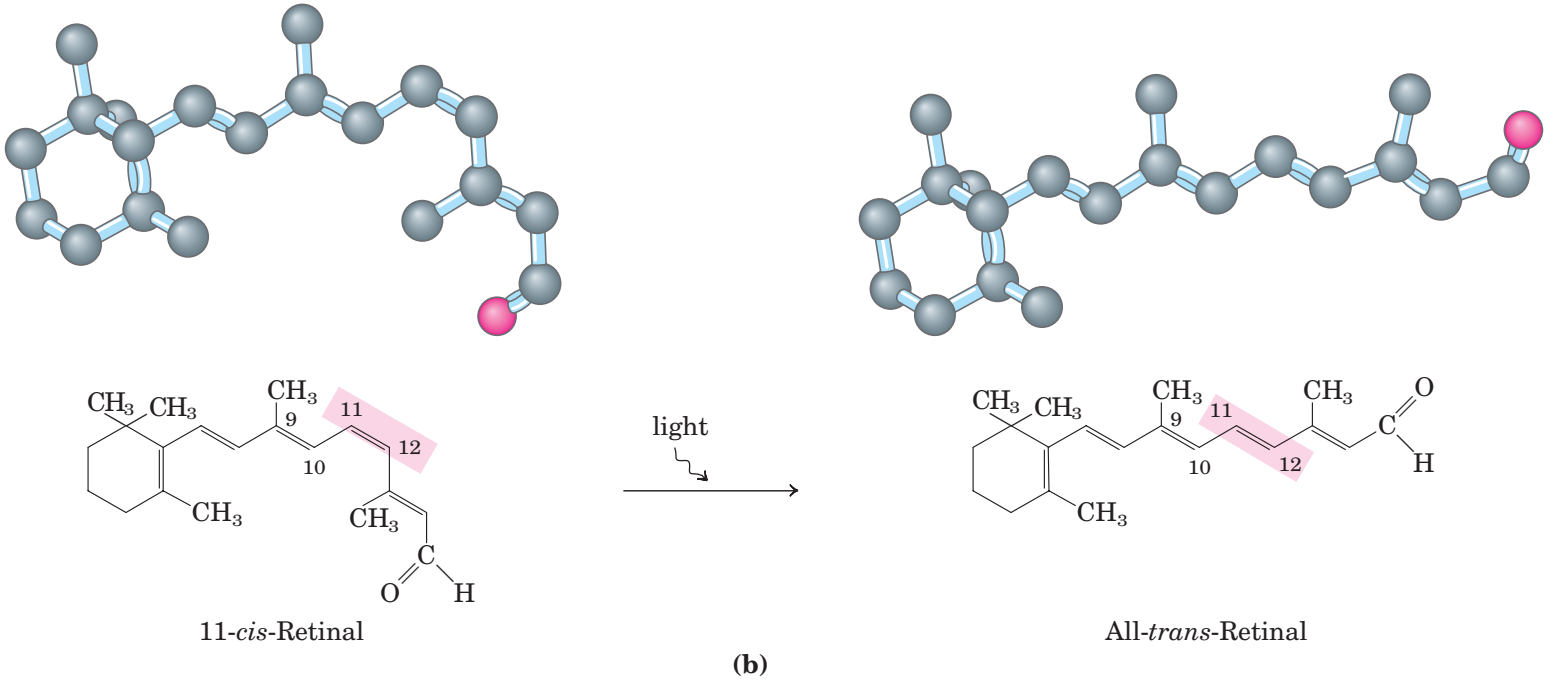



**(a)**

Cis/trans izomerleri

Konfigürasyonel izomerler bir ya da daha fazla kovalent bağı kırmadan birbirine dönüşemezler

# Retinada ışığın algılanması




**(b)**

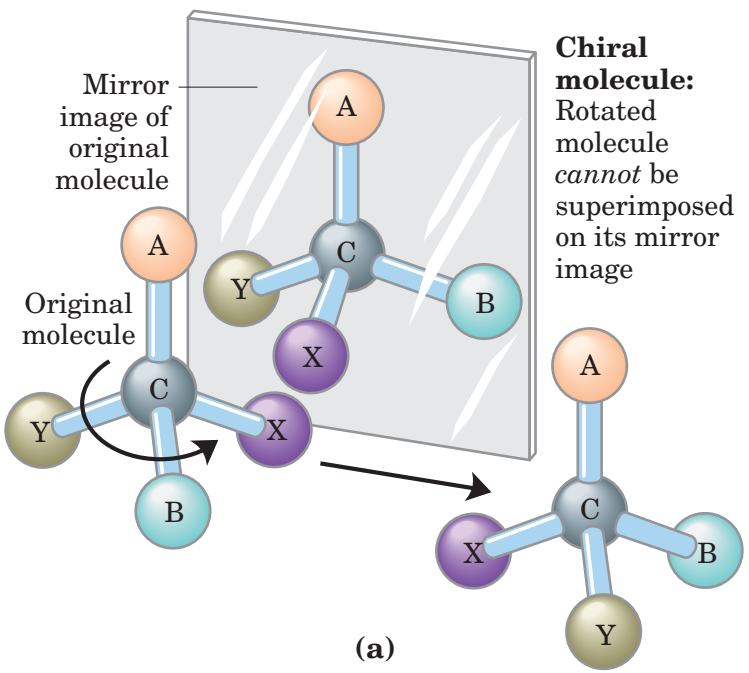
Omurgalıların retinalarında ışığı algılanması görünür ışığın 11-cis-retinal molekülü tarafından absorbe edilmesiyle başlar. Absorbe edilen ışığın enerjisi 11-cis-retinal'ı trans retinale dönüştürür. Böylece retinadaki elektriksel değişiklik sinir impulsu olarak iletilir

**Asimetrik Karbon (KİRAL Merkez):** bir karbon atomu etrafında 4 farklı grup bağlı ise bu Karbon atomuna asimetrik karbon ya da kiral merkez denmektedir.

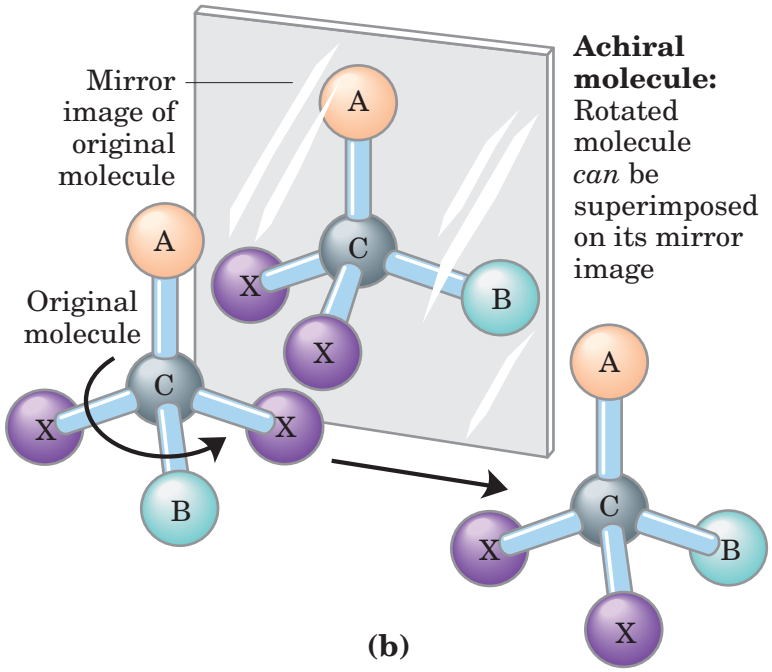
Bir kiral merkez iki steroizomerin olması anlamına gelir.

Iki ya da daha fazla kiral merkez varsao molekülün $2^n$ sayıda streoizomeri vardır.
(n: moleküldeki asşmetrik karbon ya da kiral karbon sayısı)

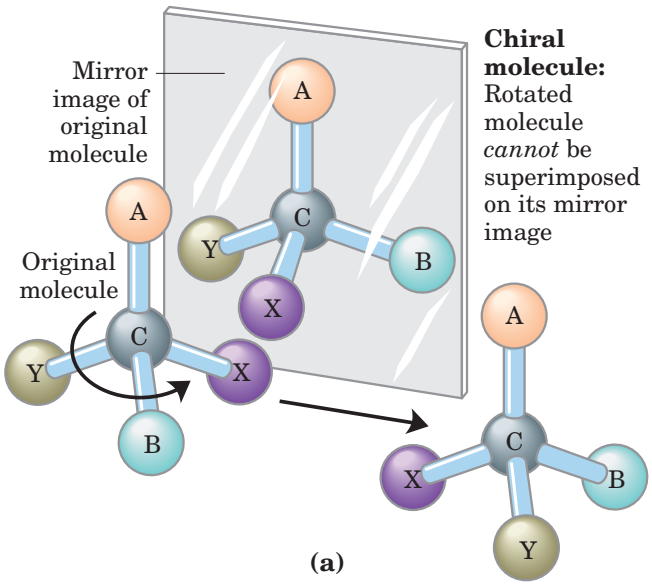
**Enantiomer:** oluşan steroizomerler birbirinin ayna görüntüsü ise bu steroizomerlere enantiomer adı verilmektedir.
Molekül saat yönünün tersine çevrildiğinde aynı görüntüsü birbiri ile çakışmamalıdır.



(a)



(b)



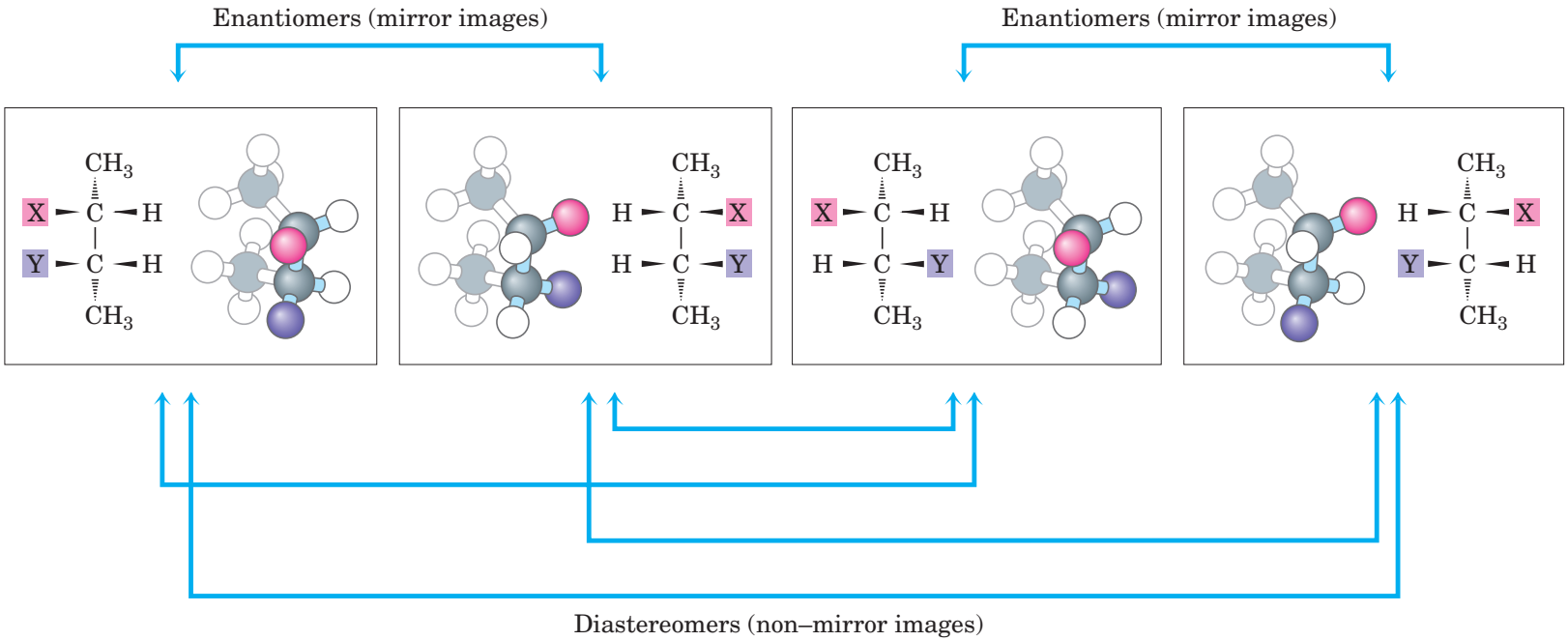

Enantiomerler kimyasal özellkiler aynı
belirli fiziksel özellikleri ve biyolojik özellikler farklıdır.

Enantiomerler çözelti içinde düzlemsel polarize ışığı
aynı derecede zıt yönelere çevirirler.

Aynı çözelti içinde enentiomerler eşit miktarda
bulunduğunda her ikisi de polarize ışığı eşit miktarda
ve zıt yönde çevireceğinden optik bir rotasyon gözlenmez.

Bu şekilde iki enantimeri eşit miktarda içeren çözeltilere
**Rasemik Karışım** denmektedir.

**Diasteromer:** Ayna görüntüsü olmayan steroizeomerlere diasteromer adı verilmektedir**.**

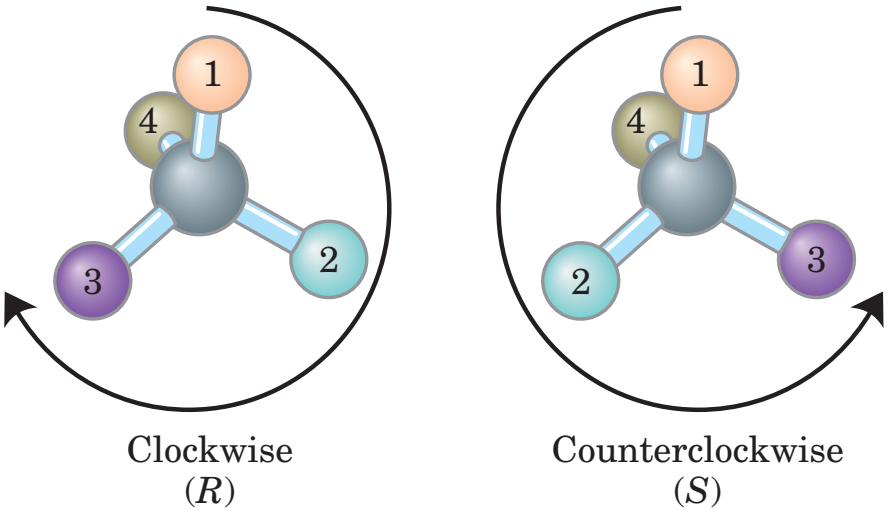


# Steroizomerlerin isimlendirilmesinde birkaç sistem kullanılmaktadır.

En sık kullanılan **RS sistemidir.** Bu sistemde kiral karbona bağlı herbir gruba bir öncelik sırası tayin edilmiştir.

$$-OCH_2 > -OH > -NH_2 > -COOH > -CHO > -CH_2OH > -CH_3 > -H$$

En yüksek öncelikli olan 1 en düşük öncelikli olan 4 olacak şekilde numaralandırılır. Numaralar takip edildiğinde saat yönünde ilerliyorsa (R) saat yönünün tersine ilerliyorsa (S) konfigürasyon olarak tanımlanmaktadır.



**DL Sistemi**

D ve L İşaretlemesi 3 C' lu kiral bir şeker olan gliseraldehit molekülü referans alınarak geliştirilmiş bir sistemdir.

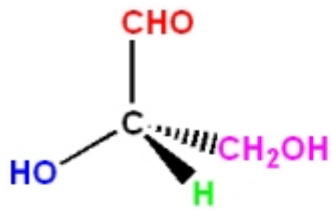
Şekerler ve Amino asitlerin de dahil olduğu birçok biyokimyasal bileşik enantiomerleri belirtmek için D ve L sistemini kullanmaktadır.

L: levorotatory (rotating to left)
D: dextrorotatory (rotating to right)

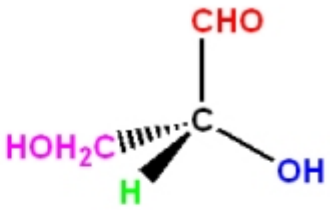
Doğal olarak meydana gelen hemen tüm biyolojik bileşikler sadece bir steroizomer formunda (D ya da L) bulunurlar.

Bitkisel ve hayvansal amino asitler , **L** izomerleridir.

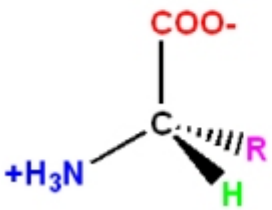
Bakteriyel hücre duvarları ve bazı pepitd antibiyotikler gibi peptidler ise D formunda amino asitler içermektedir.



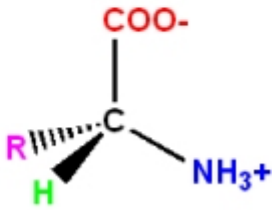
L-Glyceraldehyde



D-Glyceraldehyde

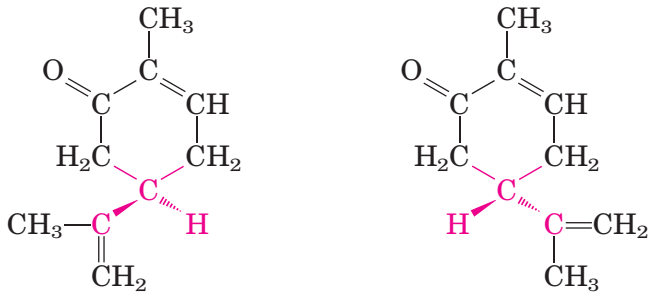


L-Amino acid



D-Amino acid

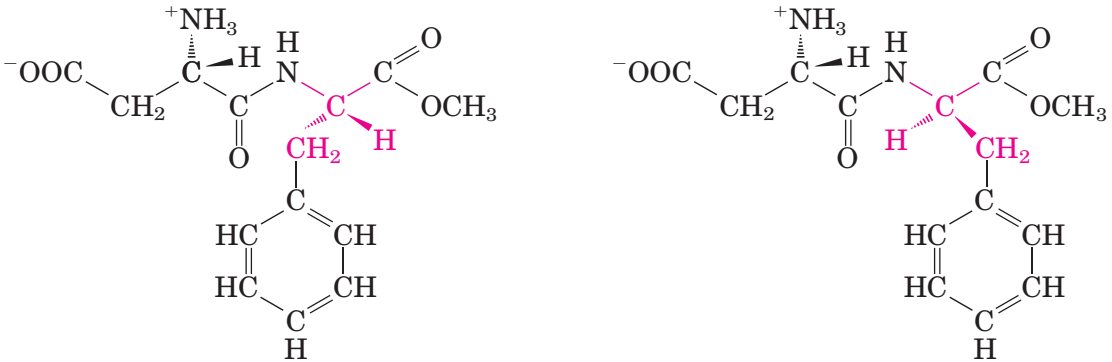
# Steroizomerlerin / Kiralitenin Önemi



(*R*)-Carvone (spearmint)

(*S*)-Carvone (caraway)

**(a)**



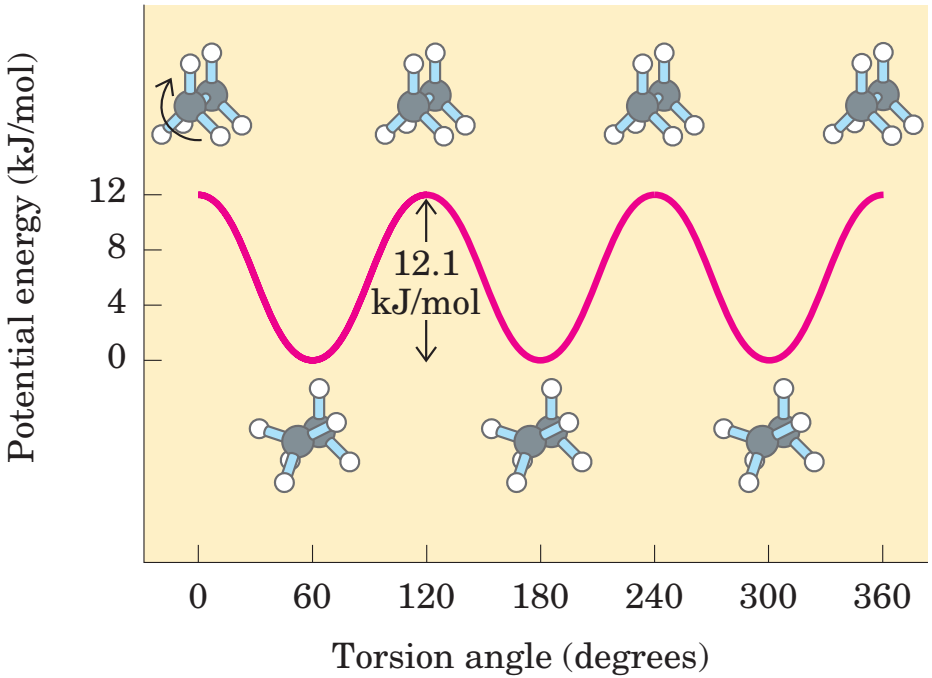
L-Aspartyl-L-phenylalanine methyl ester (aspartame) (sweet)

L-Aspartyl-D-phenylalanine methyl ester (bitter)

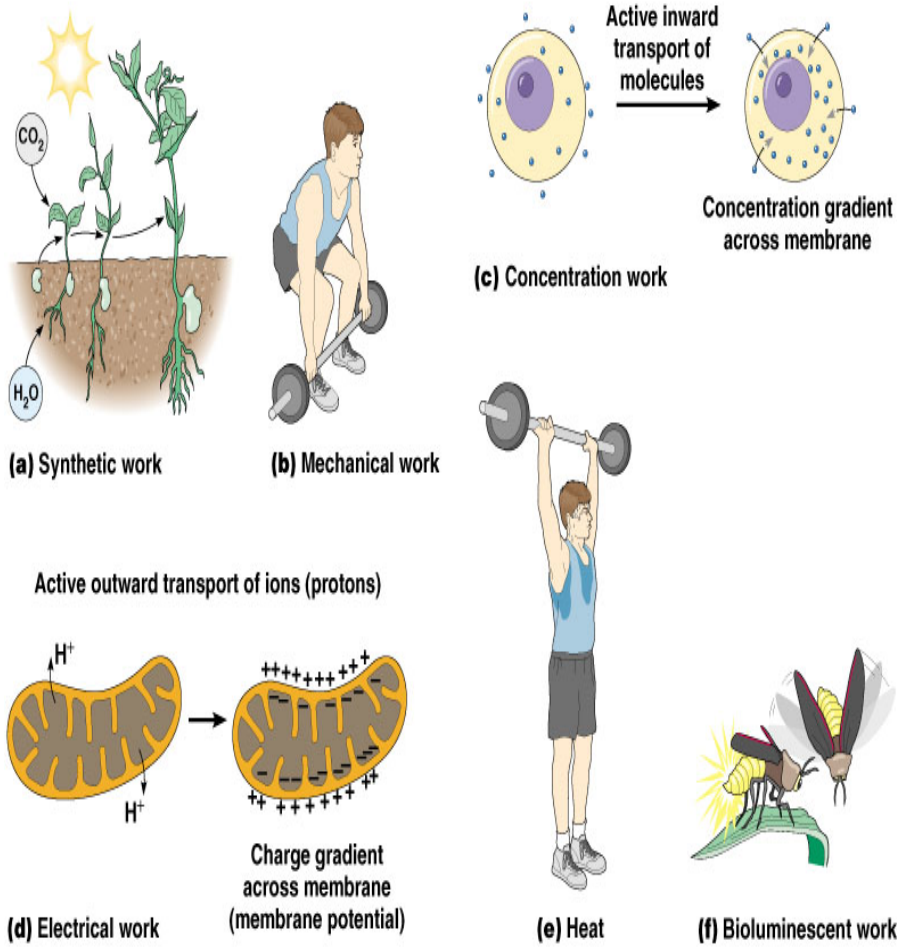
**(b)**

**Konformasyon:** C-C tek bağı etrfaındaki grupların herhangi bir bağ kırılmasına gerek olmaksızın serbest dönebilmeleri sonucu oluşan uzaysal yerleşimdir.

**Basit bir hidrokarbon olan etanolün mümkün konformasyonları**



# Yaşamın Fiziksel Temelleri




Copyright © 2003 Pearson Education, Inc., publishing as Benjamin Cummings.

Canlı hücreler ve organizmalar hayatta kalmak, büyümek ve çoğalmak için iş yapmak zorundadır.

Farklı enerji kaynaklarını biyolojik işlerde kulllanma kabiliyeti tüm canlılarda hücresel evrimin erken dönemlerinde kazanılmış temel bir özelliktir.

Canlılar farklı enerji çeşitlerini bir formdan başka bir forma dönüştürebilirler.

Basit öncül moleküllerden yüksek düzeyde yapılanmış kompleks makromolekülleri üretebilmek için kimyasal enerji kullanırlar.

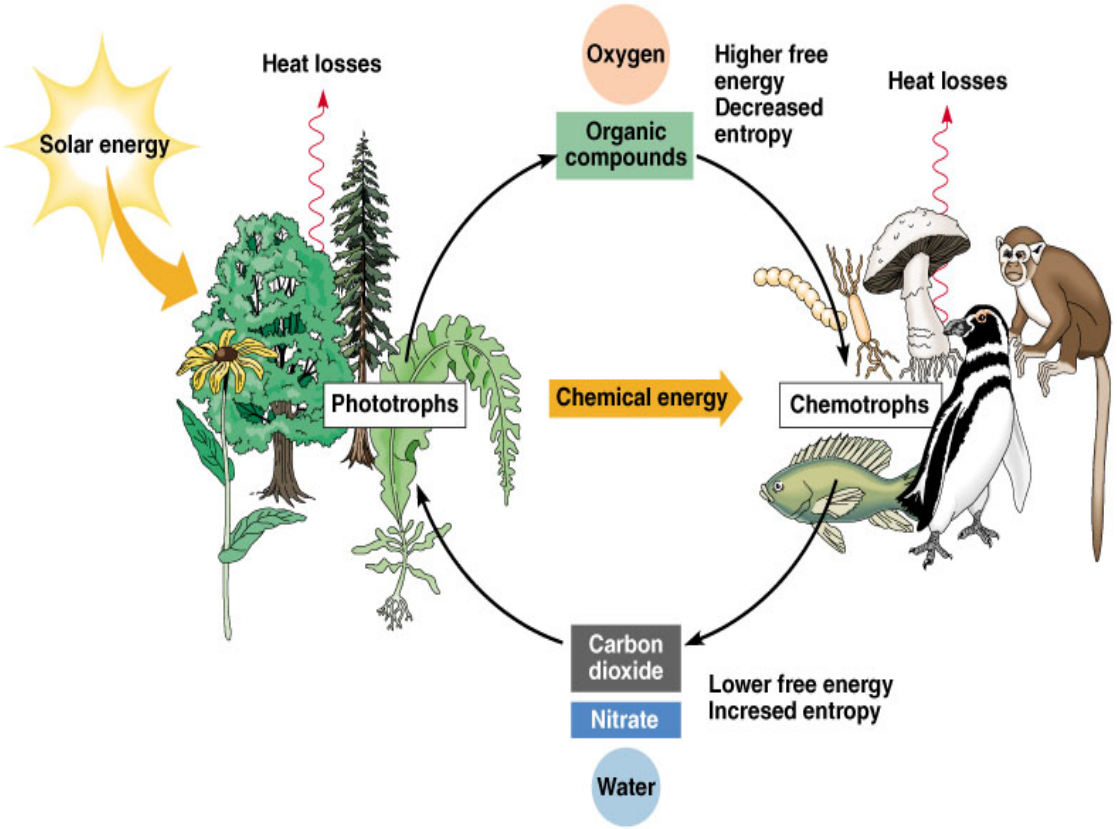
Kimyasal enerjiyi konsantrasyon gradientine, elektriksel gradiente, harekete, ısıya ve hatta ateş böceği ve bazı dip bakılkarında olduğu gibi ışığa dönüştürürler.

Fotosentetik organizmalar ise ışık enerjisini yine bu sayılan enerji formlarına dönüştürürler.

**Biyokimyanın anlamaya çalıştığı bir diğer konu :**

**Canlı hücreler enerjiyi nasıl elde eder, dönüştürür ve kullanır?**

**Biyolojik enerji dönüşümlerini termodinamik yasalara göre açıklamaya çalışır.**

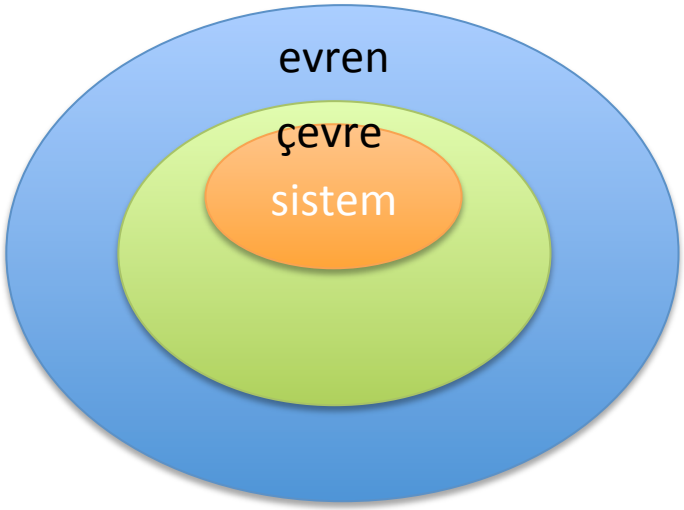



Copyright © 2003 Pearson Education, Inc., publishing as Benjamin Cummings.

Organizmalar ihtiyaçları olan madde ve enerjiyi bulundakları çevreden eldee ederler.

Bir organizma, bir hücre, birbiri ile reaksiyona giren iki madde, kimyasal reaksiyonlar bir sistem olarak tanımlanır.

Sistem bir çevre içinde yer alır ve birlikte evreni oluştururlar.



**Açık Sistem:** Sistemle ortam arasında hem madde hem de enerji alışverişi yapılabilen sistemlerdir. Ağzı açık bir cam kapta yapılan deney böyle bir sisteme örnek verilebilir.

**Kapalı Sistem:** Sistemle ortam arasında madde alışverişi yapmayıp yalnızca enerji alışverişi yapan sistemlerdir. Düdüklü tencere bu tür bir sisteme örnek verilebilir.

**Yalıtılmış (İzole) Sistem:** Sistemle ortam arasında madde ve enerji alışverişinin olmadığı sistemlerdir. Termos kapları bu tür sistemlere örnek verilebilir.

Canlılar nasıl sistemlerdir???

Canlılar, canlı hücreler çevreleriyle enerji ve madde alışverişine giren AÇIK SİSTEMlerdir

# Canlılar Çevrelerinden 2 Şekilde Enerji Elde Ederler

1. Glukoz gibi maddeleri kimyasal yakıt olarak kullanıp bunları okside ederek enerji elde ederler.

2. Güneş ışığından enerji elde ederler

**Evrendeki tüm olaylar için geçerli olan termodinamik kanunlar biyolojik sistemler için de geçerlidir.**

**Lord Kelvin**, **1849,**Termodinamik terimi ilk kez bir yayında kullanılmıştır.

Enerjinin farklı formlarının birbirine dönüşümü üzerinde yapılan araştırmalar sonucu termodinamiğin 2 yasası formülize edilmiştir.

Termodinamik bir sistem ve çevresindeki ısı, sıcaklık, enerji ve iş arasındaki ilişkileri ineceler.

# Termmodinamiğin 1. Yasası

Enerjinin korunumu olarak bilinir.

Herhangi bir fiziksel ya da kimyasal değişim için evrendeki toplam enerji miktarı sabit kalır.

Enerji şekil değiştirebilir ya da bir bölgeden başka bir bölgeye transfer olabilir fakat enerji yoktan varedilemez, varolan enerji yok edilemez.

Kimyasal enerjiyi konsantrasyon gradientine, elektriksel gradiente, harekete, ısıya ve hatta ateş böceği ve bazı dip bakılkarında olduğu gibi ışığa dönüştürürler.

# Canlılar İçin Enerji Elektron Akışı ile Sağlanır.

Aslında tüm canlılar doğrudan ya da dolaylı olarak ihtiyaç duydukları enerjiyi güneş ışığından
sağlamaktadır.

Fotosentetik Hücreler ışık enerjisini absorblarlar ve

bu enerjiyi kullanarak elektronu sudan karbondiokside doğru iletirken glukoz, nişasta ve sukroz gibi yüksek enerjili moleküller sentezlerler.

Bu sırada atmosfere oksijen salınımı gerçekleşir.

$$6CO_2 + 6H_2O \xrightarrow{\text{light}} C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

(light-driven reduction of $CO_2$)

Fotosentetik olmayan hücreler ise ihtiyaçları olan enerjiyi fotosentez sonucu oluşan zengin enerjili molekülleri okside ederek elde ederler .

Bu sırada su, CO2 sistemin çevresinde dönüşen diğer ürünler oluşurken elektronu atmosferik oksijene geçirirler

$$C_6H_{12}O_6 + O_2 \longrightarrow 6CO_2 + 6H_2O + \text{energy}$$

(energy-yielding oxidation of glucose)

Elektron akışı ile gerçekleşen tüm bu reaksiyonlar OKSİDASYON/ REDÜKSİYON Reaksiyonlarıdır.

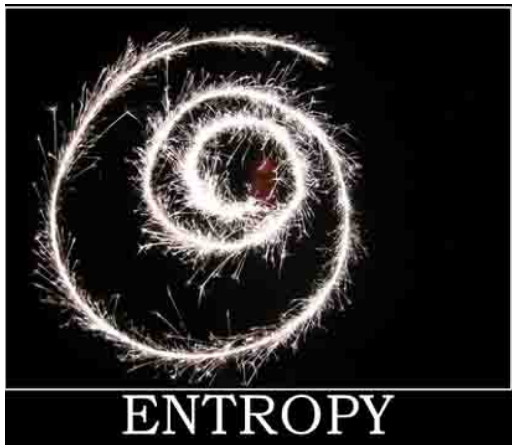
Bir reaktant okside olup elektron kaybederken diğeri elektron kazanarak indirgenir.

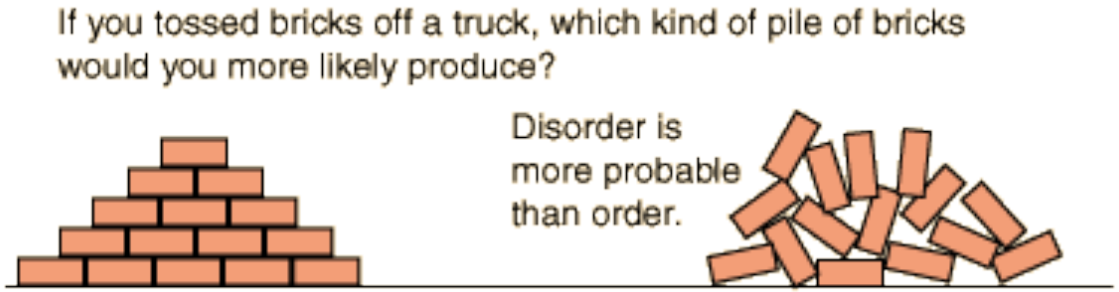
# Termmodinamiğin 2. Yasası

Evren her zaman düzensiliğe doğru gitme eğilimindedir
Tüm doğal proseslerde evrenin **Entropisi** artmaktadır.

**Entropi** : bir sistemdeki düzensiliğin ve rastgeleliğin kantitatif ifadesidir.

Termodinamiğin ikinci yasası  minimum potansiyel enerji sevşyesine, yani denge durumuna, doğru ilerleyen doğal olarak (kendiliğinden) gerçekleşmekte olan tüm işlemleri anlatır.





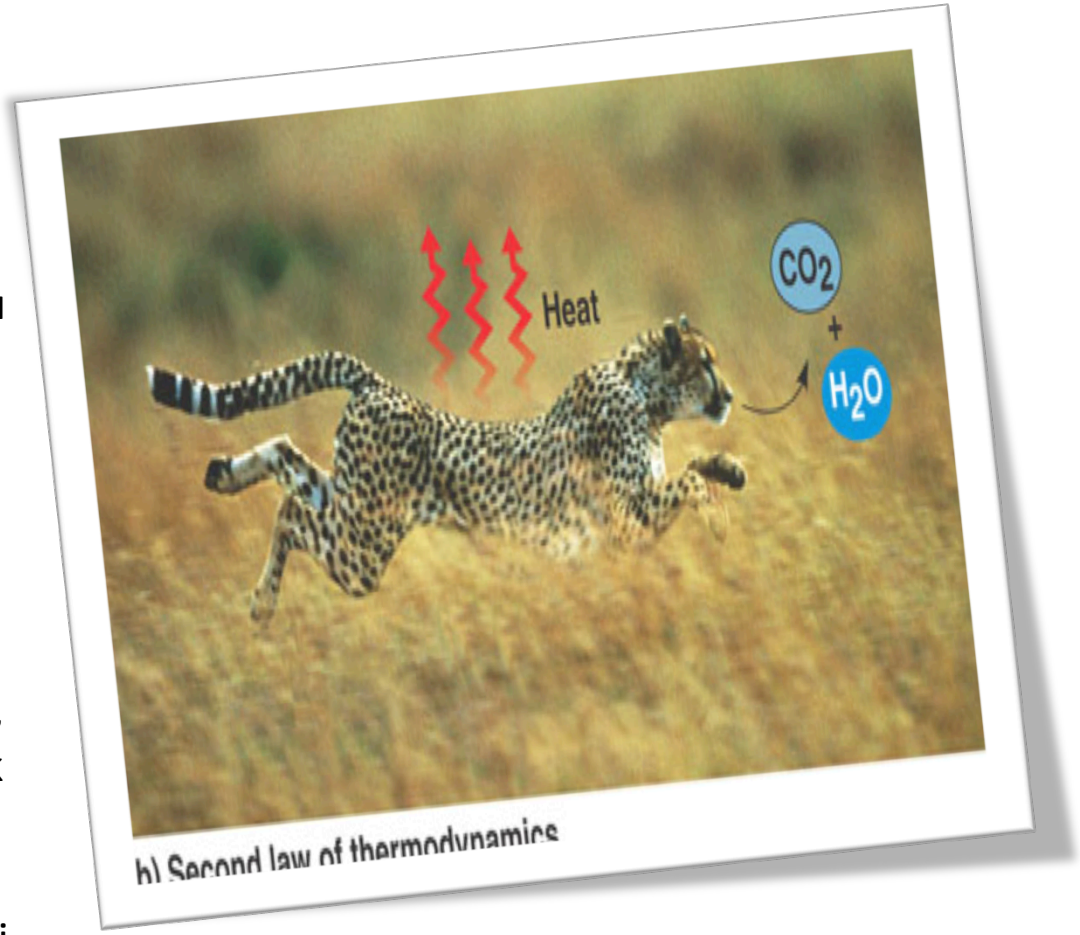
# Termmodinamiğin 2. Yasası

Canlı organizmalar çevrelerindeki yapılandıkları maddelerden çok daha yüksek düzeyde organize olmuş moleküller içerirler.

Canlılar termodinamiğin bu 2. yasasını dikkate almayarak
kendi içlerinde bir düzen oluştururlar. Ancak bu yasasıyı ihlal ettikleri anlamına gelmez tam olarak
da bu yasa içinde varolmaktadırlar.

Canlılar yaşlanır, ölür, eşyalar bozulur, paslanır, kırılır ve evrendeki düzensilik artar.

Sistemdeki düzensizlik arttıkça entropi de artmaktadır.




Sisemin düzensizliğindeki herhangi bir değişiklik entropi değişimi olarak tanımlanır ve $\Delta S$ olarak gösterilir

# Termmodinamiğin 2. Yasası

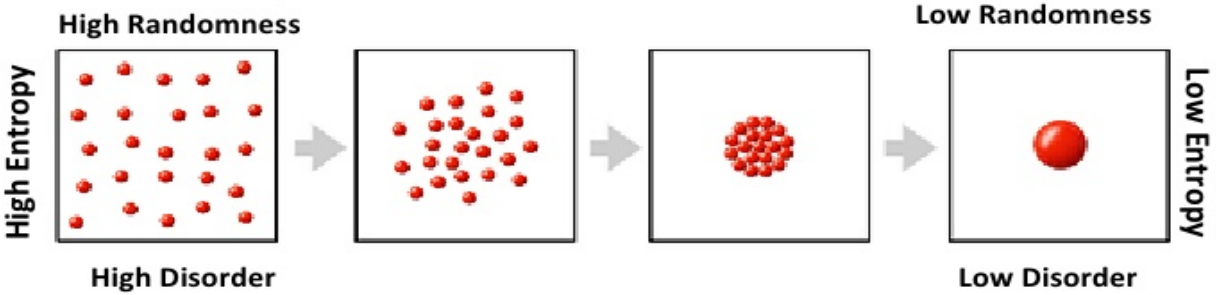
Eğer bir sistem tam olarak düzenliyse entropisi sıfırıdır.

Entropi enerji gibi korunmaz.

Bütün enerji değişimlerinde sistem ve çevresinin entropi değişimleri toplamı daima pozitiftir; bu da evrendeki entropinin sürekli olarak arttığını göstermektedir.

## What is Entropy

- A measurement of the **degree of randomness** of energy in a system.
- The lower the entropy the more ordered and less random it is, and vice versa.

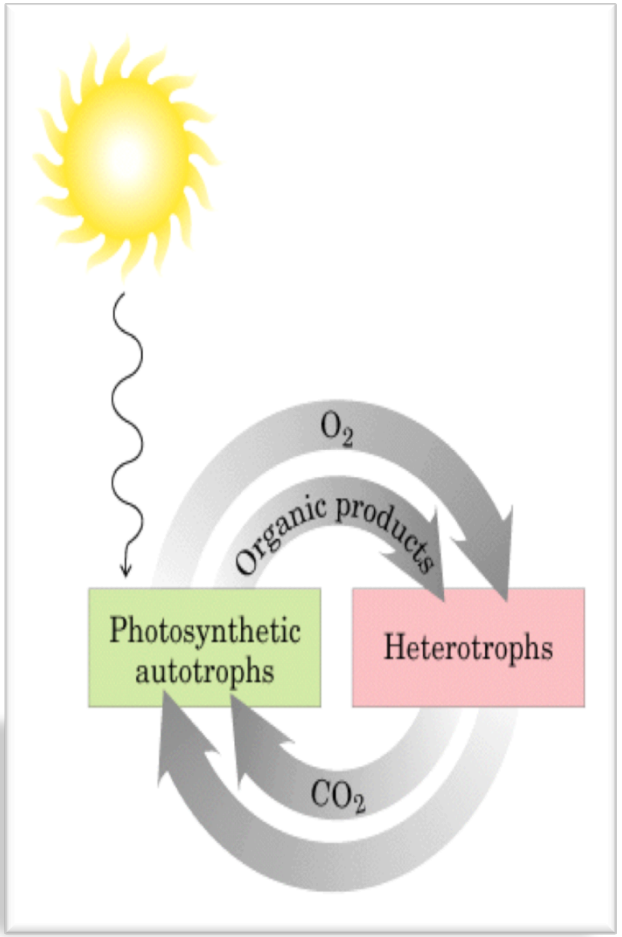



Examples: gallon of gas, prepared food, sunlight have low entropy. When these are "used" their entropy increases

Mingus, C. (2005, April 15). Two opposing types of order. Retrieved from http://www.everythingforever.com/st_order3.htm

Hücrelerde alt ünitelerden makromolekül sentezi için enerji gereklidir.
(amino asitlerden protein ya da nükleotidlerden nükleik asit sentezlenmesi)

Bunun için hücreler serbest enerji kaynağına ihtiyaç duyarlar




Hücre İzotermal bir sistemdir.

**Hücrenin kullanabileceği enerji Gibbs Serbest Enerjisi olarak tanımlanan serbest enerjidir.**

**Serbest enerji (G) kimyasal reaksiyonun yönünü, denge pozisyonunu ve yapabileceği işi belirler.**

Heterotrofik hücreler serbest enerjiyi besinlerden alır.

Fotosentetik hücreler ise bu enerjiyi absorbladıkları güneş ışınlarından elde eder

Her hücre tipi de bu serbest enerjiyi ATP (Adenosin trifosfat) gibi biyolojik işleri gerçekleştirebilmek için gerekli olan yüksek enerjiye sahip bileşiklere çevirirler