

REAKSİYON KİNETİĞİ, REAKSİYONLARLA İLGİLİ TEMEL KAVRAMLAR VE METABOLİZMA

Doç.Dr. Mustafa ALTINIŞIK

ADÜTF Biyokimya AD

2004

Reaksiyon (tepkime) türleri 1

Gerçekte tüm organik tepkimeler dört sınıftan birine uyar:

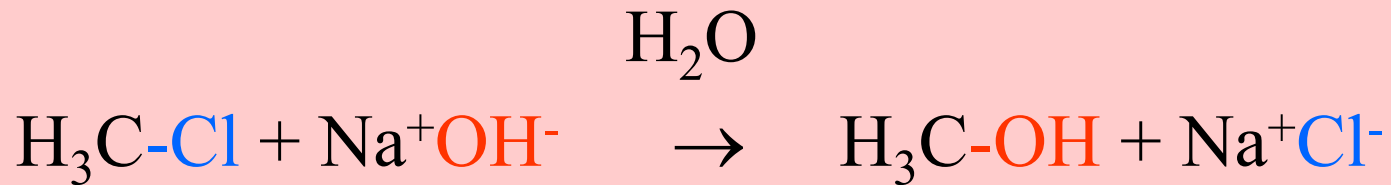
- Yer değiştirme (substitüsyon) tepkimeleri
- Katılma tepkimeleri
- Ayrılma tepkimeleri
- Çevrilme (yeniden düzenlenme) tepkimeleri



Reaksiyon (tepkime) türleri 2

Yer değiştirme (substitüsyon) tepkimeleri, doymuş bileşiklere ve aromatik bileşiklere özgü tepkimelerdir.

Bir yer değiştirmede, bir grup bir başka grubun yerine geçer.



Reaksiyon (tepkime) türleri 3

Katılma tepkimeleri, çoklu bağlı bileşiklere özgü tepkimelerdir.

Bir katılda katılan reaktifin tüm kısımları üründe yer alır; iki molekül bir moleküle dönüşür.

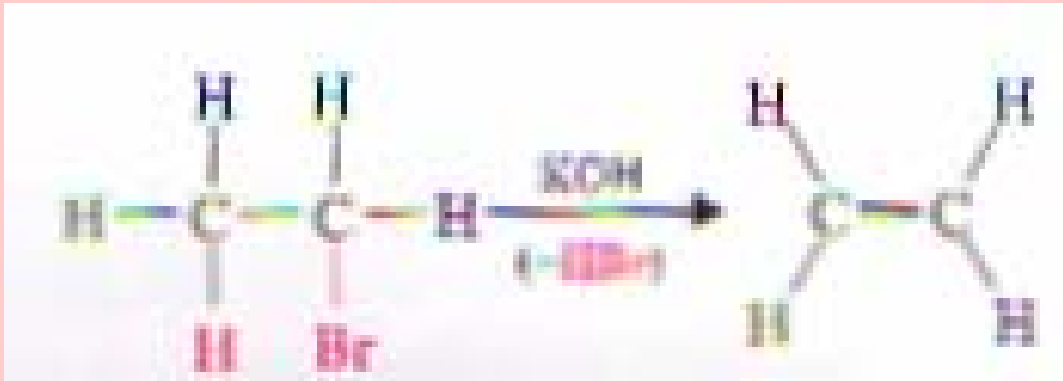


Reaksiyon (tepkime) türleri 4

Ayrılma (eliminasyon) tepkimeleri, katılmaların tersi tepkimelerdir.

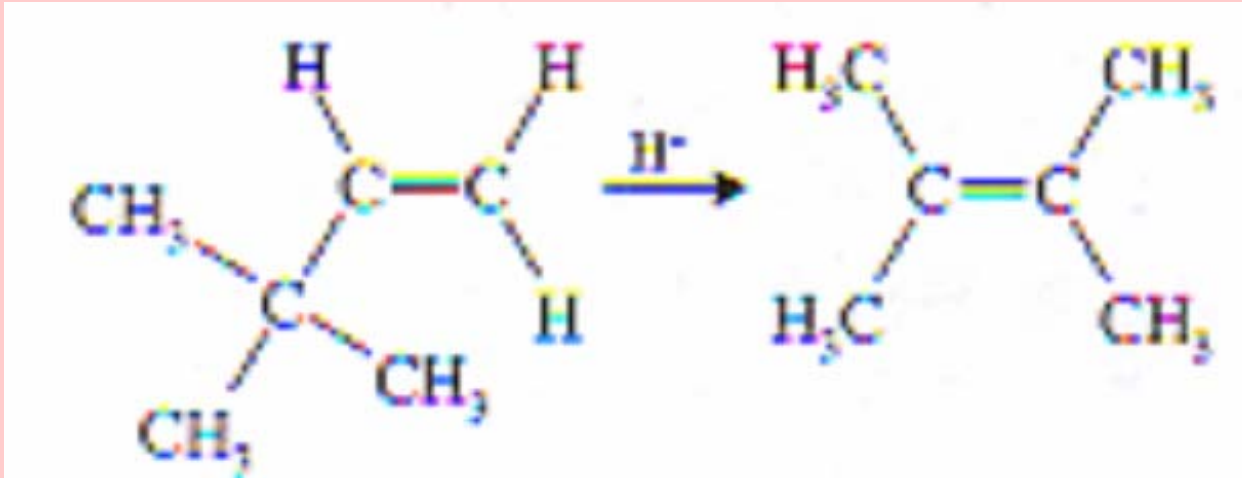
Bir ayrılmada bir molekül bir başka küçük molekülün elemanlarını yitirir.

Ayrılma tepkimeleri, ikili ve üçlü bağlı bileşiklerin eldesi için önemlidir.



Reaksiyon (tepkime) türleri 5

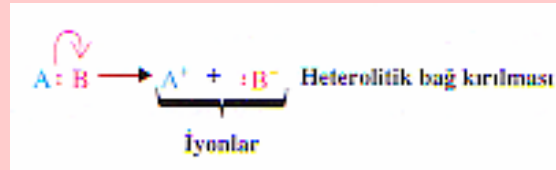
Çevrilme tepkimelerinde, molekülü oluşturan kısımlar yeniden düzenlenir.



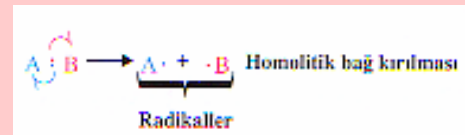
Reaksiyon (tepkime) türleri 6

Organik bileşiklerin tepkimeleri daima kovalent bağların oluşma ve kırılmasını içerir. Bir kovalent bağ, temel olarak iki farklı yoldan kırılabilir:

-Heterolitik bağ kırılmasında, oluşacak parçacıklardan biri bağ elektronlarının her ikisini de alır ve iyonlar oluşur.

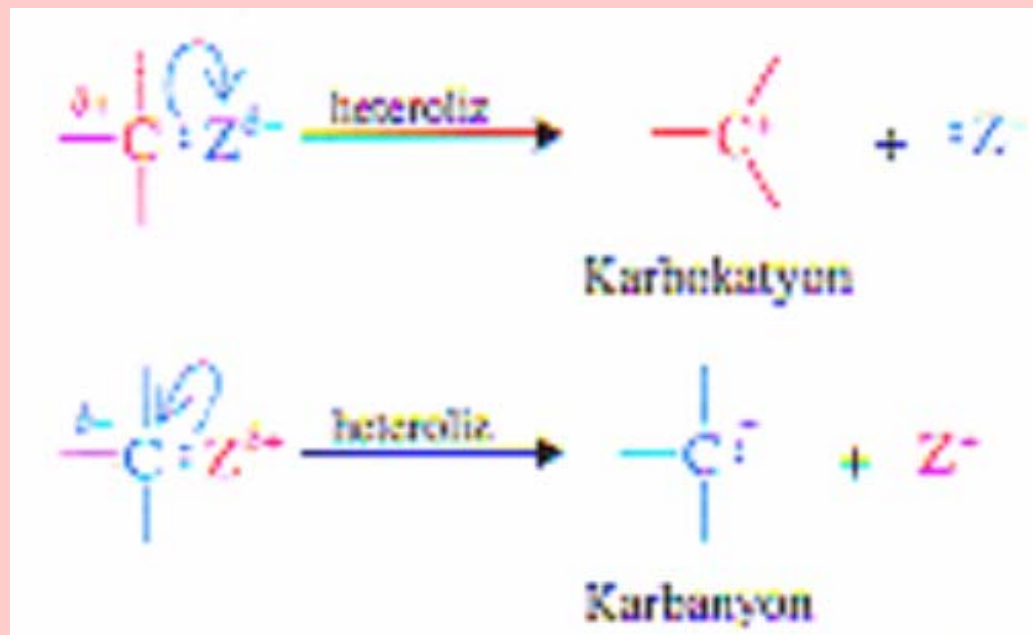


-Homolitik bağ kırılmasında, oluşacak her bir parçacık bağ elektronlarından birer tane alarak ayrılır ve radikaller oluşur.



Reaksiyon (tepkime) türleri 7

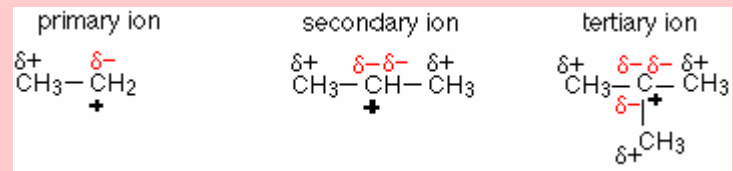
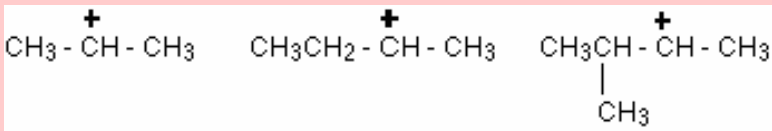
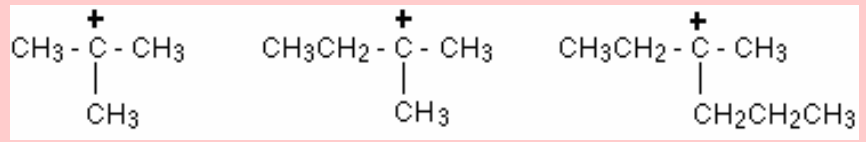
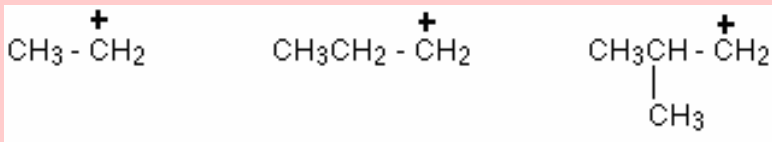
Bir bağı bir karbon atomuna heterolizi sonucu ya pozitif yüklü bir iyon olan karbokatyon (karbonyum iyonu) ya da negatif yüklü bir iyon olan karbanyon oluşur.



Reaksiyon (tepkime) türleri 8

Karbokatyonlar, elektronca eksiktir; değerlik kabuklarında sadece altı elektron bulundurlar; elektron arayan reaktifler olmalarından dolayı elektrofiller olarak tanımlanırlar.

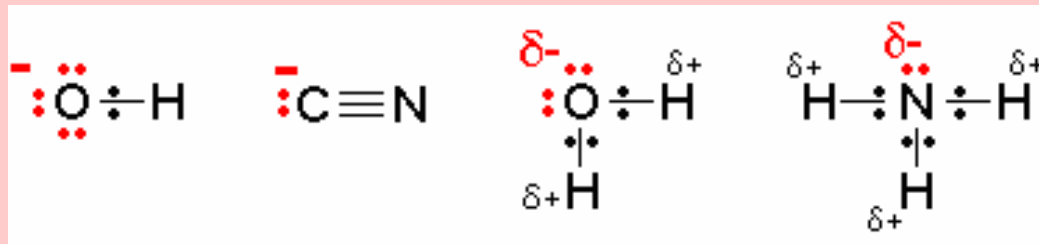
Elektrofiller, tepkimelerinde kendilerine kararlı değerlik elektron kabuğu sağlayacak olan ilave elektronlar arayan reaktiflerdir.



Reaksiyon (tepkime) türleri 9

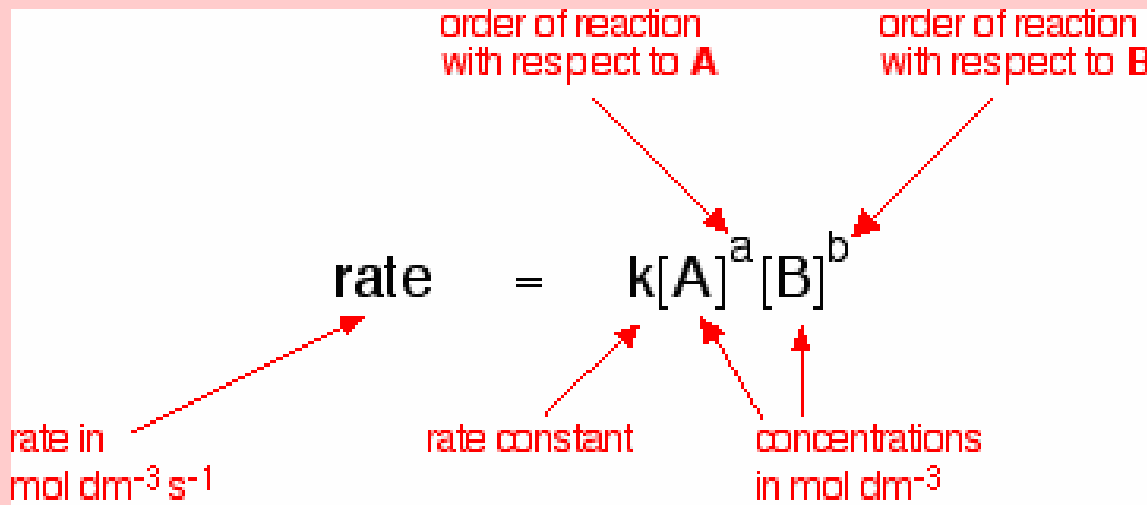
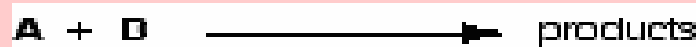
Karbanyonlar, tepkimelerinde elektron çiftlerini verebilecek, dolayısıyla negatif yüklerini nötrleştirecek proton veya bir başka pozitif merkez ararlar ve nükleofiller olarak tanımlanırlar.

Nükleofiller, ortaklaşılmamış elektron çiftine sahip ve tepkimelerinde proton veya bir başka pozitif merkez arayan reaktiflerdir.



Reaksiyon hızı 1

Kimyasal reaksiyonların hızı, reaksiyona katılan maddelerin konsantrasyonlarıyla orantılıdır ve hız eşitliği diye adlandırılan bir eşitlikle ifade edilir.



Reaksiyon hızı 2

Hız eşitliğindeki a ve b üsleri, bir tepkimenin derecesini de ifade eder.

$$\text{rate} = k[A][B]$$

A'ya göre 1.ve B'ye göre 1.dereceden, toplam ikinci dereceden tepkimedir.

$$\text{rate} = k[B]^2$$

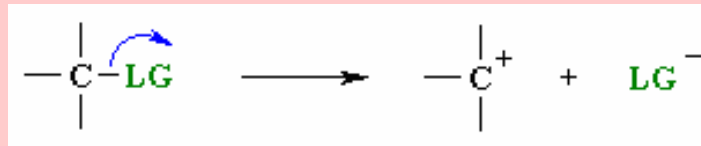
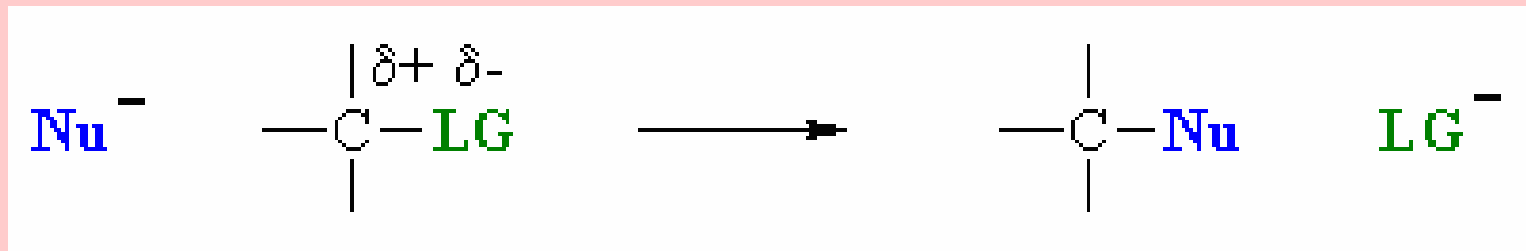
A'ya göre 0.ve B'ye göre 2.dereceden, toplam ikinci dereceden tepkimedir.

$$\text{rate} = k[A]$$

A'ya göre 1.ve B'ye göre 0.dereceden, toplam birinci dereceden tepkimedir.

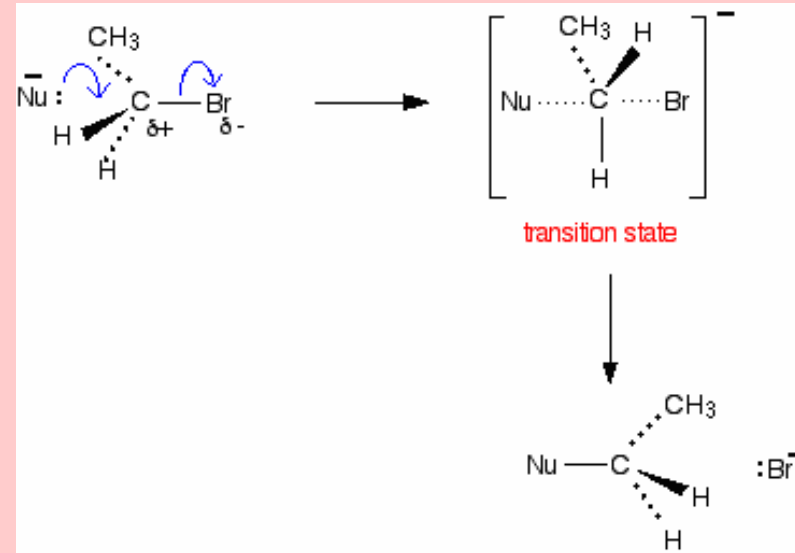
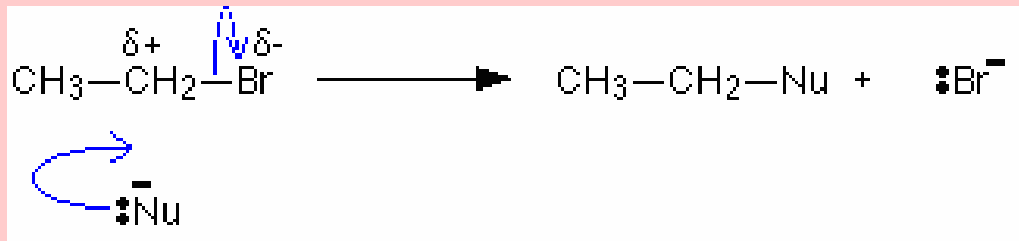
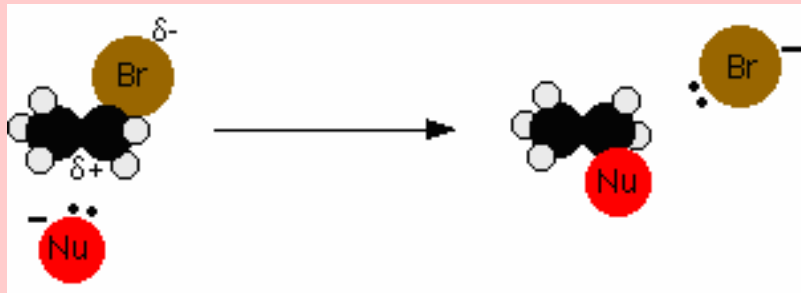
Nükleofilik yer değiştirme tepkimeleri 1

Nükleofilik yer değiştirme tepkimeleri, bir nükleofil ile, ayrıldığında zayıf bazik özellikte bir molekül veya iyon olan bir substitüente sahip substrat arasında gerçekleşir.



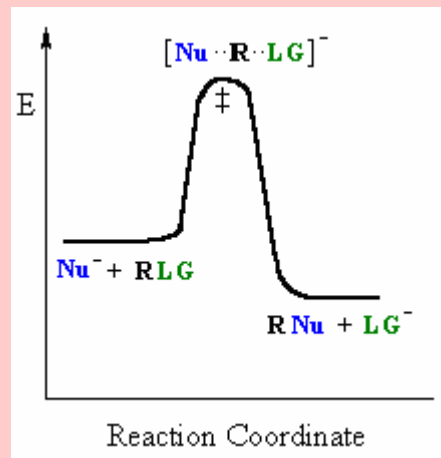
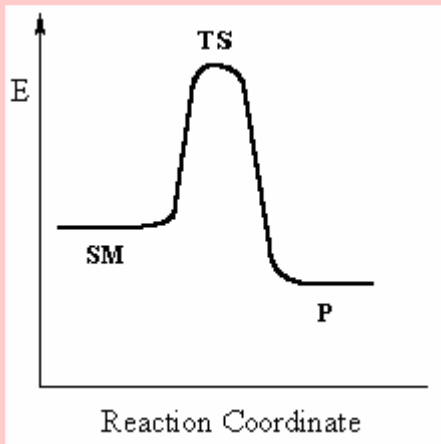
Nükleofilik yer değiştirme tepkimeleri 2

Alkil halojenürler nükleofil yer değiştirme reaksiyonları için oldukça iyi substrattırlar.



Nükleofilik yer değiştirme tepkimeleri 3

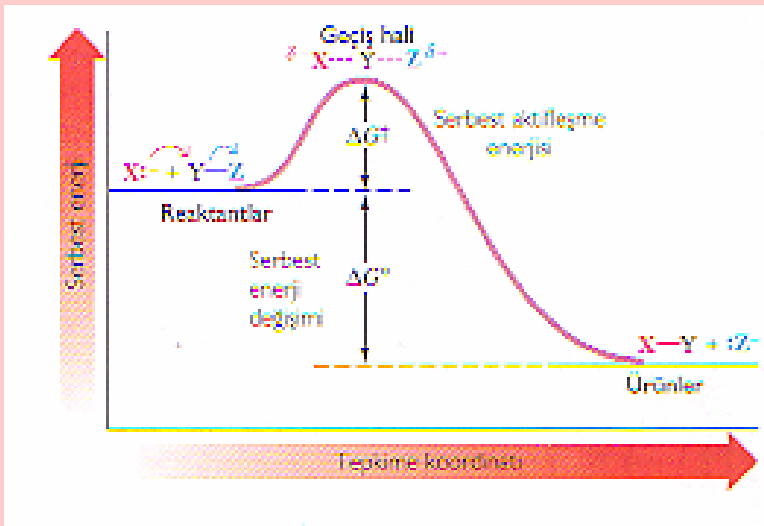
Toplam ikinci dereceden nükleofilik yer değiştirme tepkimesi (S_N2 tepkimesi), geçiş hali denilen ve atomların kararsız bir düzenlenmesinin oluşumuyla yürür. (Hughes-Ingold mekanizması)



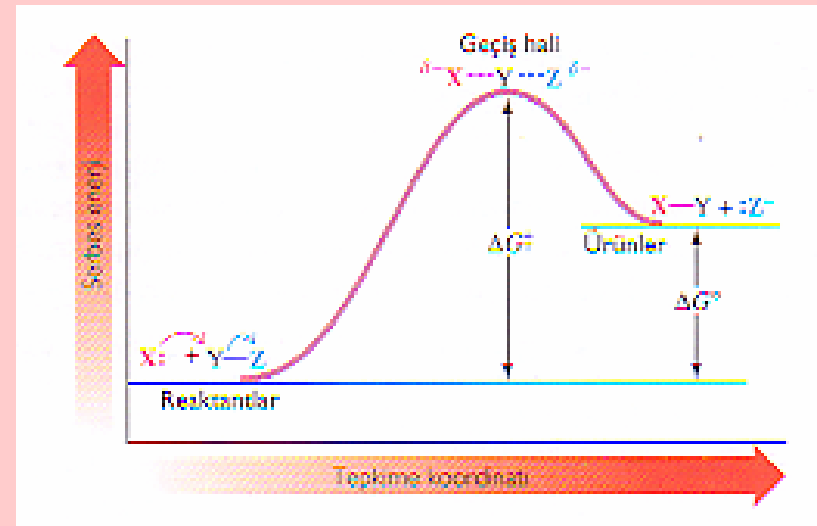
S_N2
tepkimesi \Rightarrow Substitüsyon,
Nükleofilik, İki moleküllü
tepkime

Nükleofilik yer değiştirme tepkimeleri 4

S_N2 tepkimesi için enerji diyagramları:



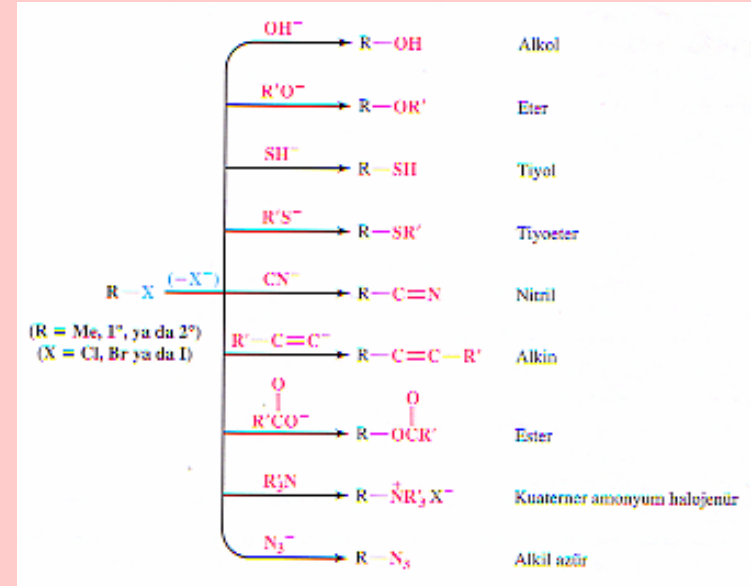
Ekzergonik tepkime
($\Delta G^\circ < 0$)



Endergonik tepkime
($\Delta G^\circ > 0$)

Nükleofilik yer değiştirme tepkimeleri 5

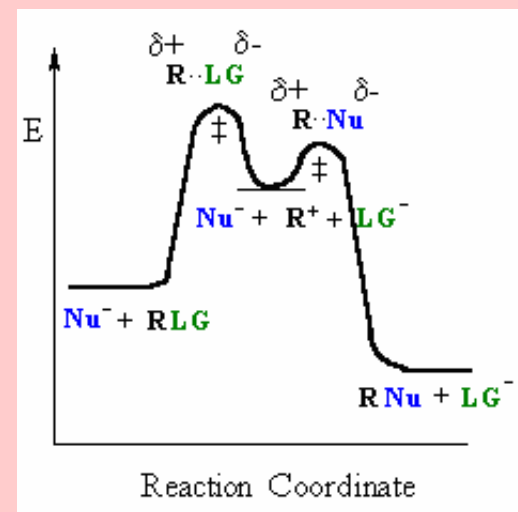
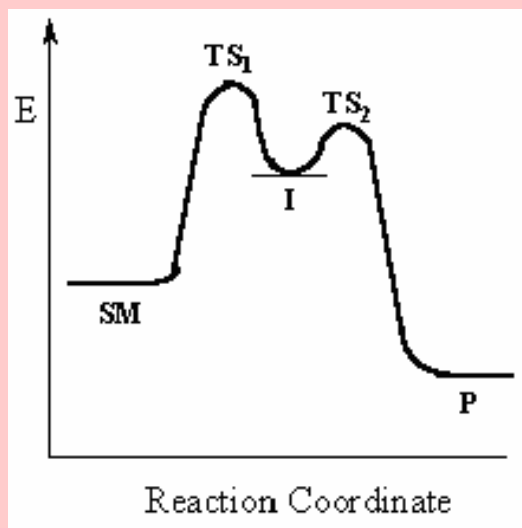
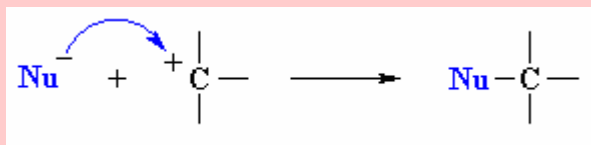
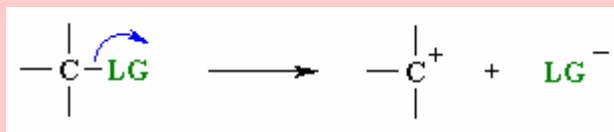
S_N2 tepkimeleri, organik sentezlerde bir fonksiyonel grubu diğerine dönüştürme imkanı verir; bu işlem, fonksiyonel grup dönüşümü veya fonksiyonel grup değiştirme olarak adlandırılır.



Nükleofilik yer değiştirme tepkimeleri 6

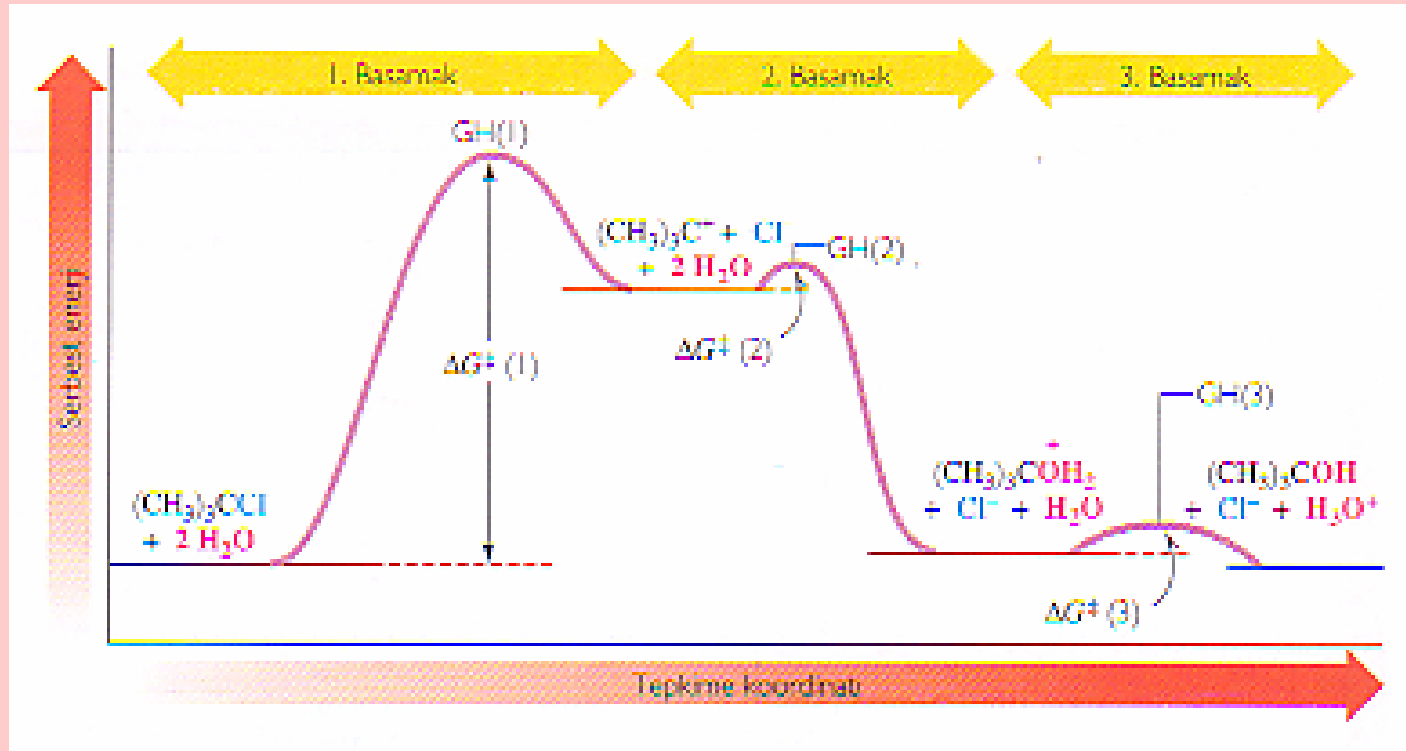
Toplam birinci dereceden yer değiştirme tepkimesi (S_N1 tepkimesi), birden fazla basamaktan meydana gelir.

Basamaklardan biri çok yavaş ise, toplam tepkime hızı, esas olarak bu yavaş basamağın hızına eşit olur. Bu yavaş basamak, hız sınırlayıcı veya hız belirleyici basamak olarak adlandırılır.



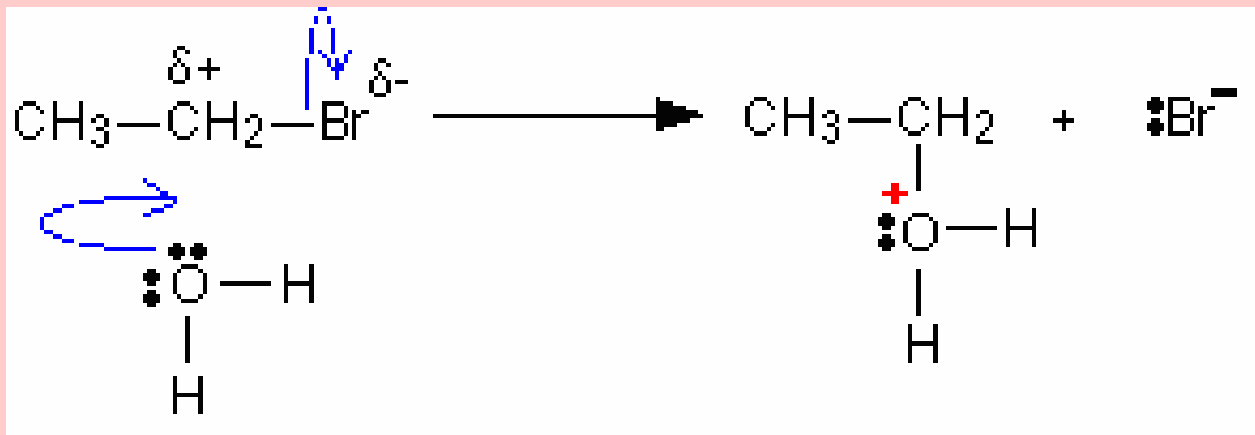
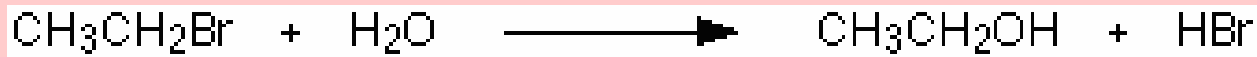
Nükleofilik yer değiştirme tepkimeleri 7

S_N1 tepkimesi için enerji diyagramı:



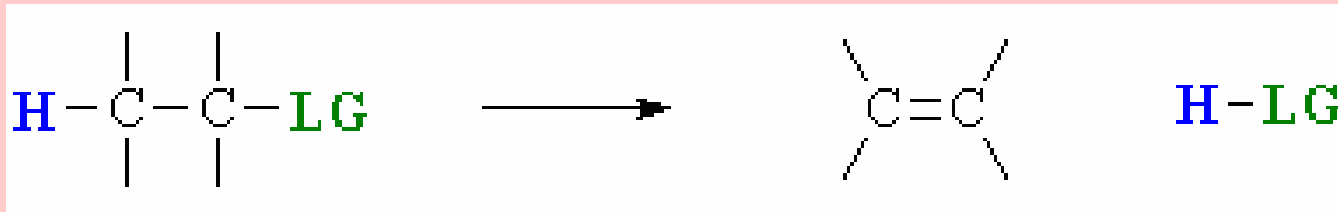
Nükleofilik yer değiştirme tepkimeleri 8

Hidroliz, su ile gerçekleşen nükleofilik yer değiştirme reaksiyonudur.



Ayrılma (eliminasyon) tepkimeleri 1

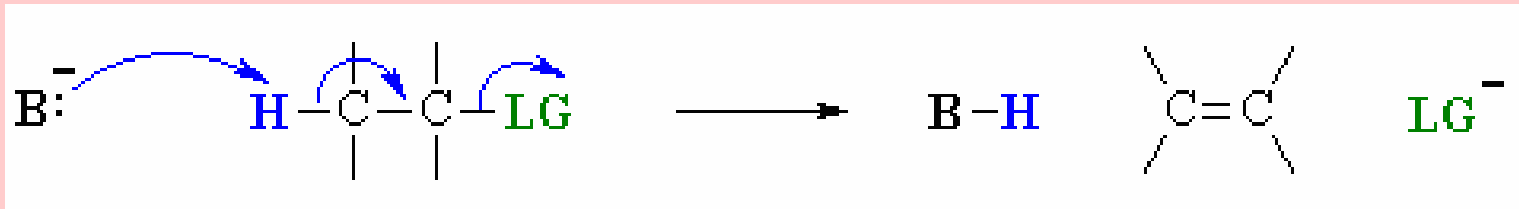
Eliminasyon tepkimelerinde, reaktantın bitişik atomlarından bazı molekül parçaları çıkarılır. Bu ayrılma, bir çoklu bağıın oluşumuna yol açar.



Ayrılma tepkimeleri de iki moleküllü E2 tepkimesi ve bir moleküllü E1 tepkimesi olmak üzere iki türdür. Bunların mekanizmaları da S_N2 ve S_N1 tepkimelerine benzer.

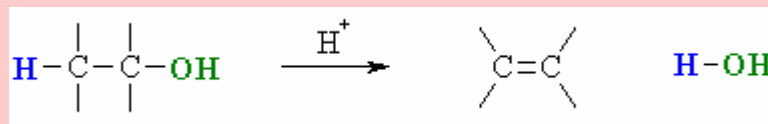
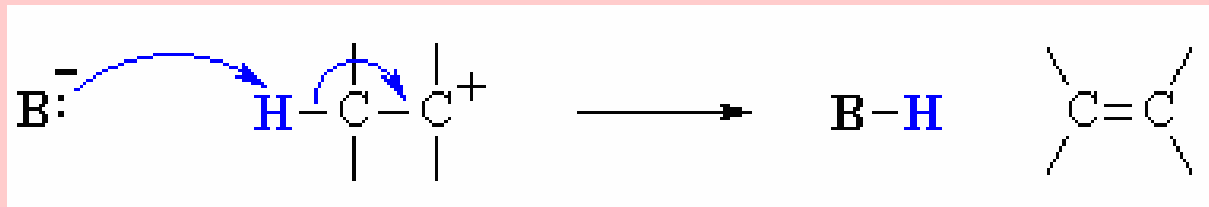
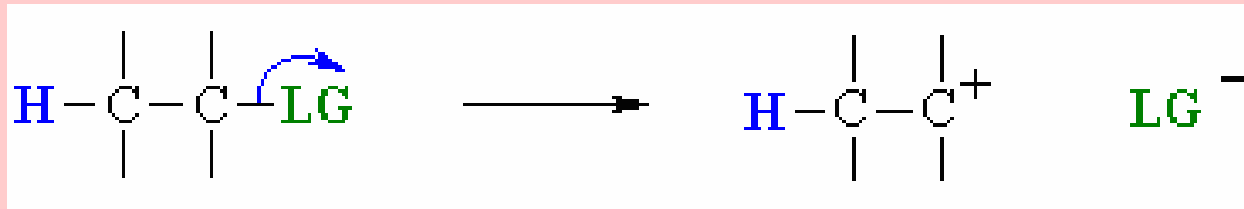
Ayrılma (eliminasyon) tepkimeleri 2

E2 tepkimesi, iki moleküldür, her bir reaktanta göre birinci dereceden ve toplam ikinci derecedendir.



Ayrılma (eliminasyon) tepkimeleri 3

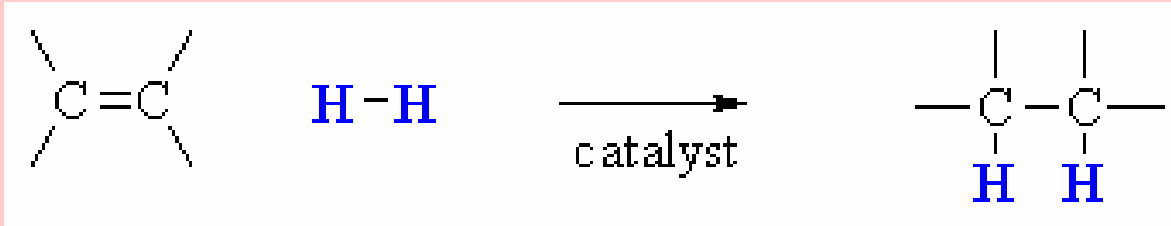
E1 tepkimesi, bir moleküldür, birden fazla basamaklıdır. E1 tepkimelerine S_N1 tepkimeleri eşlik eder



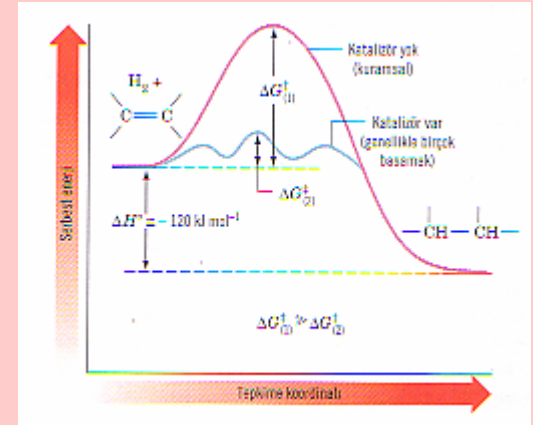
Katılma tepkimeleri 1

İkili bağ bulunduran bileşiklerde (doymamış bileşikler) ikili bağın her bir karbon atomuna bir reaktifin kısımları katılabilir.

Bir alkene hidrojen katılması sonucu bir alkan oluşur.

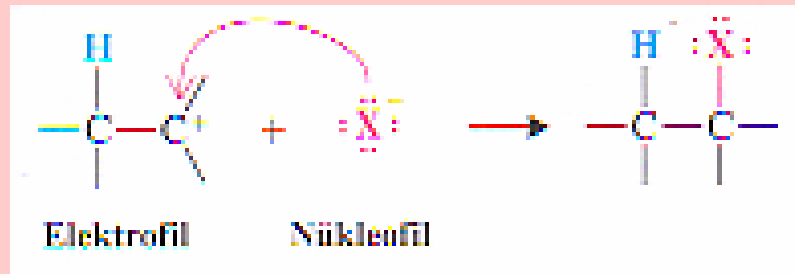
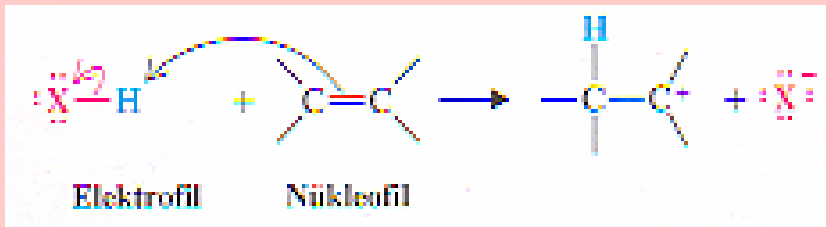


Bir alkene hidrojen katılması işlemi bazen indirgenme tepkimesi olarak tanımlanır.



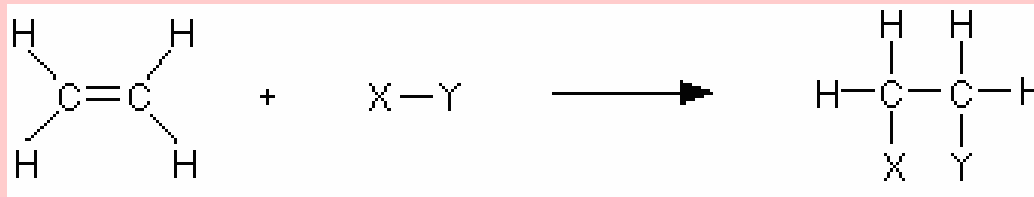
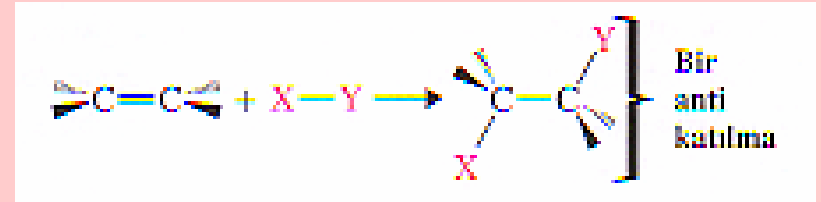
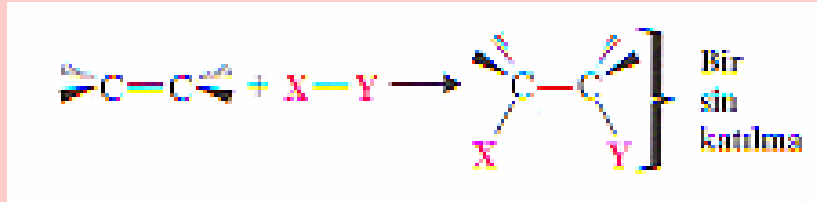
Katılma tepkimeleri 2

Katılma tepkimeleri de elektrofillerle nükleofiller arasında gerçekleşmektedir.



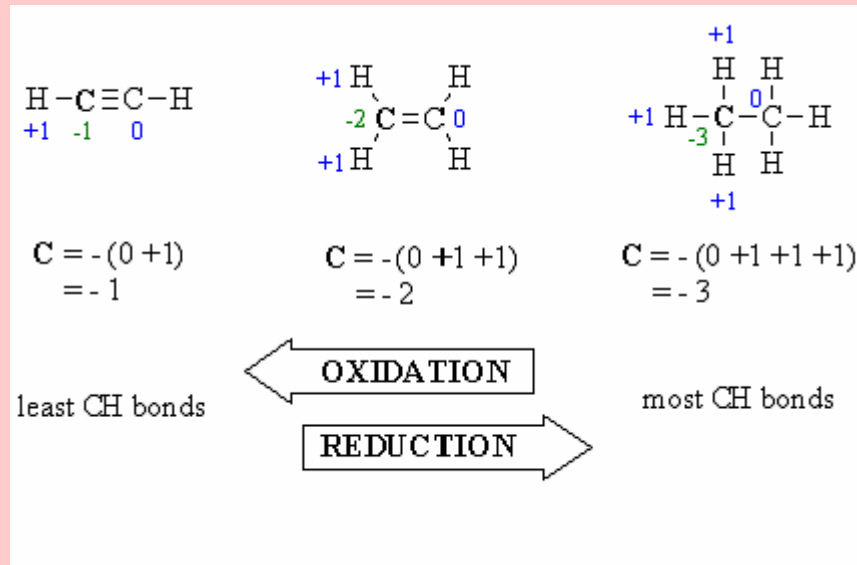
Katılma tepkimeleri 3

Bir katılma tepkimesinde, reaktifin kısımları reaktant molekülüne aynı taraftan katılıyorsa bu tür katılma **sin katılma** olarak adlandırılır; reaktifin kısımları reaktantın ters taraflarına katılıyorsa **anti katılma** olarak adlandırılır.

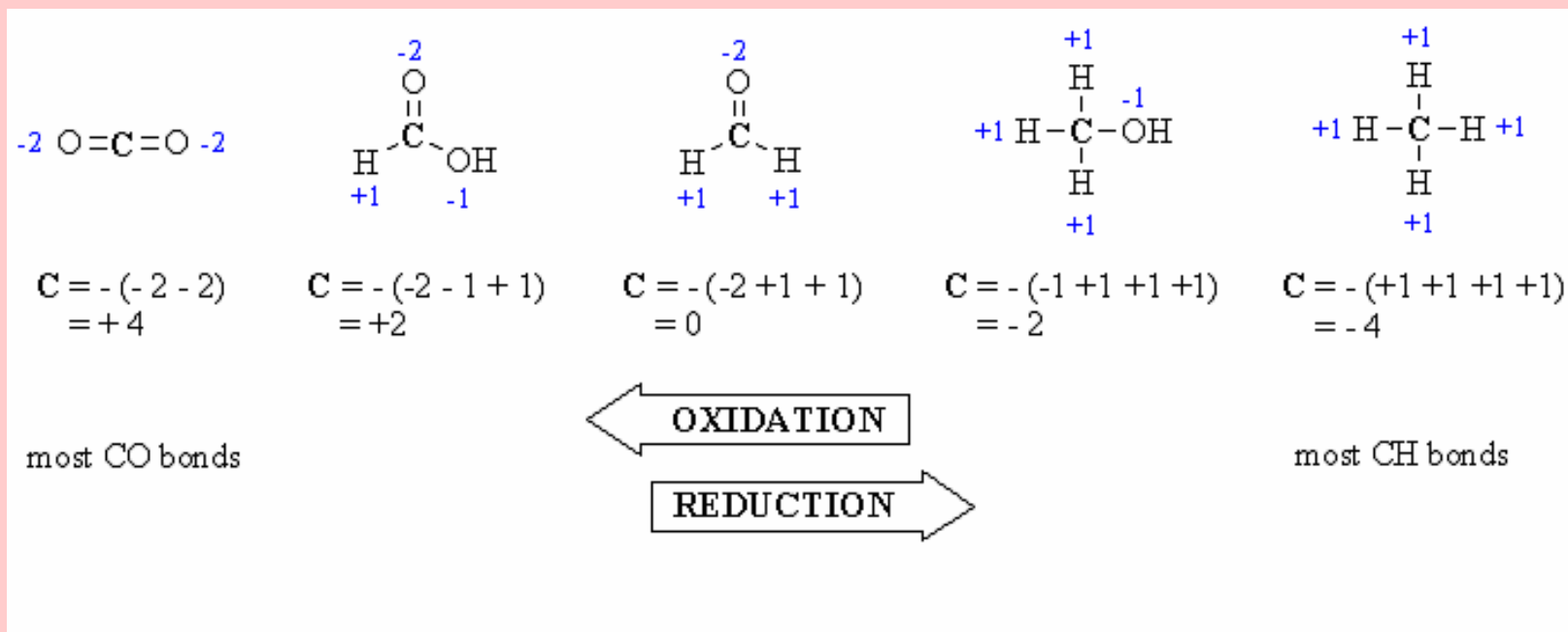


Yükseltgenme-indirgenme tepkimeleri 1

Bir organik bileşiğin indirgenmesi, genellikle onun hidrojen içeriğinin artması veya oksijen içeriğinin azalmasıyla ilişkilendirilir. İndirgenmenin tersi yükseltgenmedir.



Yükseltgenme-indirgenme tepkimeleri 2



Yükseltgenme-indirgenme tepkimeleri 3

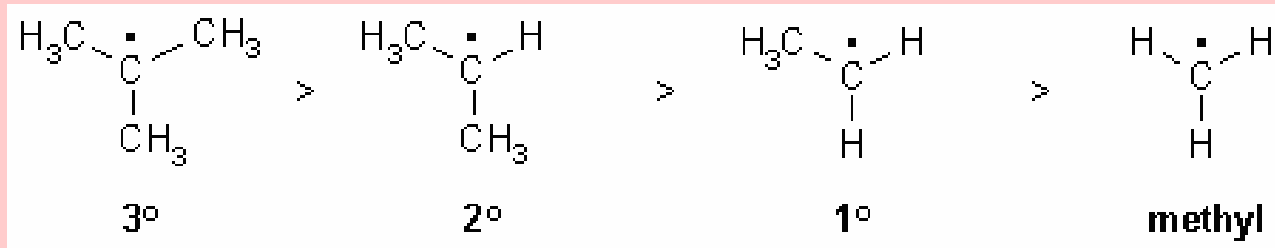
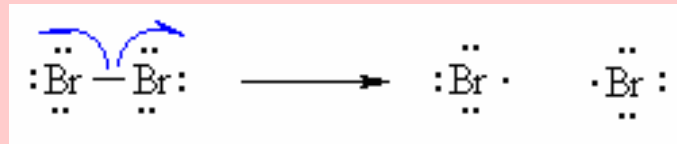
Bir organik bileşğin yükseltgenmesi, daha genel olarak karbondan daha elektronegatif herhangi bir element içeriğinin arttığı bir tepkime olarak tanımlanabilir.

Örneğin hidrojen atomlarının yerine klor atomlarınının geçmesi bir yükseltgenmedir.

Bir organik bileşik indirgendiğinde bir başka madde yükseltgenir.

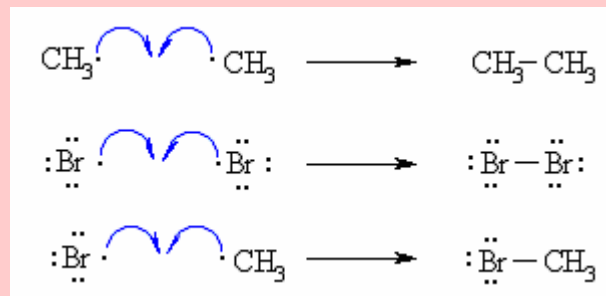
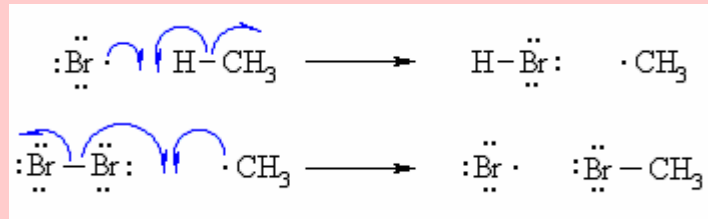
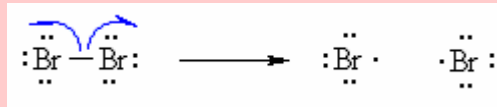
Serbest radikal tepkimeleri 1

Serbest radikaller, eşleşmemiş tek elektron içeren atom veya atom gruplarıdır; tipik olarak homolitik bağ yıkılmasıyla oluşurlar.



Serbest radikal tepkimeleri 2

Serbest radikal tepkimeleri, genelde başlama, gelişme, sonlanma basamaklarını içeren zincir reaksiyonlar şeklinde gerçekleşirler.

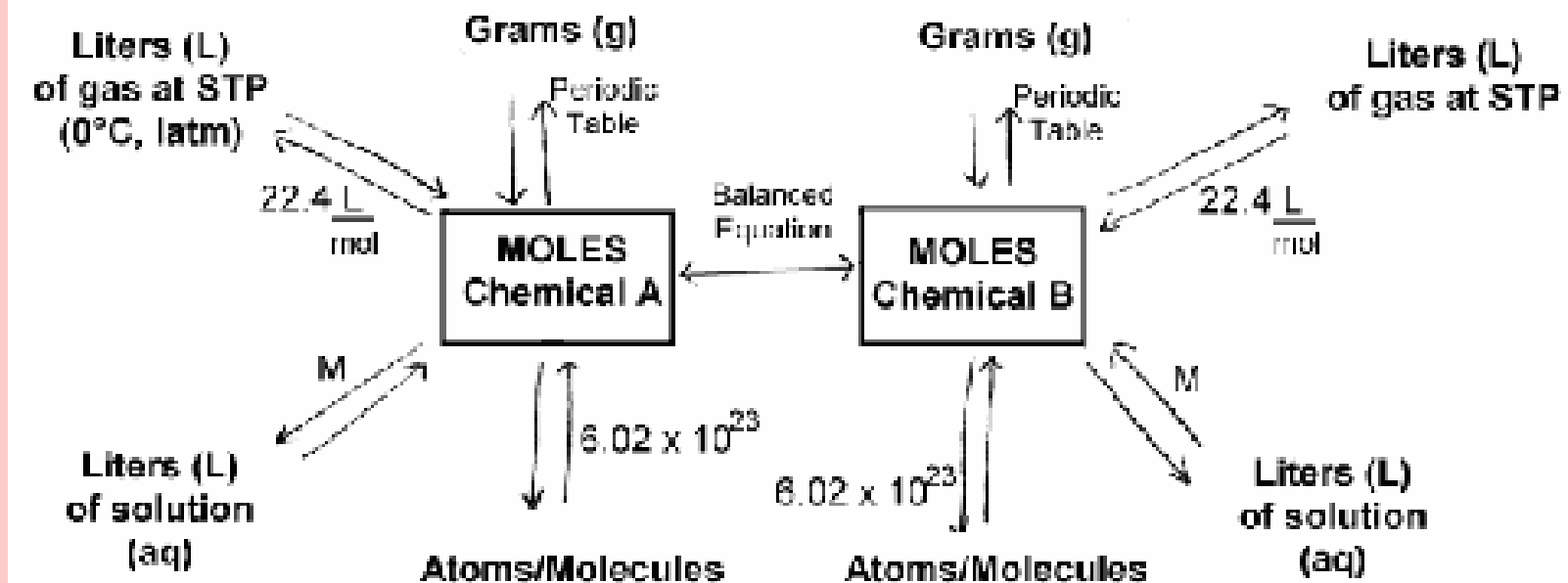


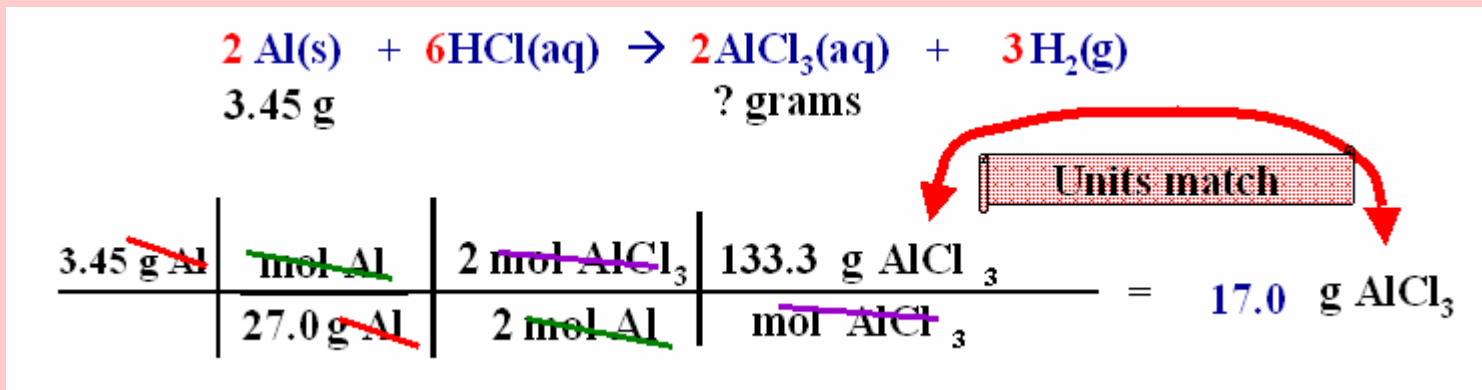
Stoikiometri

17
Cl
35.453

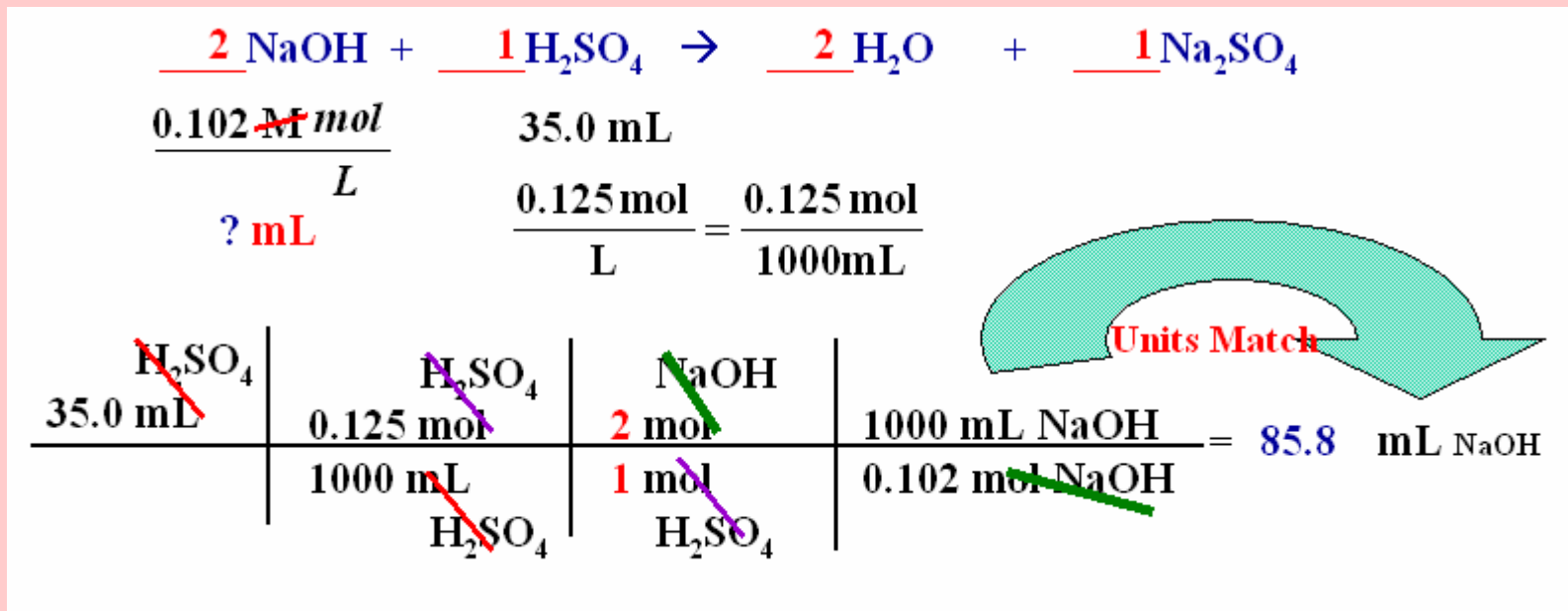
Stoikiometri, bir kimyasal reaksiyonda reaktantlarla ürünlerin ağırlıkları arasındaki ilişkiyi ifade eder.

STOICHIOMETRY ROAD MAP





0.125 M H₂SO₄ çözeltisinin 35.0 mL'sini nötralize etmek için 0.102 M NaOH çözeltisinden gereken miktar?



A ↔ **B** ve **B** ↔ **C** gibi art arda gelen iki kimyasal reaksiyonun her biri kendi denge sabitine ve karakteristik standart serbest enerji değişikliğine sahiptir.



Art arda olan bu iki reaksiyon sonunda **A** reaktantından (substrat) **C** ürünü oluştuğundan, **B** iptal edilir ve toplam reaksiyon **A** ↔ **C** şeklinde yazılabilir; bu reaksiyonun da kendi denge sabiti ve standart serbest enerji değişikliği vardır.



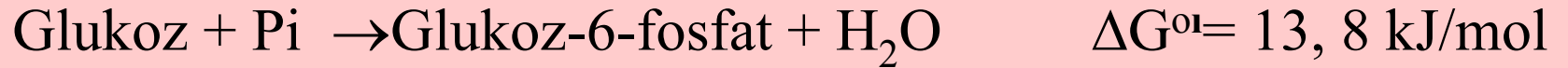


$\mathbf{A \leftrightarrow C}$ toplu reaksiyonu için $\Delta \mathbf{G}^{\mathbf{01}}_{\mathbf{A \rightarrow C}}$ standart serbest enerji değışikliği, iki alt basamak reaksiyonun standart serbest enerji değışikliklerinin toplamına eşittir.

$$\Delta \mathbf{G}^{\mathbf{01}}_{\mathbf{A \rightarrow C}} = \Delta \mathbf{G}^{\mathbf{01}}_{\mathbf{A \rightarrow B}} + \Delta \mathbf{G}^{\mathbf{01}}_{\mathbf{B \rightarrow C}}$$

Standart serbest enerji değişikliklerinin toplanabilme özelliği, termodinamik olarak elverişsiz (ΔG^{01} pozitif, endergonik) bir reaksiyonun yüksek olarak ekzergonik bir reaksiyona ortak bir ara madde vasıtasıyla bağlanarak ileri yönde yürüebilmesini açıklar.

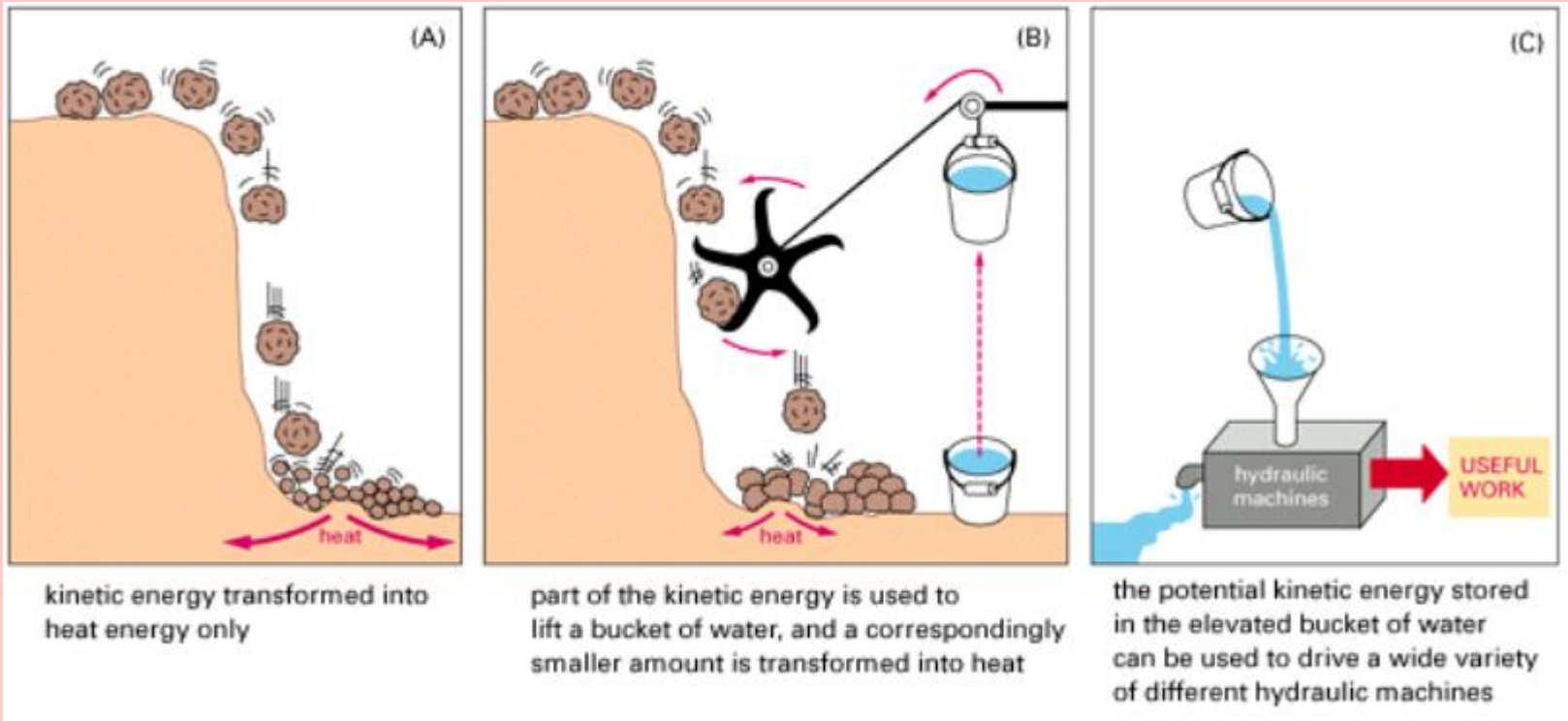




Toplam reaksiyon ekzergoniktir.

ATP'nin bağlarında depolanmış olan enerji, glukoz ve fosfattan oluşumu endergonik olan Glukoz-6-fosfatın sentezini sürdürmek için kullanılabilir.

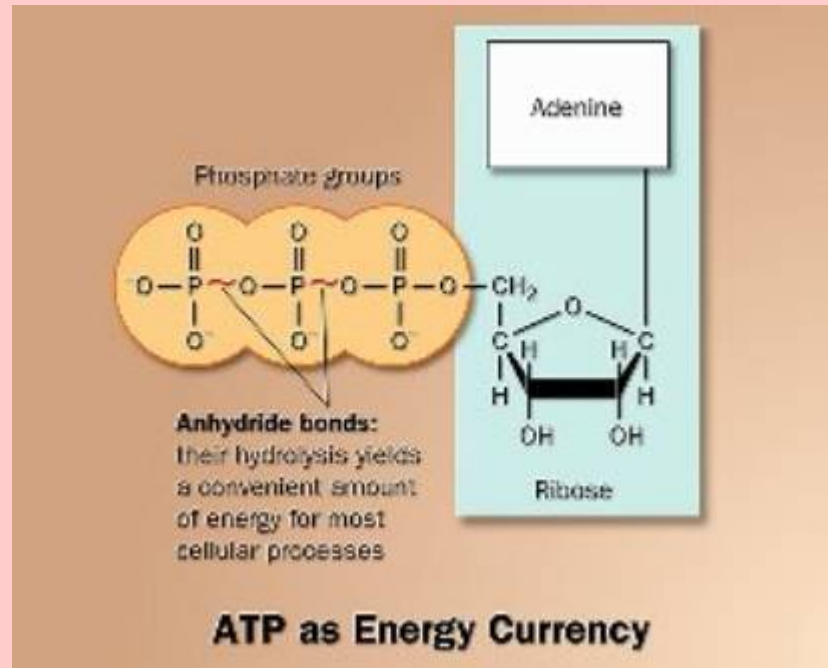
Hücrelerde Glukoz-6-fosfatın ATP'den fosfat transferi vasıtasıyla oluşmasının yolu, burada anlatılan art arda gelen reaksiyonlar gibi değildir; fakat net sonuç, toplam reaksiyonun aynısıdır. Termodinamik hesaplamalarda önemli olan, başlangıç ve son durumlardır; bunların arasındaki yolun biçimi önemli değildir.



Glukozdan glukoz-6-fosfatın oluşmasındaki gibi bir strateji, bütün canlı hücreler tarafından, metabolik ara ürünler ve hücreyel komponentlerin sentezinde kullanılır.

Bellidir ki bu strateji, hücrede ATP gibi bileşikler devamlı olarak varsa işler.

Bütün canlılarda ekzergonik ve endergonik olaylar arasında biyolojik enerjinin taşınmasında, yüksek enerjili fosfat bileşiği olan adenozin trifosfat (ATP) molekülü rol oynamaktadır.



Canlılarda moleküllerin yıkılımının olduğu ekzergonik tepkimeler *katabolizma* olarak adlandırılmaktadır.

Yeni bileşiklerin yapıldığı sentez tepkimeleri *anabolizma* olarak adlandırılmaktadır.

Anabolik ve katabolik olaylar birlikte *metabolizmayı* oluşturmaktadırlar.

Heterotrofik hücreler, besleyici moleküllerin yıkılması vasıtasıyla bir kimyasal formdan serbest enerji elde ederler ve bu enerjiyi, ADP ile Pi'tan ATP yapmak için kullanırlar.



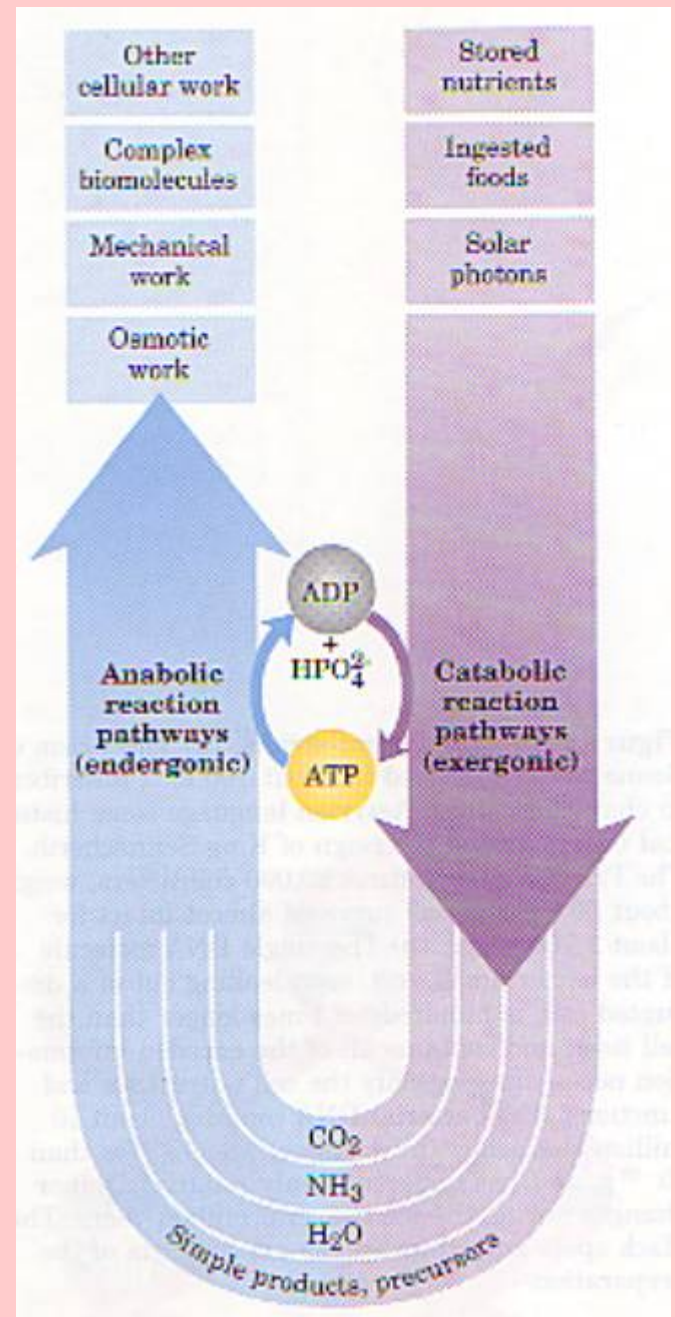
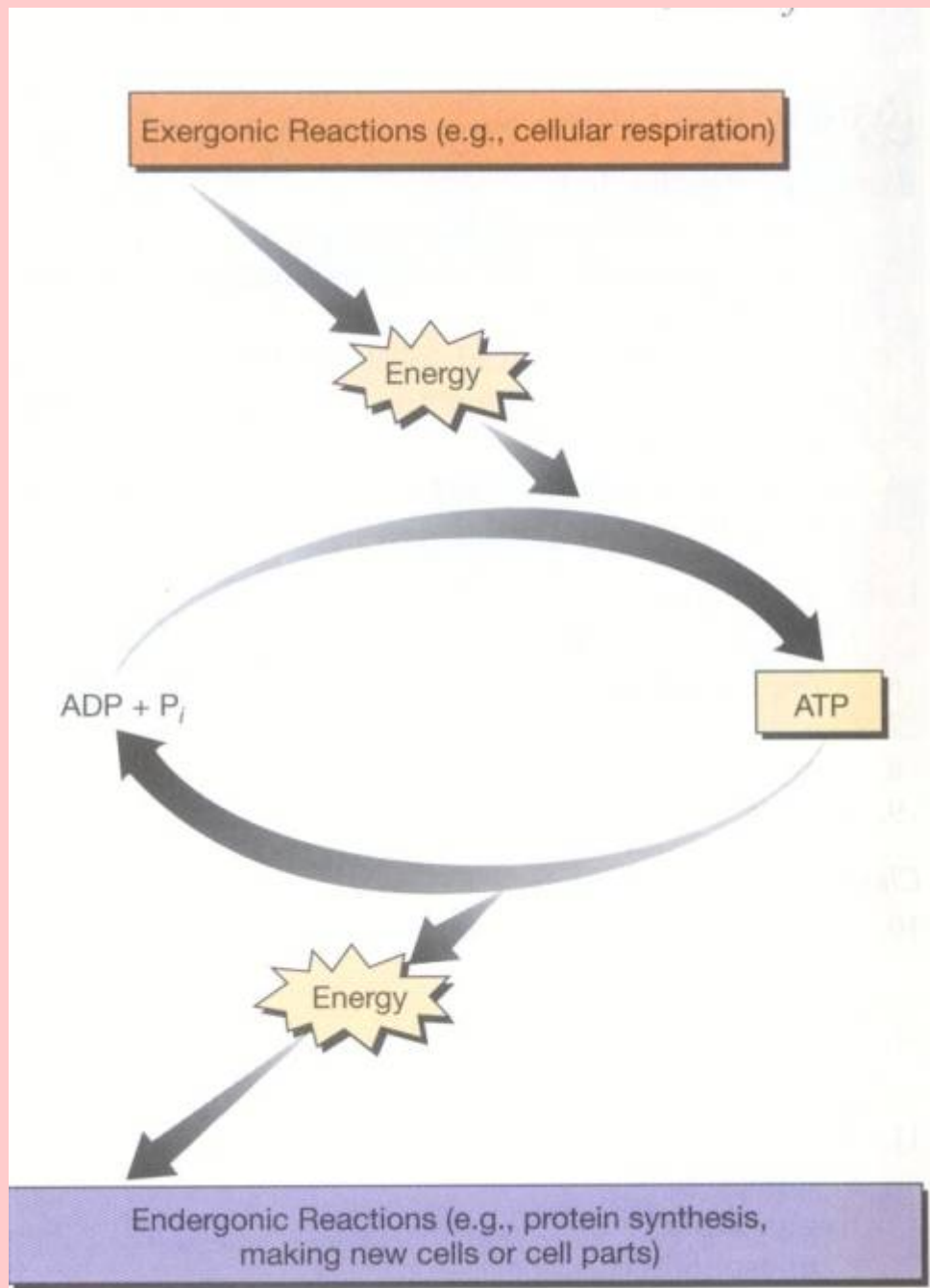
Metabolizma, canlı ortamda yapısal dönüşümlerin ve enerji değişmelerinin tamamı olarak tanımlanabilir.

ADP ile Pi'tan oluşturulan ATP, daha sonra kimyasal enerjisinin bir kısmını

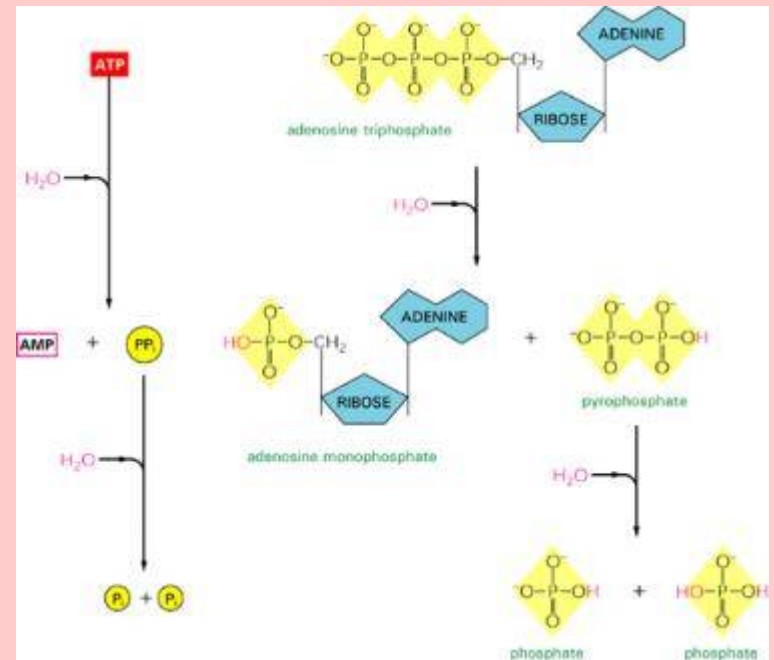
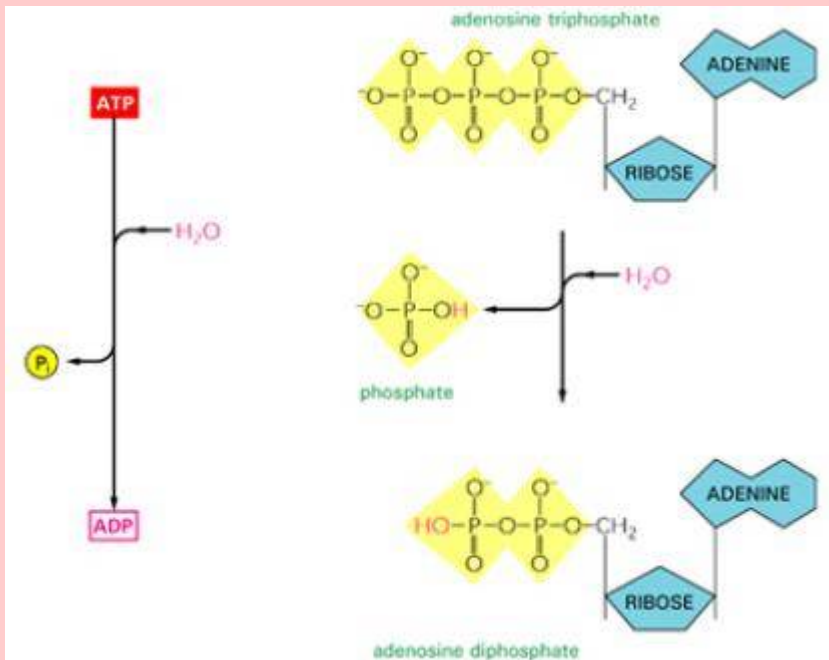
-metabolik ara maddeler ve küçük önmaddelerden makromoleküllerin sentezi,

-konsantrasyon gradientine karşı membranların bir tarafından diğer tarafına maddelerin taşınması,

-mekanik hareket gibi endergonik süreçler için bağışlar

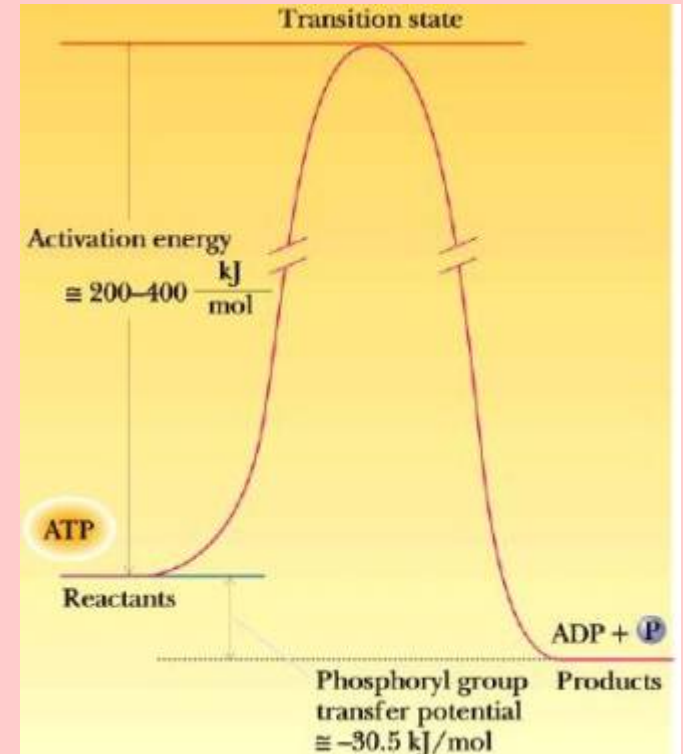
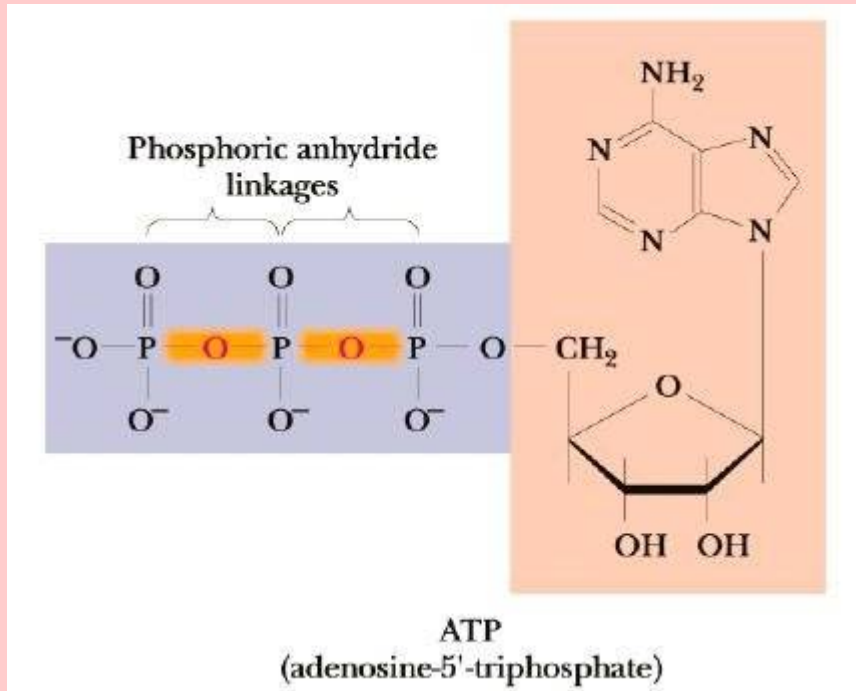


ATP'den enerji bağıışı, genellikle ATP'nin ADP ve Pi'ta veya AMP ile 2Pi'ta dönüşümü ile sonuçlanarak yürüyen reaksiyonda ATP'nin kovalent katılımını gerektirir.

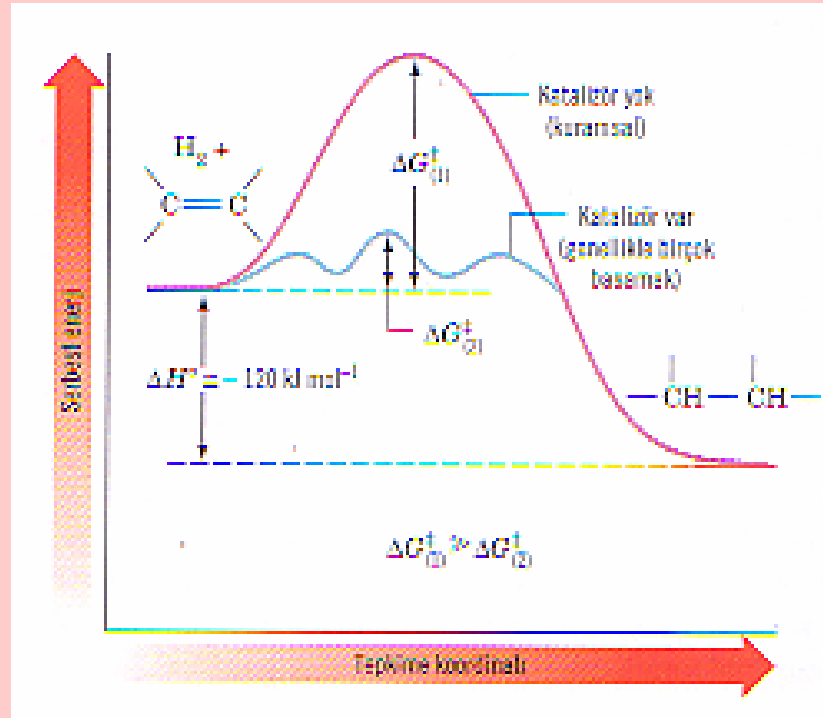


ATP'nin hidrolizi için aktivasyon enerjisi nispeten yüksektir.

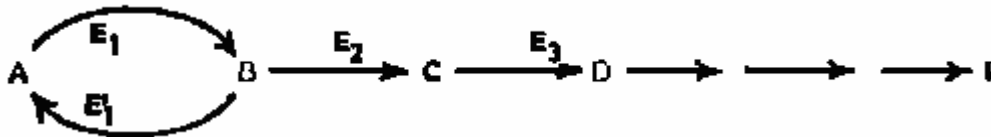
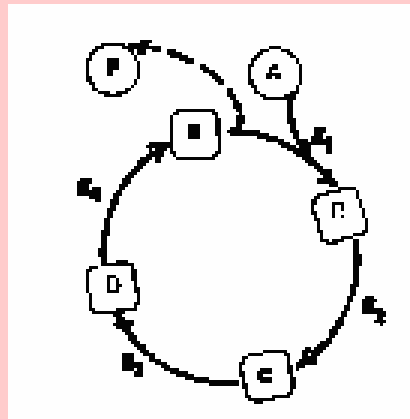
Fosforik asit anhidrit bağlarının hızlı yıkılımı, yalnızca bir enzim tarafından katalizlendiğinde gerçekleşir.



Enzimler, biyokimyasal olayların vücutta yaşam ile uyumlu bir şekilde gerçekleşmesini sağlayan, biyolojik sistemlerin reaksiyon katalizörleridirler; aktivasyon enerjisini düşürmek suretiyle bir reaksiyonun hızını artırırlar.



Metabolik yollarda birçok enzim görev alır ve her bir enzimin bir reaksiyonu katalize etmesiyle metabolik yollar ilerler.



Hücrede metabolik olaylar dinamik bir denge halinde düzenlenmektedir; anabolik ve katabolik olaylar arasında gayet ince olarak ayarlanmış bir denge bulunmaktadır. Bu denge sayesinde hücrenin kimyasal kompozisyonu değişmeden kalmaktadır.

Metabolizmanın düzenlenmesinde genellikle üç farklı mekanizma etkili olmaktadır ki bunlar allosterik etki, enzim konsantrasyonu ve hormonal etkidir. *Beslenme-öncül madde konsantrasyonu, transport, kofaktörün ortamda bulunması, ürüne duyulan ihtiyaç, ürün inhibisyonu ve nöral kontrol, metabolik yolların düzenlenmesinde etkili diğer faktörlerdir.*